



Espectroscopia Raman e Isoterma BET

Alicia Vergara Rubio

2021

Espectroscopia Raman

1921

1923

1928

1930

En 1928 el físico hindú C.V Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de del haz incidente

their undoubted 'humanity.' Although no such anchors are now made at Rosces Point, it is highly probable, if not certain, that such stone anchors were made there, and also at many other parts of the Irish coasts one or two hundred years ago. In all probability the present beach on which the Sligo specimens were found was not in existence even a thousand years ago, so the possibility of the Sligo flakes being debris from primitive stone anchors should be taken into consideration when attempting to fix their cultural age.

These facts are no doubt known to the five signatories of the letter referred to, yet we think it worth while to place on record any evidence which might assist in the elucidation of the cultural age of the artefacts in question.

L. S. PALMER.
J. WILFRID JACKSON.
W. O'B. PIERCE.

College of Technology,
Manchester, Mar. 1.
No. 3048, VOL. 121]

© 1928 Nature Publishing Group

which it is not seen, as well as those on which it is well marked.

R. W. WOOD.
Johns Hopkins University,
Baltimore.

A New Type of Secondary Radiation.

If we assume that the X-ray scattering of the 'unmodified' type observed by Prof. Compton corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the 'modified' scattering of altered wave-length corresponds to their fluctuations from that state, it would follow that we should expect also in the case of ordinary light two types of scattering, one determined by the normal optical properties of the atoms or molecules, and another representing the effect of their fluctuations from their normal state. It accordingly becomes necessary to test whether this is actually the case. The experiments we have made have confirmed this anticipation, and

n 2

502 *NATURE* [MARCH 31, 1928

shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wave-length as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency. The new type of light scattering discovered by us naturally requires very powerful illumination for its observation. In our experiments, a beam of sun-

Atlantic the salmon generally leaves such colonisation to the trout, and itself forms fresh-water colonies only in exceptional circumstances, either in very large lakes with abundance of fishes, or in rivers or lakes with such quantities of parr-food that it is tempted to prolong the parr life. In America, when there are no trout, the salmon form fresh-water colonies more readily.



<https://doi.org/10.1038/121501c0>

Efecto Raman

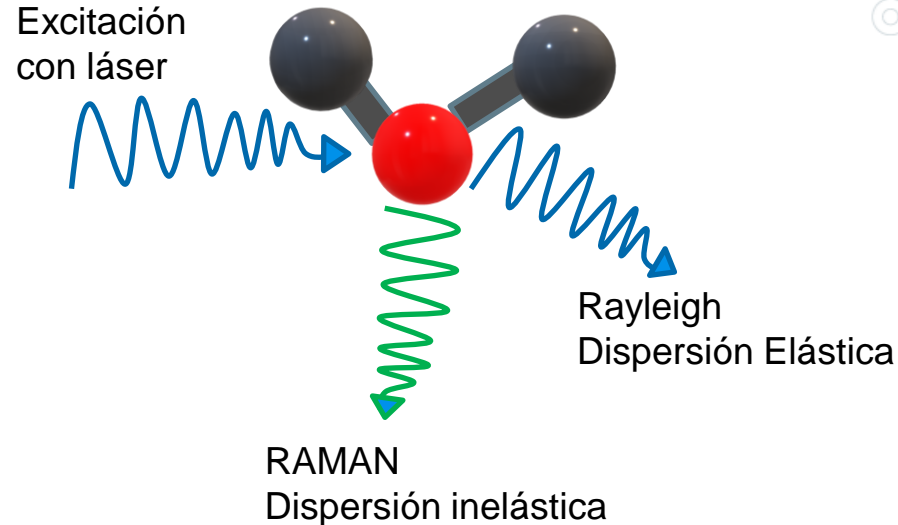
La interacción de la radiación del espectro electromagnético sobre un sistema, puede provocar que la luz se disperse

- **Dispersión Elásticas conocida como Dispersión de Rayleigh**

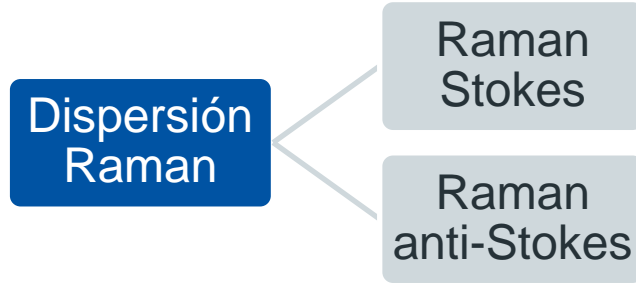
Ocurre cuando el fotón dispersado es igual en frecuencia, longitud de onda y energía del fotón incidente

- **Dispersión Inelástica o RAMAN**

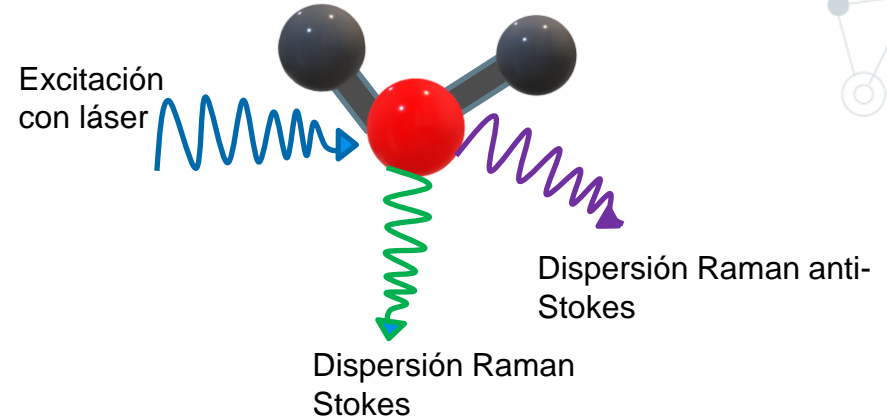
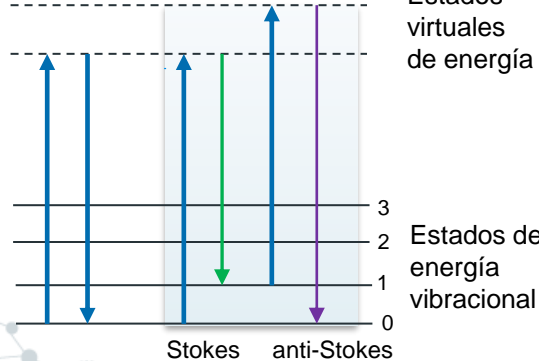
Ocurre cuando el fotón dispersado tiene distinta frecuencia que el fotón incidente



El efecto consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión.



Dispersión Rayleigh **Dispersión Raman**

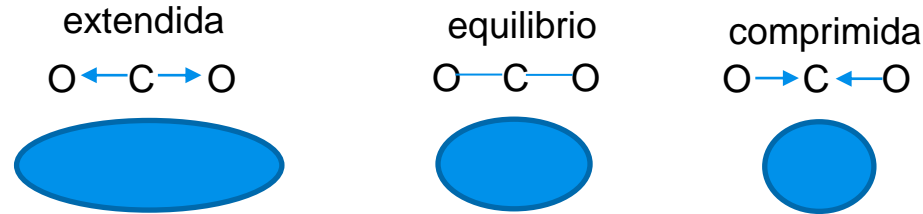


Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman

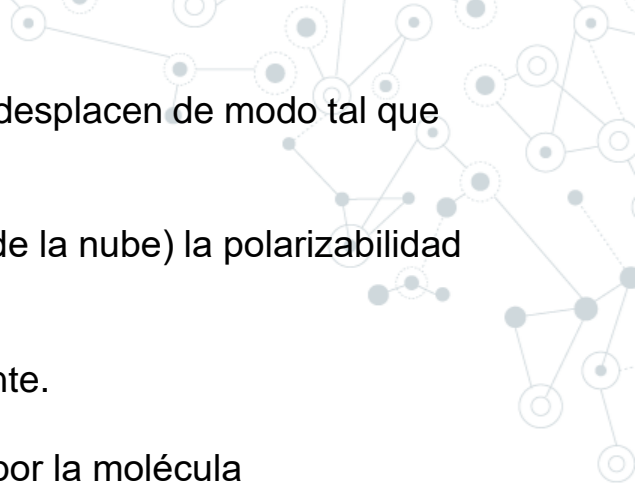
Intensidad de los picos Raman

- Polarizabilidad de la molécula
- Intensidad de la fuente
- Concentración del grupo activo

En la dispersión Raman ocurre una transición de energía adicional. La polarizabilidad de la nube electrónica puede cambiar con la posición relativa de los átomos que forman la unión química.



La polarizabilidad es la tendencia relativa de una distribución de cargas, tal como la nube electrónica de una molécula, a ser distorsionada de su forma normal por un campo eléctrico externo, que puede ser causado por la presencia de un ión cercano o un dipolo.



En otras palabras, un modo vibracional puede hacer que los átomos se desplacen de modo tal que afecten la polarizabilidad de la nube electrónica del enlace químico.

- Si hay movimiento nuclear (lento con respecto al tiempo de distorsión de la nube) la polarizabilidad cambiará
- Al re-emitir el fotón, la energía del mismo será diferente a la del incidente.
- La diferencia de energía será absorbida (caso más común) o liberada por la molécula

Polarizabilidad (α)

- Facilidad de distorsionar la nube electrónica por la variación del campo eléctrico
- Es anisotrópica, es decir, varía según la orientación del enlace
- Para que la vibración sea activa en Raman,

$$d\alpha/dr \neq 0$$

El espectro Raman

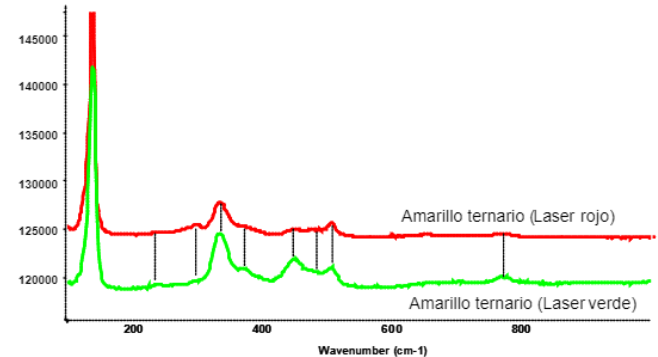
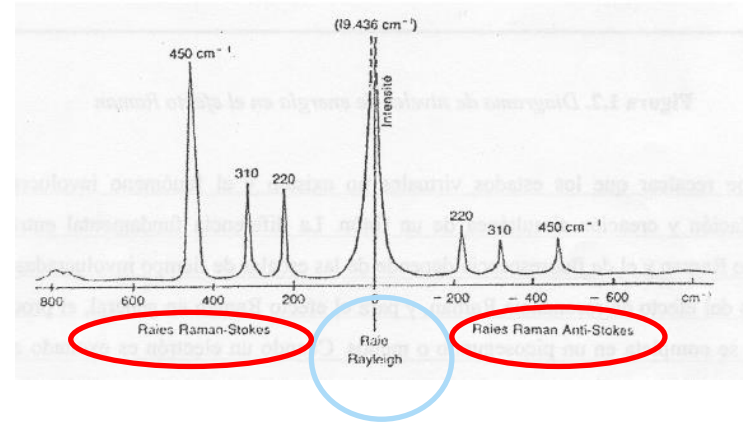
Representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda

$$\nu = \nu / c = 1 / \lambda \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$\nu = \nu - \nu_0 / c \quad (\text{cm}^{-1})$$

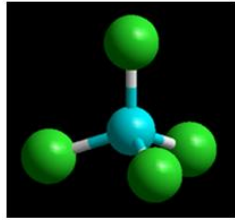
A temperatura ambiente, según la Ley de distribución de energía de Maxwell- Boltzman, el 99% se las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía.

Habitualmente se trabaja midiendo sólo el efecto Stokes

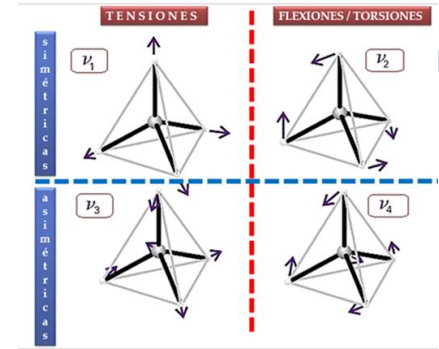
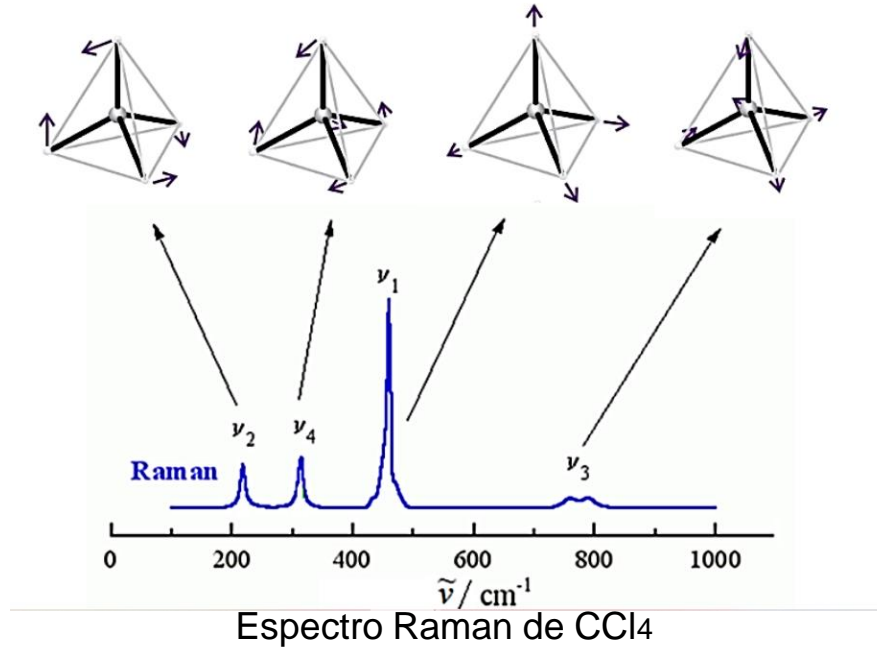


Espectros del amarillo ternario obtenidos con láser rojo y láser verde en los que vemos que las bandas Raman aparecen en las mismas posiciones frecuenciales en ambos casos

CCl₄



● Cl ● C



- Para obtener información molecular, se analizan los niveles de energía vibracionales, los cuales son característicos de los átomos del enlace, su conformación y su entorno.
- Estos niveles tienen frecuencias de resonancia características, las cuales son función de la masa de las moléculas y la fortaleza de sus enlaces.

A decorative network diagram in the top-left corner, consisting of various sized grey circles (nodes) connected by thin grey lines (edges). Some nodes are solid grey, while others are hollow with a dashed border. The network is dense and irregular, extending from the top-left towards the center.

Instrumentación

A decorative network diagram in the bottom-right corner, similar to the one in the top-left. It features a cluster of grey nodes connected by lines, with some nodes being solid and others hollow with dashed borders. The network is less dense than the one in the top-left, extending from the bottom-right towards the center.

Equipos Raman



software específico
y una base de
datos

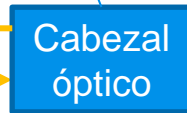
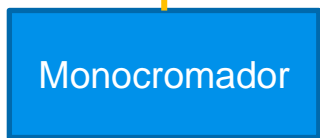


Conjunto de
lentes y filtros

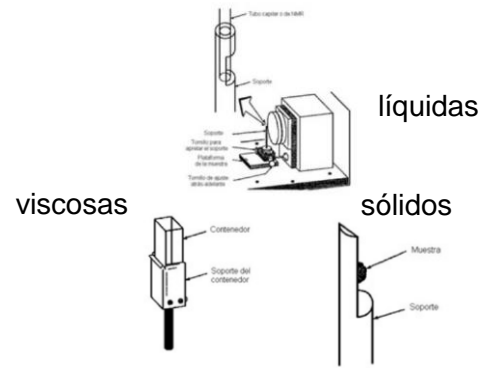
Detecta y digitaliza



Encargado de
separar
espacialmente las
diferentes
longitudes de onda
del haz de luz
recolectado por el
cabezal



Láser de He-Ne, cuya longitud de onda es $\lambda=632.8$ nm.
Láser de Ar, cuya longitud de onda es $\lambda=514.4$ nm.
Láser semiconductor IR, cuya longitud de onda es $\lambda=785$ nm.



Microscopio Raman



<https://www.youtube.com/watch?v=A5tUUDgHXns>

Raman Portátiles



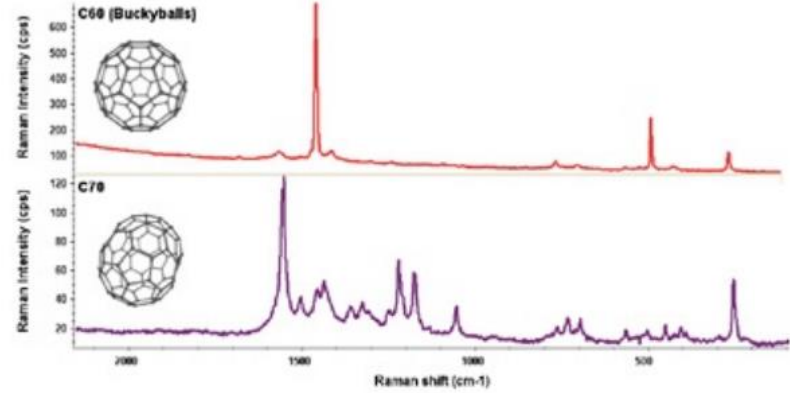
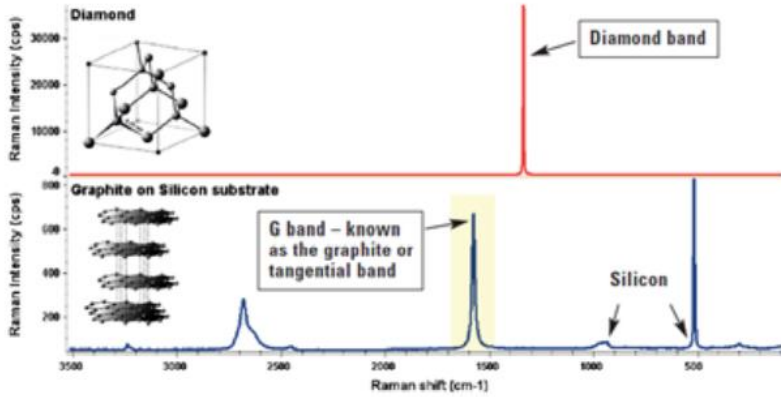
Analizador Raman portátil TruScan™ RM

A decorative network diagram in the top-left corner, consisting of various sized circles (nodes) connected by thin lines (edges). Some nodes are solid grey, while others are hollow with a dashed border. The network is dense and irregular, extending from the top-left towards the center.

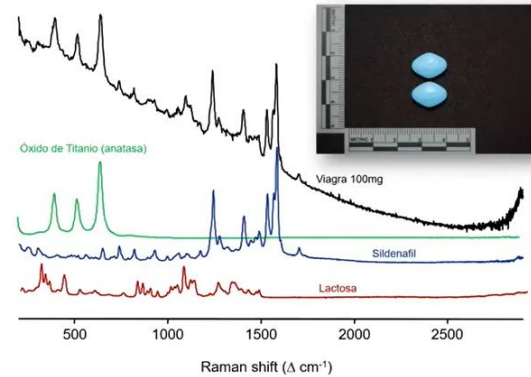
Aplicaciones

A decorative network diagram in the bottom-right corner, similar to the one in the top-left. It features a cluster of nodes connected by lines, with a mix of solid and dashed circles. The network is less dense than the one in the top-left, extending from the bottom-right towards the center.

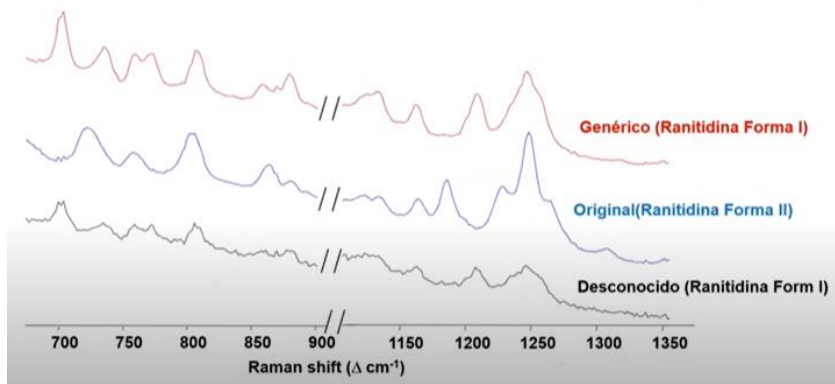
Alótropos de carbono



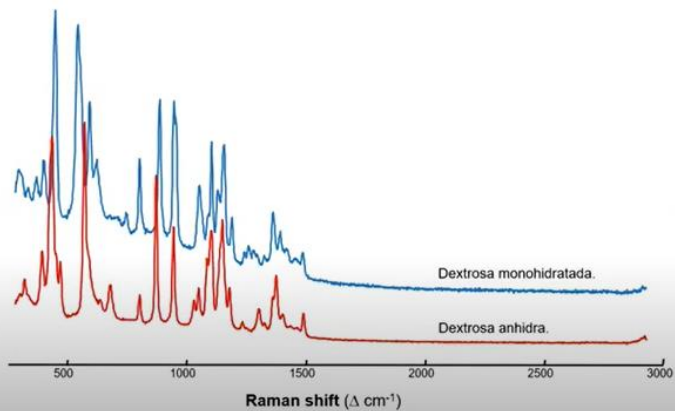
Medicamentos falsificados



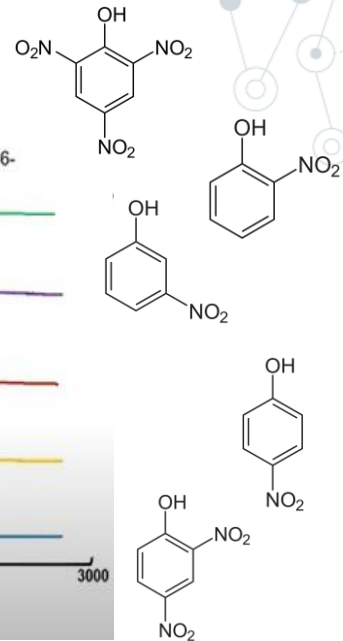
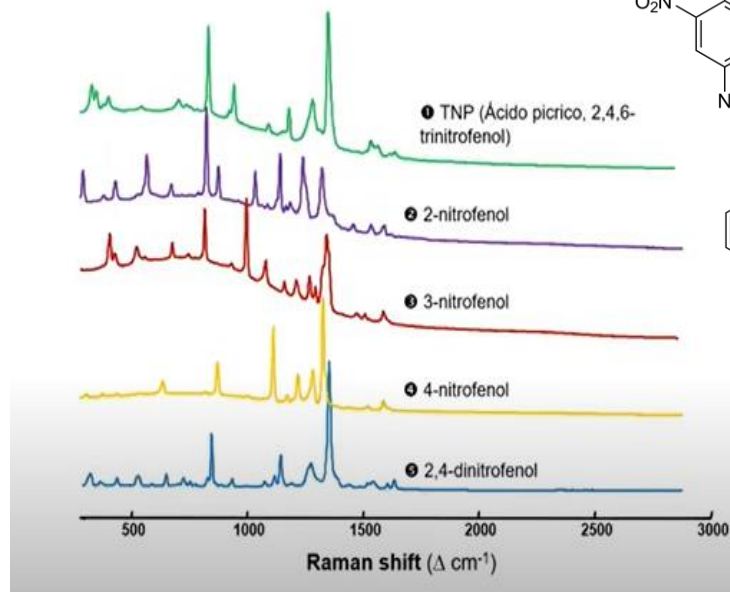
Formas cristalinas



Hidratos



Grupos funcionales



Ventajas de la dispersión Raman

- Raman es no-destrutivo y sencillo:
 - ✓ Las muestras requieren poca preparación
 - ✓ No se requiere contacto con la muestra
 - ✓ Estudios de alta temperatura
 - ✓ El vidrio es un excelente contenedor o ventana para medidas in-situ
 - ✓ La microscopia Raman se usa para la identificación de pequeños contaminantes (1 μm – un orden de magnitud más pequeño que FTIR)

Desventaja: La FLUORESCENCIA “ensucia” la señal RAMAN

- ✓ Aumenta el fondo, dificultando la medición
- ✓ Puede “cegar” al detector
- ✓ Aumenta los tiempos de medición, a veces puede impedir ver la señal Raman
- ✓ En general se observa en materiales fuertemente coloreados (azul, verde), algunos productos naturales (proteínas ...) y vidrios de baja calidad
- ✓ La Fluorescencia ha sido por años una de las principales barreras para la difusión de la espectrometría Raman. Actualmente el problema es mucho menor debido a:
El uso de nuevas fuentes láser de mayor longitud de onda y Software “inteligente”

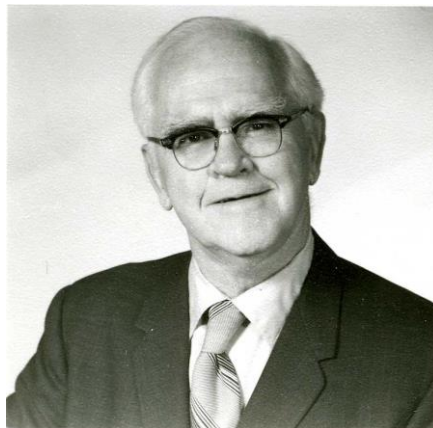


ISOTERMA DE BET

Una alternativa ya mencionada por Langmuir en 1918 fue concretada en 1938 por Brunauer, Emmett y Teller (BET)



Químico húngaro
Stephen Brunauer
(1903-1986)



El ingeniero químico
estadounidense
Paul H. Emmett
(1900 - 1985)



El físico teórico de
origen húngaro
Edward Teller
(1908 - 2003)

Adsorción

Es definida como el enriquecimiento de uno o más componentes en las proximidades de una interfaz.

La adsorción se produce por las interacciones entre el sólido y las moléculas en la fase fluida. Este fenómeno ocurre siempre que una superficie sólida se expone a un gas o líquido y depende de la extensión del área interfacial.

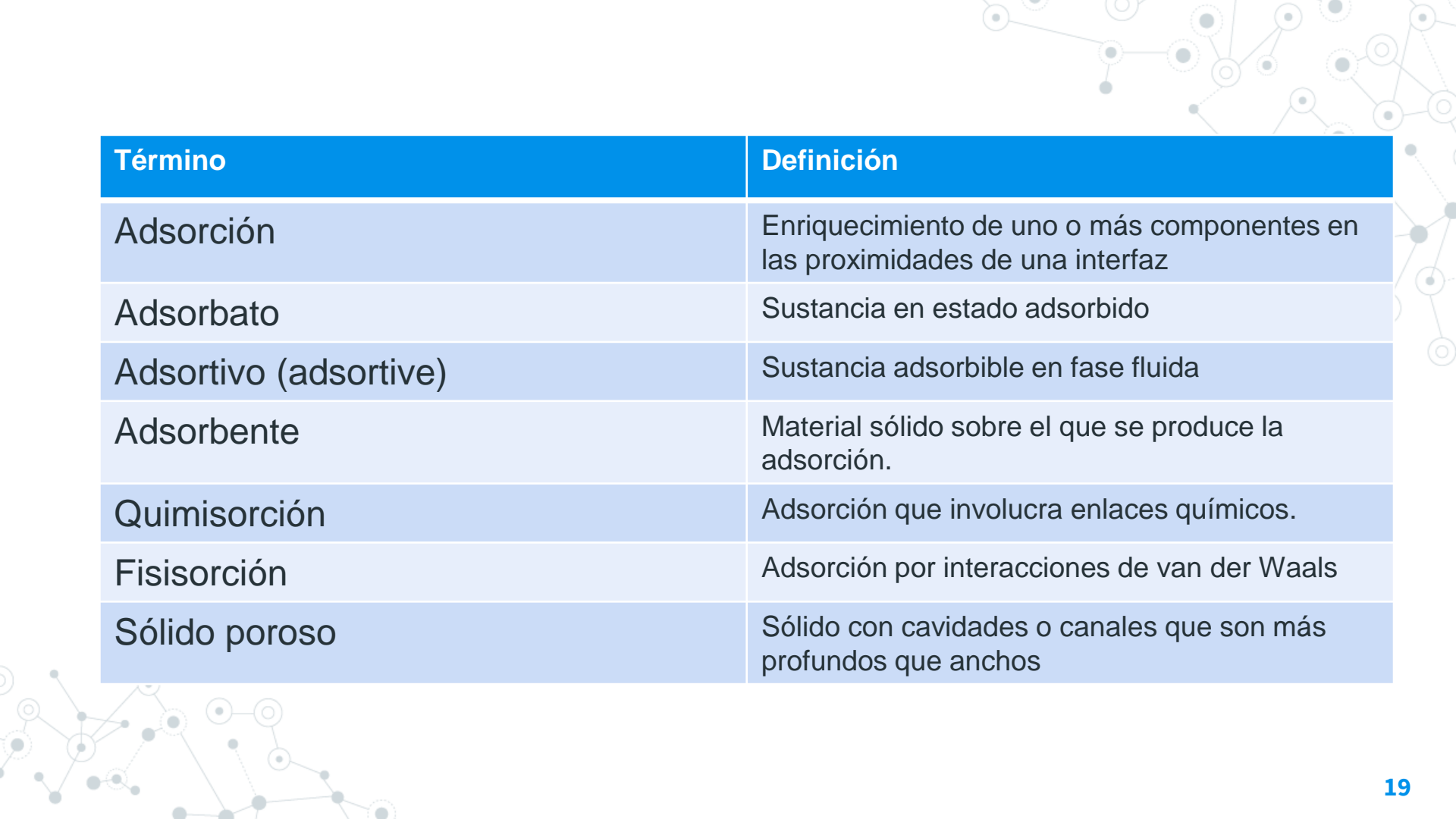
Por esta razón, todos los adsorbentes se caracterizan por :

- áreas superficiales específicas grandes ($>100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- Son muy porosos o están compuestos de partículas muy finas.
- Se utilizan a gran escala como desecantes, catalizadores, en la separación o almacenamiento de gases, la depuración de líquidos, en la administración controlada de medicamentos, en el control de la contaminación o protección respiratoria.

El fenómeno de adsorción puede ocurrir en dos etapas:

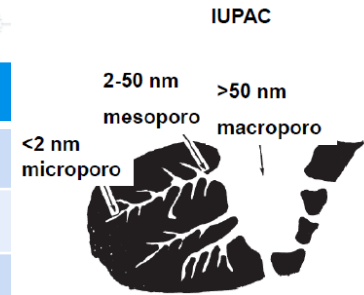
- 1) Adsorción en la superficie (proceso rápido)
- 2) Absorción hacia el interior del sólido (proceso lento)

Mc Bain propuso el termino **SORCIÓN** para abarcar ambos fenómenos. En los últimos años se ha establecido utilizar “Sorción” cuando no es posible hacer una distinción clara entre estas dos etapas de *captación (uptake)*.

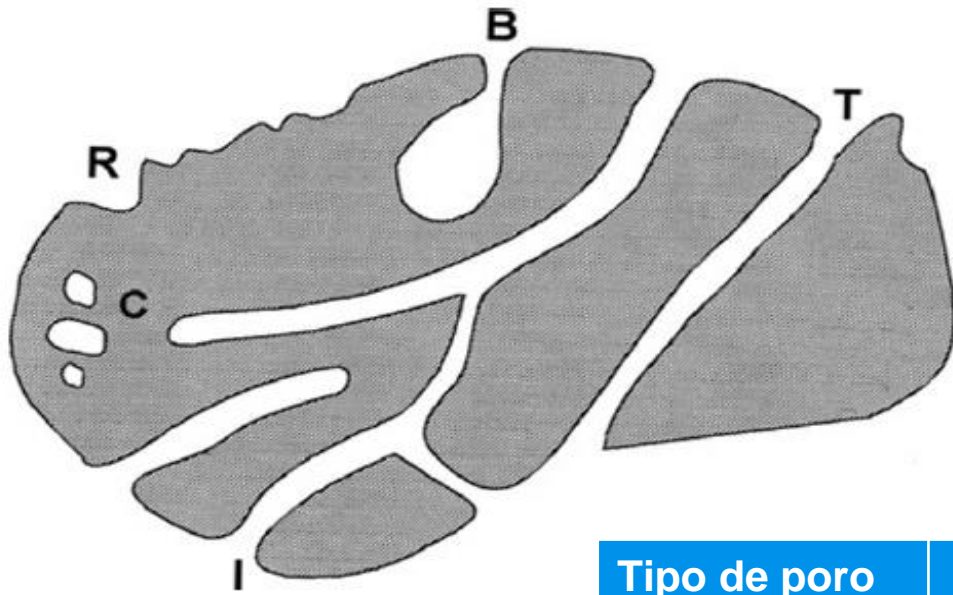


Término	Definición
Adsorción	Enriquecimiento de uno o más componentes en las proximidades de una interfaz
Adsorbato	Sustancia en estado adsorbido
Adsorativo (adsortive)	Sustancia adsorbible en fase fluida
Adsorbente	Material sólido sobre el que se produce la adsorción.
Quimisorción	Adsorción que involucra enlaces químicos.
Fisorción	Adsorción por interacciones de van der Waals
Sólido poroso	Sólido con cavidades o canales que son más profundos que anchos

Microporo ^a	Poro de ancho interno < 2 nm
Mesoporo ^a	Poro de ancho interno entre 2 y 50 nm
Macroporo ^a	Poro de ancho interno > 50 nm
Nanoporos	Poro de ancho interno inferior a 100 nm
Tamaño de poro	Ancho de poro (diámetro de poro cilíndrico o distancia entre paredes opuestas de una hendidura)
Volumen de poros	Volumen de poros determinado por el método establecido
Porosidad	Relación entre el volumen total de poros y el volumen aparente de partículas o polvo
Área superficial	Extensión de la superficie evaluada por un método dado (experimental o teórico) en condiciones establecidas



^a según clasificación de IUPAC



Tipo de poro	
C (cerrado)	Cavidad o canal con acceso a la superficie
B (Ciego)	Poro con una sola conexión a la superficie.
I (interconectado)	Poro que se comunica con otros poros.
T (transversal)	Van de un lado a otro

Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad adsorbida (adsorbato) por unidad de masa de sólido (adsorbente) a la presión de equilibrio (o presión relativa), a una temperatura conocida.

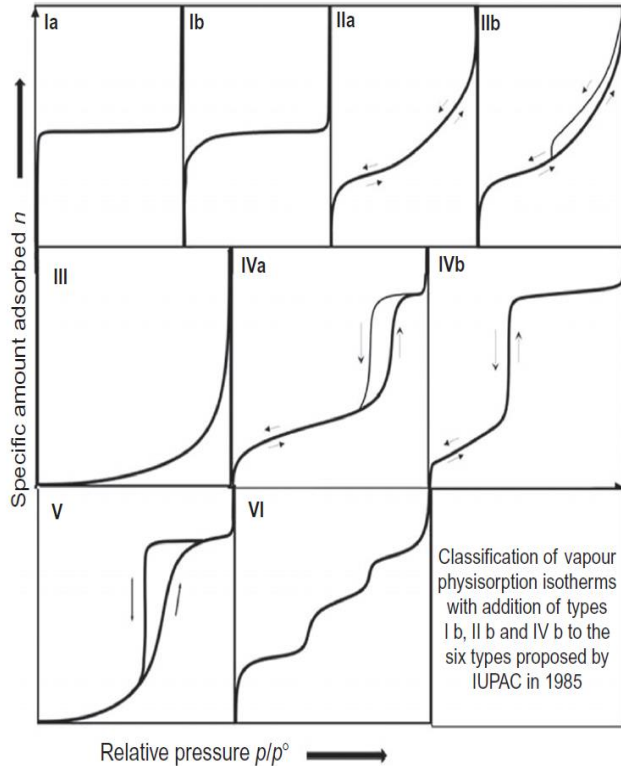
La cantidad de gas adsorbido (n^a) por masa de sólido (m^s) depende de la presión de equilibrio (p), de la temperatura (T) y de la naturaleza del Sistema solido-gas:

$$n^a / m^s = f(p/p^\circ) T$$

Las isotermas de adsorción experimentales registradas en la literatura tienen varias formas características. Estas formas son importantes ya que proporcionan información preliminar útil sobre la **estructura de poros del adsorbente**, incluso antes de que se hayan realizado cálculos precisos.

Isotermas de fisorción de gases.

En la fisorción están involucradas interacciones de tipo van der Waals interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. Es un fenómeno general con un grado de especificidad relativamente bajo.

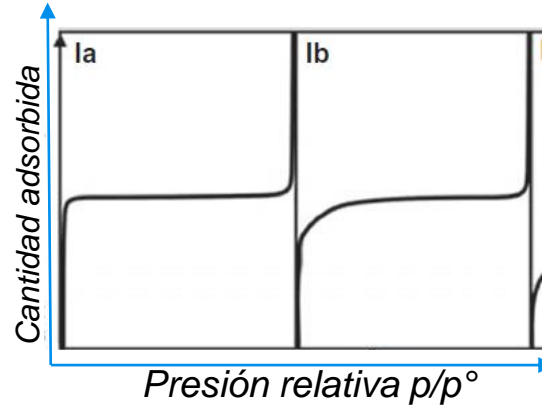


La mayoría de isotermas de adsorción se pueden clasificar en nueve grupos en una clasificación ampliada de la IUPAC.

Los cinco Tipos de isotermas I, II, III, IV y V eran similares a los propuestos originalmente por Brunauer, Deming, Deming y Teller que generalmente se conoce como BDDT o Clasificación de Brunauer (1945).

Tipo I

Las isothermas de **Tipo Ia y Tipo Ib** son reversibles y cóncavas a la presión relativa (p/p°). Este tipo de isothermas se elevan abruptamente a presiones relativas bajas y alcanzan una meseta: la cantidad adsorbido por la unidad de masa de sólido, n^a / m^s se acerca a un valor límite a medida que (p/p°) tiende a 1.



Los adsorbentes que registran este tipo de isoterma se caracterizan por:

- ✓ Tamaño de poro en orden de microporos.
- ✓ El rango de tamaño de poro es limitado debido al estrecho rango de presión relativa necesaria para alcanzar la meseta.
- ✓ El área superficial externa es muy pequeña debido a que presenta una meseta casi horizontal.

El tipo **Ia** corresponde al llenado de microporos estrechos.

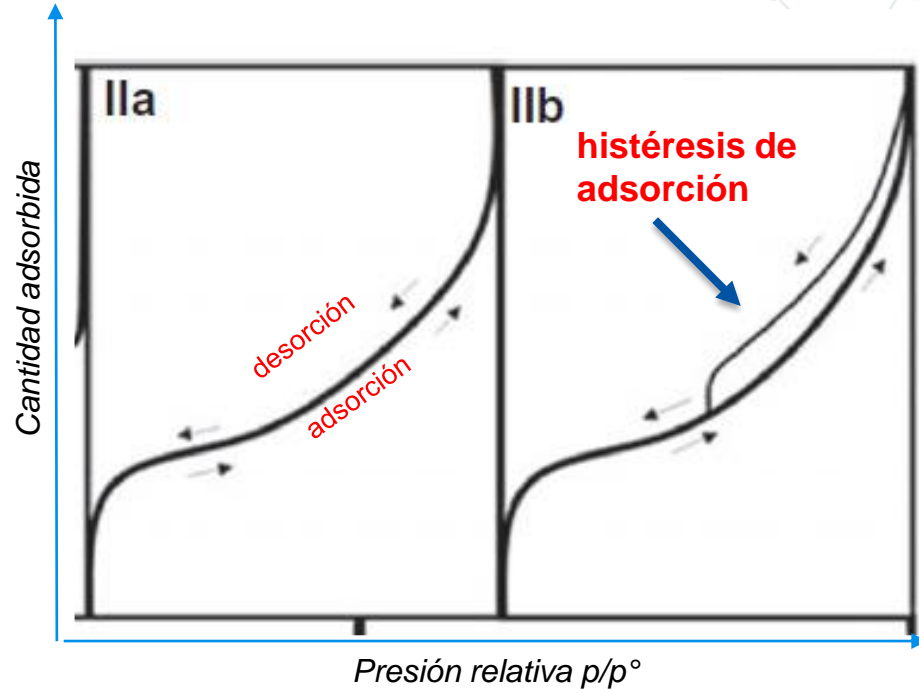
El tipo **Ib** indica la presencia de microporos más anchos.

Tipo II

- La isoterma de tipo II es cóncava al eje p/p° , luego casi lineal y finalmente convexa al eje p/p° .

Esta isoterma es característica de un adsorbente no poroso o macroporoso. Varios tipos de polvos o agregados (por ejemplo, arcillas, pigmentos, cementos) dan isothermas de Tipo II.

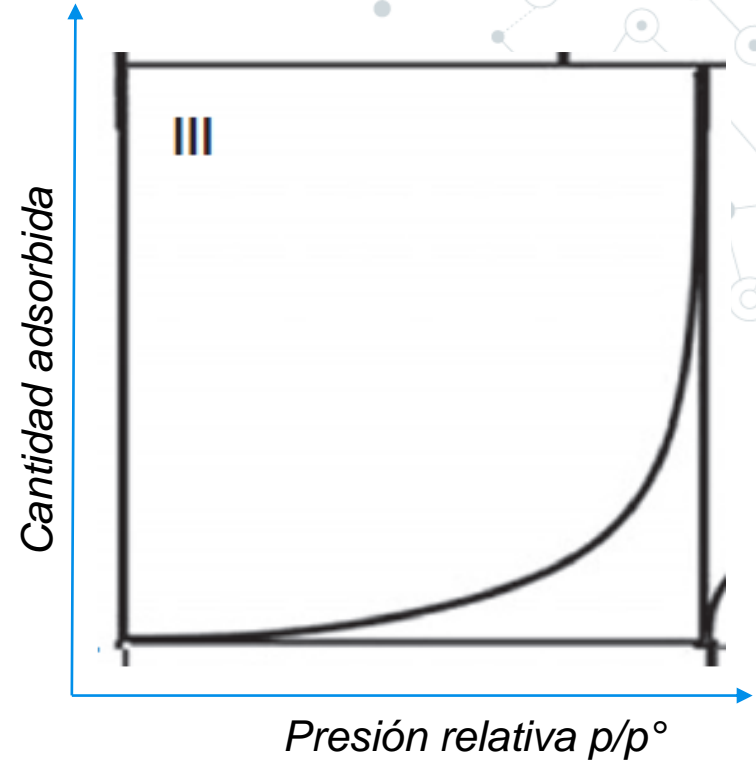
- Las isothermas del Tipo II (a) se observa la reversibilidad completa de la adsorción-desorción (ausencia de histéresis de adsorción).
- En las isothermas Tipo IIb, el estrecho loop de histéresis es el resultado de la condensación capilar entre partículas.



La histéresis de adsorción surge cuando la cantidad adsorbida no se lleva al mismo nivel que la adsorción y desorción a una presión de "equilibrio" dada.

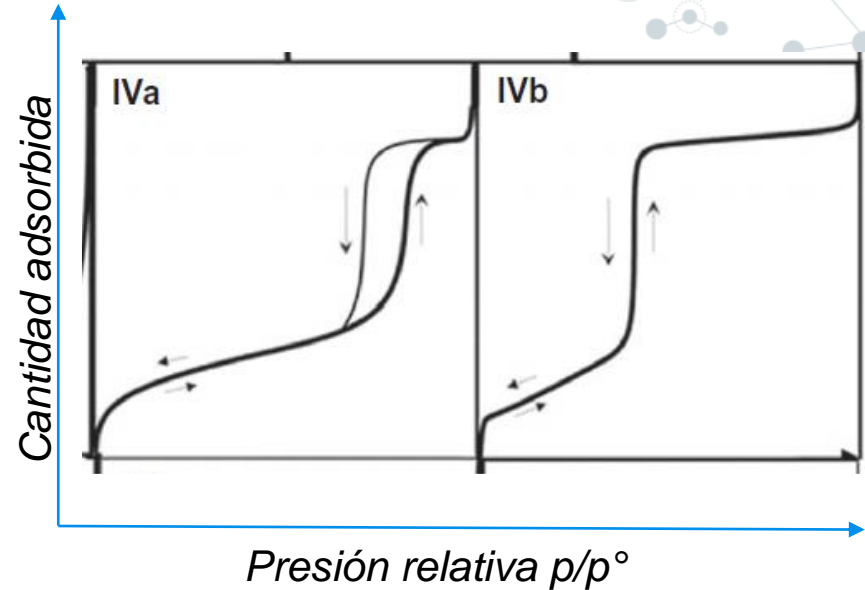
Tipo III

- Esta isoterma es convexa al eje p/p° en todo el rango.
- Esta forma es indicativa de interacciones adsorbente-adsorbato débiles en un adsorbente no poroso o macroporoso.
- Este tipo de isotermas no son comunes.



Tipo IV

- Las isothermas Tipo IV (a) y IV (b), son similares a las del tipo II en la región inicial y se nivelan a presiones relativas elevadas con una meseta de saturación característica
- Se obtienen con adsorbentes mesoporosos.
- Las isothermas de tipo IVa, que son mucho más comunes que el tipo IVb, presentan bucles de histéresis.
- El bucle de histéresis está asociado con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar.



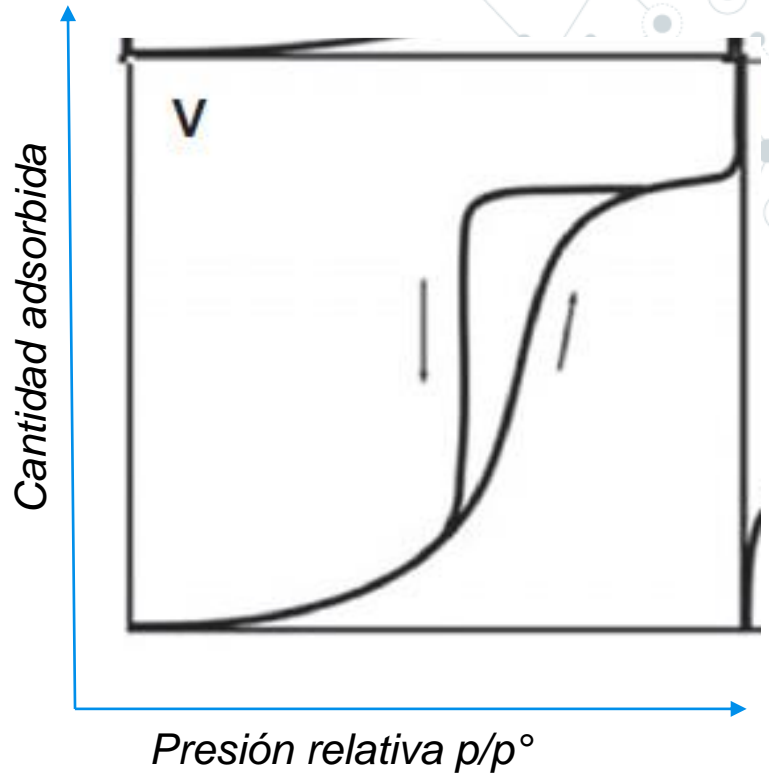
Tipo V

La isoterma de tipo V es inicialmente convexa al eje p/p° y también se nivela en presiones relativas. Como en el caso de la isoterma Tipo III, esto es indicativo de interacciones débiles adsorbente-adsorbato.

Este tipo de isoterma es típica de sólidos microporoso o mesoporoso.

Generalmente exhiben un bucle de histéresis que está asociado con el llenado y vaciado de los poros.

Estas isotermas son relativamente raras.



Tipo VI

- La isoterma de tipo VI, o isoterma escalonada, también es relativamente rara y está asociada con adsorción capa a capa sobre una superficie muy uniforme como el carbono grafitizado.
- La nitidez de los pasos depende del sistema y la temperatura.

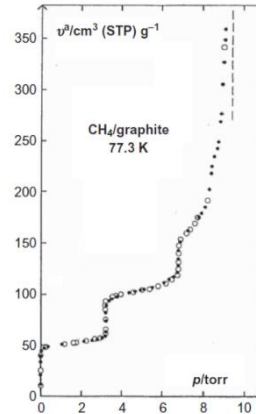
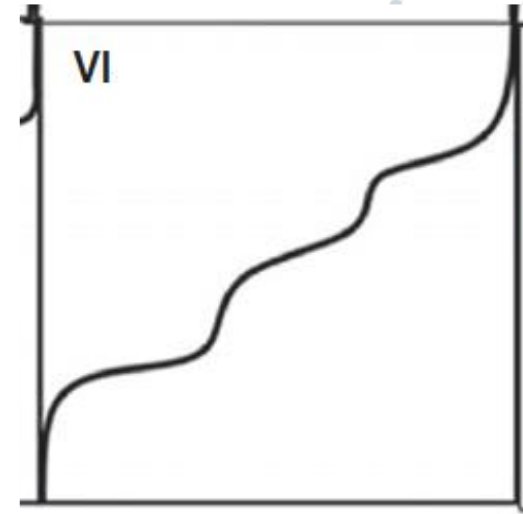


Figure 10.9 Stepwise isotherm of CH₄ on graphite foam (open circles) and exfoliated graphite (solid circles) at 77.3 K.
Courtesy Bienfait et al. (1990).

Cantidad adsorbida



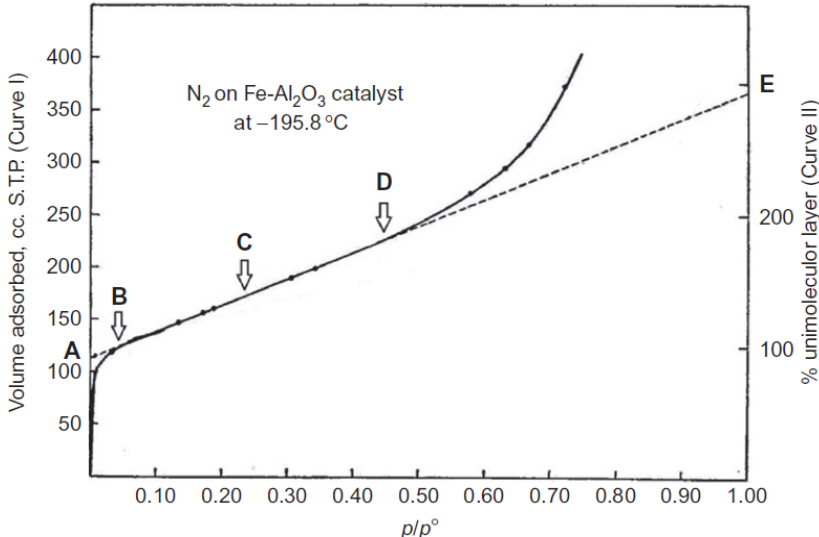
Presión relativa p/p°

Adsorción en multicapas

Teoría de Brunauer–Emmett–Teller (BET)

Luego de la teoría de Langmuir se hizo evidente que la fisorción de un vapor no esta restringida a una monocapa si la presión relativa, p / p° , se incrementa por encima de un cierto nivel.

Emmett y Brunauer llegaron a la conclusión empírica de que al comienzo de la sección media de una isoterma de Tipo II (punto B) era el punto más probable que corresponde con la completación de una monocapa.



El modelo se fundamente en los siguientes supuestos:

- i. La adsorción tiene lugar en una serie de sitios fijos.
 - ii. Los sitios son energéticamente idénticos
 - iii. No se tienen en cuenta las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (adsorbato-adsorbato).
- Supone la formación de un número infinito de capas de adsorción, en la que una capa funciona como sitios de adsorción para moléculas en la siguiente capa.



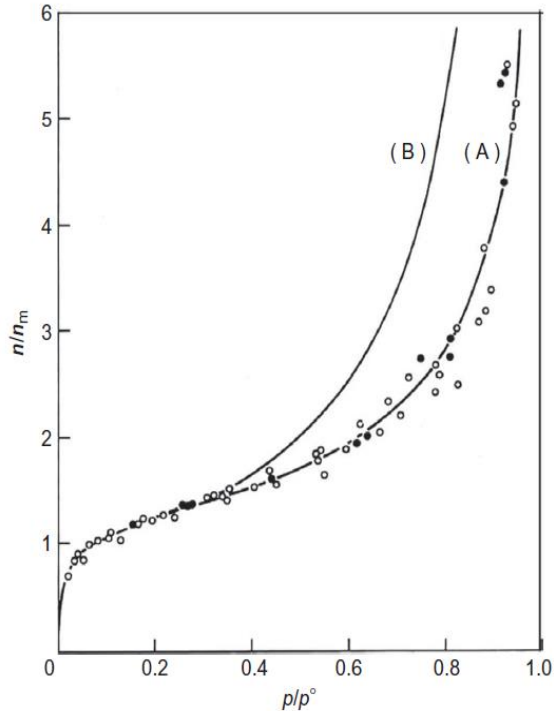


Figure 5.4 Curve (A): adsorption isotherms of nitrogen at 77 K on non-porous silicas (a (BET) from 2.6 to 11.5 m² g⁻¹) and aluminas (a (BET) from 58 to 153 m² g⁻¹). Curve (B): adsorption isotherm calculated from Equation (5.32), with C values of 100–200. From Gregg and Sing (1982).

Ecuación BET

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C(p/p^0)}{(1 - p/p^0)(1 - p/p^0 + C(p/p^0))}$$

- **C** es constante, relacionada con la energía de adsorción.
- n_m es la capacidad de la monocapa
- n es la cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio p/p^0

Cuando se grafica n/n_m versus p/p^0 para un valor de C , se obtiene una isoterma semejante a una Tipo II.

Ecuación BET lineal

$$\frac{p}{n(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p^0}$$

Método BET para evaluar el área superficial

1. Construir la gráfica BET y de ella derivar el valor de la capacidad de la monocapa, n_m .
2. Calcular del área de superficie específica, $a(BET)$, a partir de n_m , para esto es necesario conocer el área promedio, σ , ocupada por cada molécula en la monocapa completa (es decir, el área transversal molecular).

$$\frac{p/p^\circ}{n(1 - p/p^\circ)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

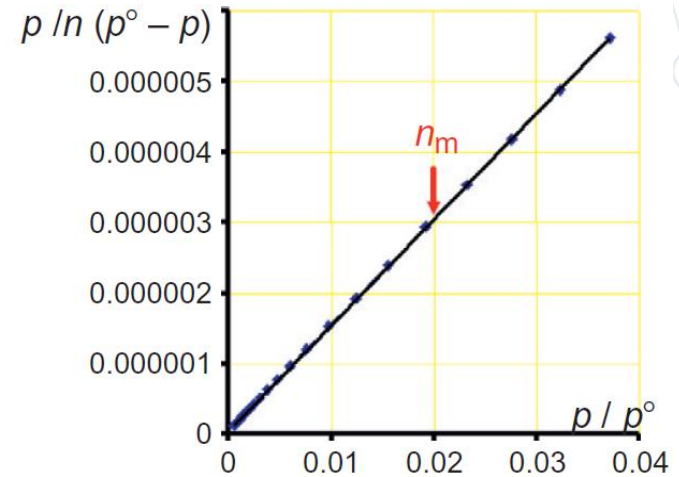
- $n_m (= n^a/m^s)$ es la capacidad de la monocapa
- $n (= n^a/m^s)$ es la cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio p/p°

Al graficar $\left(\frac{p}{p^\circ} \right) / \left[n(1 - \frac{p}{p^\circ}) \right]$ versus $\frac{p}{p^\circ}$,

se obtiene una recta con pendiente $m = C^{-1}/n_m C$

Intercepto $b = 1/n_m C$

resolviendo para n_m y C $n_m = 1/m + b$
 $C = (m + b) + 1$



Método BET para evaluar el área superficial

Las isothermas de tipo II son lineales en un rango limitado de p/p° .

Por ejemplo, en adsorbentes de gel de sílice, los gráficos BET para N_2 a 77 K son lineales en el rango aproximado de $p/p^\circ = 0.05-0.35$ con n_m ubicado en $p/p^\circ \approx 0,1$.

El consenso general es que la desviación de la linealidad empieza a observarse a valores $p/p^\circ \approx 0,25$.

Un análisis confiable de la gráfica BET requiere un cierto número de experimentos, al menos 10 puntos son necesarios en el rango de p/p° 0,01 - 0,30. Sin embargo, ubicar el rango donde se cumple la linealidad va a depender de las condiciones experimentales.

Se han planteado los siguientes criterios basados en las normas ISO 9277:2010, E, 2010; ASTM C1274-12, 2012:

- El parametro C debe ser positiva. Si el valor del intercepto $b < 0$ puede indicar que el rango de trabajo esta fuera de la linealidad.
- El rango de aplicación de la ecuación BET debe estar limitado a un rango de presión donde el termino $n(p^\circ - p)$ o alternativamente $n(1 - p/p^\circ)$ se incrementa continuamente con p/p° .
- La presión correspondiente a n_m debe estar en el rango de trabajo seleccionado.

El área específica BET $a(\text{BET})$, se obtiene a partir de la capacidad de la monocapa n_m aplicando la ecuación:

$$a(\text{BET}) = n_m \cdot L \cdot \sigma$$

Donde L es el número de Avogadro y σ es el área promedio ocupada por cada molécula en la monocapa.

Para el caso de la adsorción de nitrógeno a 77 K, el valor de $\sigma(\text{N}_2)$ se toma por convención como 0,162 nm².

Usando este valor para $\sigma(\text{N}_2)$ se obtiene:

$$\frac{a(\text{BET})}{\text{m}^2 \text{g}^{-1}} = 0.097 \frac{n_m}{\mu\text{mol g}^{-1}}$$

y utilizando condiciones estándar de P y T

$$\frac{a(\text{BET})}{\text{m}^2 \text{g}^{-1}} = 4.35 \frac{v_m^\sigma(\text{STP})}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}$$

Además de este método existen otros que igualmente depende de la determinación de la monocapa como el método t

Volume de mesoporo

La cantidad adsorbida n_{sat} , en la meseta es una medida de la capacidad de adsorción total, y para obtener V_p , se supone que el adsorbato tiene el volumen molar normal, V'_m del líquido a la temperatura operativa

Tamaño medio de poro

La relación entre el volumen de poro y el área de superficial, v_p / a , se utiliza para caracterizar de manera sencilla el tamaño de los poros. Dado que estos pueden tener múltiples formas geométricas, se utiliza el ancho medio de poro (w_p) como indicador del tamaño:

$$\bar{w}_p = 2v_p/a$$

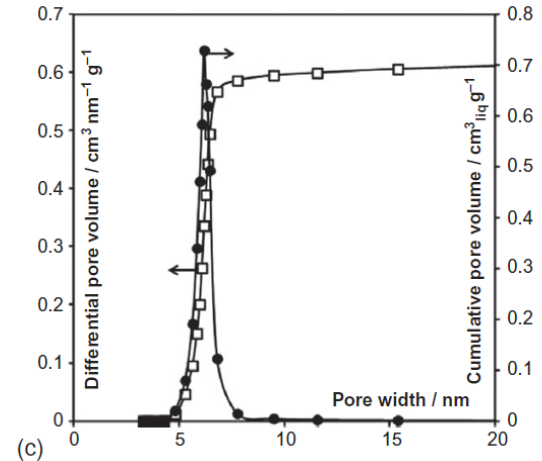
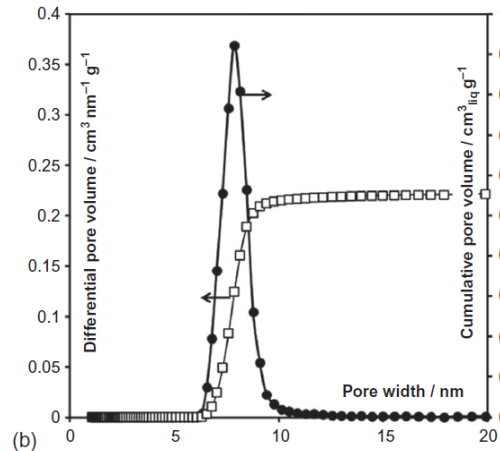
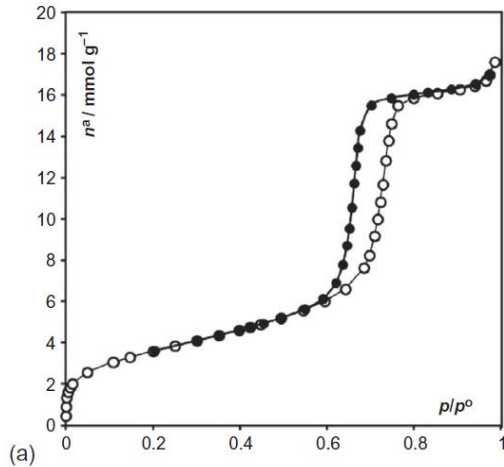
Los valores de w_p y a se pueden obtener a partir del método BET para isothermas del tipo II y IV.

Distribución de tamaño de poro

La relación entre el volumen de los poros y las dimensiones de los poros se presenta gráficamente, ya sea en forma de un gráfico acumulativo del volumen de poros frente al tamaño promedio de poros, v_p versus W_p .

También es útil presentar una distribución (o curva de frecuencia), $d v_p / d r_p$ versus W_p .

Entre los métodos mas comunes para estimar la distribución de tamaño de poros se encuentran: Barrett, Joyner y Halenda (BJH), teoría del funcional de densidad (DFT)



Comparación de la distribución de tamaño de poro para la adsorción de N_2 sobre sílica mesoporosa.
(a) Isotherma, (b) método DFT y (c) método BJH

Microporosidad

- La geometría y llenado de los poros en un material microporoso es diferente de un material mesoporoso, por esta razón, además de los métodos antes mencionados, se aplican los métodos de **Dubinin–Radushkevich–Stoeckli (DR)** y de **Horvath–Kawazoe (HK)** para determinar el tamaño de poro.

- Por otra parte, la presión de saturación que se obtiene en el llenado de microporosos es muy baja ($p/p^\circ < 10^{-6}$) cuando se utiliza N_2 como adsorbtivo. Mientras que para el argón a 87 K, el llenado de los microporos se alcanza a presiones relativas más altas que para el N_2 . Este gas se recomienda en el estudio de microporosidad.

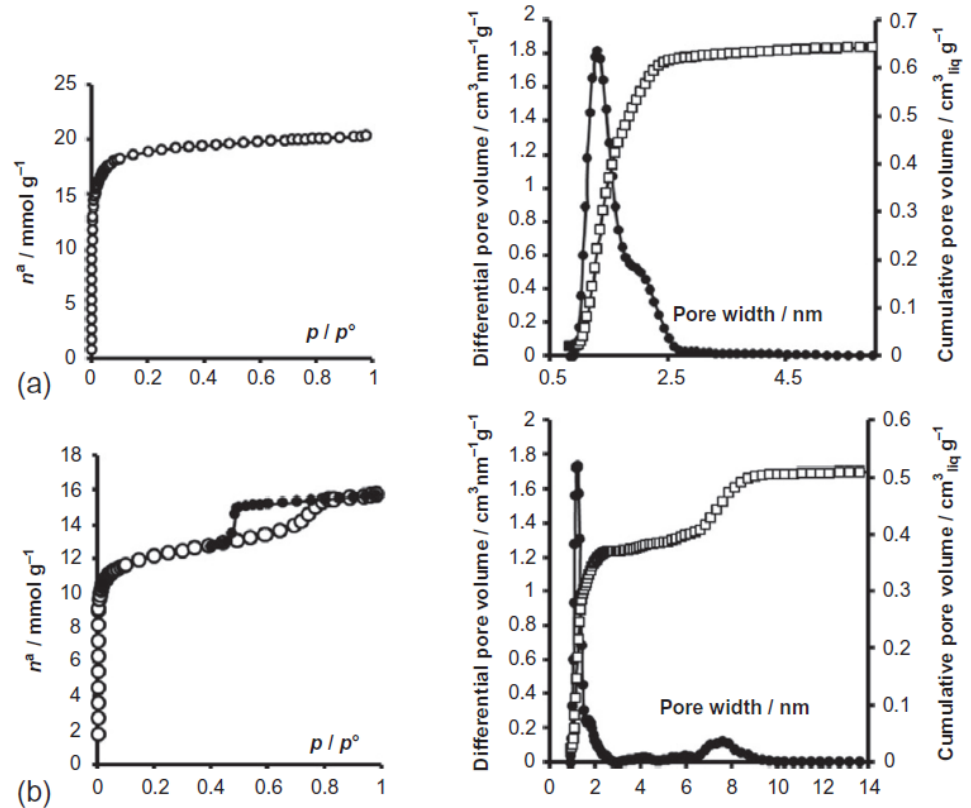


Figure 9.5 N_2 adsorption isotherms at 77 K (left) and corresponding pore size distributions (right) obtained by QSDFT on two carbon cloths: only microporous (a) or both microporous and mesoporous (b).



Instrumentación

The background features a dynamic, abstract composition of light streaks in shades of blue, purple, and orange, radiating from a central point. A network diagram with nodes and connecting lines is overlaid on the top and bottom right corners. A solid yellow vertical bar is positioned on the right side of the image.

CLEAN ENERGY INSTITUTE

UNIVERSITY *of* WASHINGTON



Aplicaciones

Materiales adsorbentes inorgánicos

- *Zeolitas* son sólidos microporosos de estructura microcristalina de aluminio y silicio de gran interés industrial, tanto en adsorción como en catálisis
- *Gel de sílice* es una forma parcialmente deshidratada del ácido silícico coloidal. Es un material amorfo compuesto por partículas esféricas de tamaños entre 2 y 20 nm que se agregan formando un material adsorbente con tamaños de poro entre 6 y 25 nm. Su superficie se compone principalmente de grupos SiOH y Si-O-Si, por tanto su naturaleza es polar y se utiliza en la adsorción de agua a bajas temperaturas
- *La alúmina activada* es una forma porosa con elevada área superficial del óxido de aluminio. Se utiliza para el secado de corrientes gaseosas.

Materiales adsorbentes de carbono

- *Carbón activo convencional* tiene forma microcristalina y no gráfica de materiales basados en carbón amorfo, fabricado con el objeto de proporcionar un alto grado de porosidad y una elevada superficie específica, usado en adsorción de gases, agente clarificante y decolorante, filtros de gases para mascarar protectoras, soporte de catalizadores, entre otros.
- *Nanotubos de carbono* debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas, existen múltiples aplicaciones de los nanotubos de carbono en el ámbito de la nanotecnología.

Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization

Gang Wang^a, Chao Pan^{a,b}, Liuping Wang^a, Qiang Dong^a, Chang Yu^a, Zongbin Zhao^a, Jieshan Qiu^{a,*}

^a Carbon Research Laboratory, Liaoning Key Lab for Energy Materials and Chemical Engineering, State Key Lab of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

^b College of Science, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China

ABSTRACT

Activated carbon fiber (ACF) webs with a non-woven multi-scale texture were fabricated from polyacrylonitrile (PAN), and their electrosorption performance in capacitive deionization for desalination was investigated. PAN nanofibers were prepared by electrospinning, followed by oxidative stabilization and activation with carbon dioxide at 750–900 °C, resulting in the ACF webs that were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption. The results show that the as-made ACFs have a specific surface area of 335–712 m²/g and an average nanofiber diameter of 285–800 nm, which can be tuned by varying the activation temperature. With the ACF webs as an electrode, an electrosorption capacity as high as 4.64 mg/g was achieved on a batch-type electrosorptive setup operated at 1.6 V. The ACF webs made by electrospinning are of potential as an excellent electrode material for capacitive deionization for desalination.

-Solución: 10% PVA en dimetilformamida 4h
a 60 °C

-Condiciones de electroestirado:

diámetro del capilar: 0,8mm; 22kV; velocidad de rotación del colector 400rpm

-Estabilización de las fibras:

280 °C por 2 horas (1 °C/min)

-Activación: 750-900 °C con

Velocidad de rampa 5 °C/min

Gas CO₂ (150 mL/min) por 0.5 hs, luego las muestras fueron enfriadas en Ar

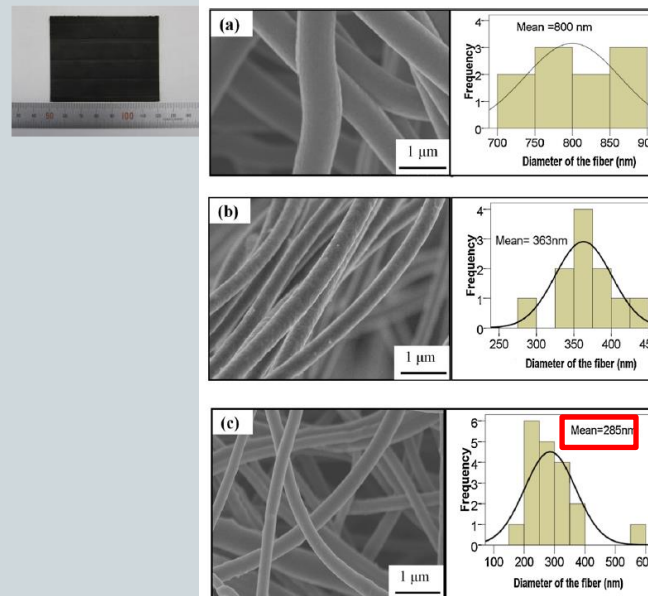


Fig. 3. SEM images of (a) ACF750, (b) ACF800, and (c) ACF900.

Estudio Raman

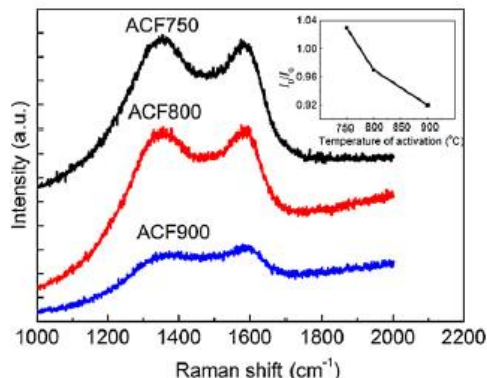


Fig. 5. The Raman spectra of the ACF webs (inset: the ratio of integrated intensity of the D- and G-bands vs activation temperature).

Se sabe que la banda D a 1350 cm^{-1} está asociada con el grafito desordenado mientras que la banda G a 1582 cm^{-1} se asocia con el grafito ordenado

Estudio BET

- Según clasificación de la IUPAC, las isothermas ACF son del tipo I, predominio de los microporos en la estructura porosa
- Isotermas con forma idéntica pero la cantidad específica de adsorción de nitrógeno difiere mucho, lo que implica la diferencia en la estructura de los poros y la textura
- Tanto el microporo como el mesoporo están presentes en las estructuras porosas

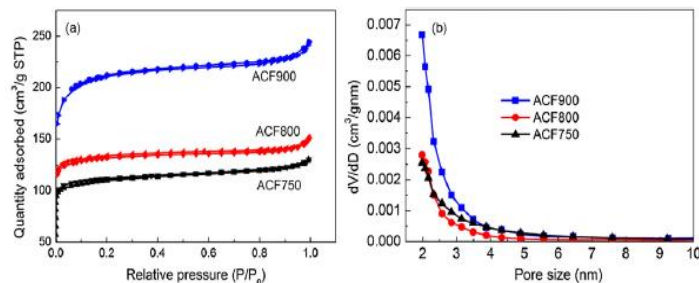


Fig. 6. Nitrogen adsorption and desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of the ACF webs.

Table 1

The burn-off, porous parameters and ultimate analysis results of the PAN-based ACF webs activated at different temperatures.

Sample	Burn-off (%)	BET (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	D_{average} (nm)	Ultimate analysis (% daf)			
						C	H	N	O ^a
ACF750	49.6	335	0.202	0.053	2.41	70.53	1.87	16.81	10.79
ACF800	59.8	442	0.223	0.046	2.02	72.54	1.88	14.43	11.15
ACF900	69.2	712	0.363	0.089	2.04	76.33	2.01	6.64	15.02

^a By difference.

26% ACF750, 21% ACF800 y 24% ACF900

La CDI depende en gran medida de:

- Estructura de los poros y de las propiedades de la superficie de los electrodos,
- Área superficial
- La microestructura y la distribución del tamaño de los poros
- Los grupos funcionales químicos y las propiedades de adsorción

En este caso, las redes de ACF tienen una estructura mesoporosa bien desarrollada (véase la Fig. 6b) con un diámetro de poro medio de unos 2,0 nm, lo que es muy beneficioso para la electrosorción

Caracterización electroquímica

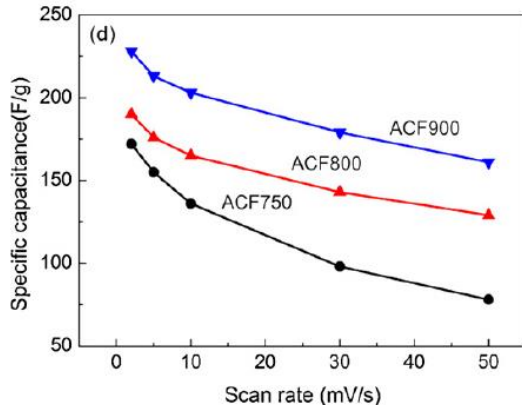


Table 2

Comparison of electrosorption capacity of various carbon electrodes.

Electrodes	Surface area (m ² /g)	Initial conductivity (μS/cm)	Final conductivity (μS/cm)	Electrode mass (g)	Applied voltage (V)	Electrosorption capacity (mg/g)
Activated carbon [27]	1260	420	109	1.3	1.5	3.68
Woven carbon fibers [28]	1980	-	-	-	1.0	1.87
Carbon aerogel [29]	400-1100	100	18	131.8	1.2	3.33
CNT [30]	129	-	-	15	1.2	1.73
CNTs-CNFs [8]	211	100	40	0.85	1.2	3.32
Mesoporous carbon [10]	844	50	25	2.0	1.2	0.69
Graphene [9]	14.2	50	39	-	2.0	1.85
ACF900 (the present work)	712	192	122	0.31	1.6	4.64

Fig 7. Specific gravimetric capacitance as a function of the voltage scan rates

A decorative network diagram in the top-left corner, featuring a complex web of interconnected nodes and lines. Some nodes are highlighted with blue circles or dots, while others are grey. The lines are thin and grey, creating a mesh-like structure.

Conclusiones

A decorative network diagram in the bottom-right corner, similar to the one in the top-left. It shows a network of nodes and lines, with several nodes highlighted in blue. The overall style is clean and modern, with a focus on connectivity and structure.

The background of the slide is a light gray network of interconnected nodes and lines, resembling a molecular or data network. The nodes are represented by small circles, some solid and some hollow, connected by thin lines. The overall pattern is dense and covers the entire background.

Gracias