



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

---

---

**Conversión de dióxido de carbono  
(CO<sub>2</sub>) a productos químicos de valor  
agregado mediante reducción  
electroquímica**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:**


**Q. EDGAR MIGUEL REYES PÉREZ**

**DIRIGIDO POR:**

**DRA. GABRIELA ROA MORALES  
DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL  
DRA. MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA**



**03 DE AGOSTO DE 2018, TOLUCA, MÉXICO**

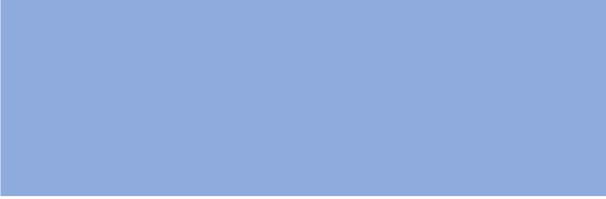


**“La ciencia no consiste sólo en saber lo que debe o puede hacerse, sino también en saber lo que podría hacerse, aunque quizá no debería hacerse.”**

**«Umberto Eco»**



**FORMATO:  
ASIGNACIÓN DE  
JURADO PARA LA  
OBTENCIÓN DE GRADO**



**El presente trabajo se realizó bajo la dirección de la Dra. Gabriela Roa Morales, la Dra. Reyna Natividad Rangel y la Dra. María Teresa Ramírez Silva en el Laboratorio de Química Ambiental I ubicado en el segundo piso del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (UAEMéx-UNAM), se contó con apoyo financiero del CONACYT mediante la beca para estudios de posgrado 444149 y el proyecto CONACYT de fortalecimiento a la infraestructura 269093.**



## AGRADECIMIENTOS

- Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACYT) por la beca otorgada para estudios de posgrado número **444149**. Al proyecto CONACYT de fortalecimiento a la infraestructura **269093**
- A la **Dra. Gabriela Roa Morales** por su alta dirección; por su entusiasmo, su motivación y su empeño para el desarrollo del presente proyecto. Por su paciencia para trazar el camino y su determinación para alcanzar los objetivos planteados. Por la confianza y el apoyo brindados.
- A la **Dra. Reyna Natividad Rangel** y a la **Dra. María Teresa Ramírez Silva**, por su dirección, su apoyo y su colaboración en el desarrollo del presente proyecto. Por sus tan valiosas y enriquecedoras aportaciones para el cumplimiento de las metas fijadas al inicio del proyecto.
- A la **Dra. Patricia Balderas Hernández**, y a la **Dra. Rubí Romero Romero**, por el tiempo brindado para la revisión del presente documento y por sus apreciables observaciones para mejorar la presentación final del trabajo.
- A la **Mtra. Melina Tapia Tapia**, por su valiosa colaboración para la caracterización del electrodo bimetálico de Ag-Cu mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.
- A la **Dra. Deysi Amado Piña**, por su laudable colaboración para la determinación de los productos químicos de reacción obtenidos, mediante métodos cromatográficos (HPLC-IR).
- A la **L.I.A. María Citlalit Martínez Soto** por su apoyo con el soporte técnico.
- A mis compañeros de los Laboratorios de Química Ambiental I y de Ingeniería Química del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) por su ayuda, apoyo y aportaciones. Por hacer amenas las horas de trabajo en el laboratorio.

**Para ustedes que están siempre a mi lado,  
que son mi fuerza, mi motivo  
y mi esperanza.**

## RESUMEN

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es el último de los subproductos en todos los procesos que implican la oxidación completa o la combustión de cualquier materia orgánica carbonácea, es por ello, que, ante la elevada cantidad de fuentes energéticas de origen fósil, actualmente se considera al  $\text{CO}_2$  como ambientalmente dañino. Ante este panorama, se torna fundamental re-valorizar al dióxido de carbono, pues representa una fuente potencial como materia prima o fuente de carbono para la obtención de productos químicos de valor agregado. En este contexto, la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  representa una alternativa atractiva ya que tiene numerosas ventajas sobre las tecnologías actuales de conversión molecular de este compuesto químico.

La eficiencia de la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  depende en gran medida la actividad y la selectividad del electrocatalizador catódico, por lo que los electrocatalizadores adecuados son necesarios para promover las reacciones químicas de la electrosíntesis. Por tanto, un punto clave para la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$ , consiste en la selección del electrocatalizador.

En este trabajo se preparó un catalizador bimetalico de plata-cobre (Ag-Cu) y se estableció su eficiencia faradaica en la conversión de  $\text{CO}_2$  a productos de valor agregado como metanol, ácido acético y ácido fórmico en función de la cantidad de cobre depositada. La modificación fue realizada sobre una lámina de Ag (1 mm de grosor,  $2 \text{ cm}^2$  de área superficial y 99.9 % de pureza), el electrolito de depósito fue preparado a partir de una solución 1.0 M de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  99.8 %). La modificación superficial del electrodo bimetalico fue realizada mediante electrólisis a potencial controlado (-520 mV vs el electrodo de Ag/AgCl) a tres tiempos diferentes programados: 5, 10 y 15 min. Los electrodos bimetalicos obtenidos fueron caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Estos electrodos fueron empleados como catalizadores para la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso; los productos químicos de reacción fueron determinados mediante HPLC-IR, las eficiencias faradaicas máximas determinadas para los productos de reacción fueron: 16 % para el metanol, 59 % para el ácido fórmico y 45 % para el ácido acético. El contenido de cobre se relaciona directamente con la eficiencia faradaica hacia metanol e inversamente con la eficiencia faradaica hacia ácido fórmico y ácido acético.

## ABSTRACT

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is the last of the by-products in all processes that involve the complete oxidation or combustion of any carbonaceous organic matter. Considering this and the high amount of fossil energy sources, CO<sub>2</sub> is currently considered as environmentally harmful. Given this scenario, it is essential to re-value carbon dioxide, since it represents a potential raw material or carbon source for obtaining value-added chemical products. In this context, the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> represents an attractive alternative since it has proven to pose various advantages over other current technologies to conduct the molecular conversion of this compound.

The efficiency of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> depends to a large extent on the activity and selectivity of the cathode electrocatalyst, so that the appropriate electrocatalysts are necessary to promote the chemical reactions of electrosynthesis. Therefore, a key point for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> is the selection of such an electrocatalyst.

In this work, a bimetallic silver-copper catalyst (Ag-Cu) with different Cu concentration was prepared and its faradaic efficiency was established in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> towards added value chemical compounds like methanol, acetic and formic acids. The modification was made on a Ag sheet (1 mm thick, 2 cm<sup>2</sup> surface area and 99.9% purity), the deposition electrolyte was prepared from a 1.0 M solution of copper sulphate pentahydrate (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 99.8 %). The surface modification of the bimetallic electrode was performed by electrolysis at controlled potential (-520 mV vs the Ag / AgCl electrode) at three different programmed times: 5, 10 and 15 min. The so prepared electrodes were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) and tested in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous medium. The by-products were determined by HPLC-IR. The maximum faradaic efficiencies determined for the reaction products were: 16 % for methanol, 59 % for formic acid and 45 % for acetic acid. It was concluded that the content of Cu is directly related to the faradaic efficiency of the reaction towards methanol.



## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	7
ABSTRACT .....	8
ÍNDICE DE FIGURAS .....	11
ÍNDICE DE TABLAS.....	13
1. ANTECEDENTES.....	15
1.1 FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL.....	19
1.1.1 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO <sub>2</sub> .....	22
1.1.1.1 ESPECIACIÓN DEL CO <sub>2</sub> vs. pH DEL ELECTROLITO .....	25
1.1.1.2 ELECTROCATALIZADORES EMPLEADOS PARA LA REDUCCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO .....	27
1.1.1.3 REACTORES ELECTROQUÍMICOS DE MEMBRANA PARA LA REDUCCIÓN DEL CO <sub>2</sub> .....	29
1.1.1.4 PRINCIPALES RESULTADOS EN LA UTILIZACIÓN DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS DE MEMBRANA PARA LA REDUCCIÓN DEL CO <sub>2</sub> ..	29
1.1.1.5 MECANISMOS PARA LA REDUCCIÓN DEL CO <sub>2</sub> SOBRE LA SUPERFICIE DE ELECTRODOS METÁLICOS .....	31
HIPÓTESIS .....	33
OBJETIVO GENERAL .....	33
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	35
2.0 METODOLOGÍA PROPUESTA.....	35
2.1 DISEÑO DEL ELECTROCATAZALIZADOR CATÓDICO .....	36
2.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO BIMETÁLICO Ag-Cu .....	37
2.1.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	37
2.1.1.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) .....	37

2.2 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO <sub>2</sub> .....	37
2.3 DETERMINACIÓN DE LOS PRODUCTOS QUÍMICOS OBTENIDOS MEDIANTE LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO <sub>2</sub> MEDIANTE HPLC-IR .....	39
2.3.1 PREPARACIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA ALCOHOLES Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA SU DETERMINACIÓN POR HPLC-IR .....	39
2.4 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA FARADAICA PARA LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO <sub>2</sub> EN MEDIO ACUOSO .....	42
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	44
3.1 ANÁLISIS PREVIOS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PARA EL ELECTRODO BIMETÁLICO DE Ag-Cu .....	44
3.2 ELECTRÓLISIS A POTENCIAL CONTROLADO (CPE).....	45
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO BIMETÁLICO Ag-Cu .....	46
3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	46
3.3.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	49
3.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DEL ELECTRODO BIMETÁLICO DE Ag-Cu PARA SU EMPLEO EN LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO <sub>2</sub> .....	50
3.5 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN MEDIO ACUOSO.....	52
3.6 DETERMINACIÓN DE EFICIENCIA FARADAICA DE PRODUCTOS QUÍMICOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO <sub>2</sub> EN MEDIO ACUOSO .....	53
4. CONCLUSIONES.....	58
PERSPECTIVAS DE LA INVESTIGACIÓN.....	60
REFERENCIAS .....	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Reducción de CO <sub>2</sub> a compuestos químicos de valor agregado (Modificado de Ganesh, 2016).....	19
<b>Figura 2.</b> Principales métodos de laboratorio, en los cuales el CO <sub>2</sub> puede ser reducido a productos químicos de valor agregado usando diferentes tipos de fuentes de iones hidrógeno y electrones, así como diferentes tipos de vectores de energía (Modificado de Ganesh, 2015). .....	20
<b>Figura 3.</b> Formación de ácido carbónico a partir de la molécula de CO <sub>2</sub> solvatada con agua (Ganesh, 2016). .....	25
<b>Figura 4.</b> Diagrama de especiación del CO <sub>2</sub> en función del pH (Modificado de Ganesh, 2016).....	26
<b>Figura 5.</b> Variación en la concentración de las especies de H <sup>+</sup> y del CO <sub>2</sub> en función del pH (Modificado de Ganesh, 2016). .....	27
<b>Figura 6.</b> Esquema para la clasificación de las principales categorías de electrocatalizadores empleados para la reducción electroquímica del CO <sub>2</sub> (Modificado de Lu y Jiao, 2016). ....	27
<b>Figura 7.</b> Principales productos de formación por la reducción electroquímica de CO <sub>2</sub> en KHCO <sub>3</sub> al utilizar algunos elementos químicos como catalizadores catódicos (Modificado de Ganesh, 2014). .....	28
<b>Figura 8.</b> Reactor electroquímico de membrana (ecMR) para la valorización del CO <sub>2</sub> a productos químicos de valor agregado (Modificado de Merino et al., 2016).....	29
<b>Figura 9.</b> Mecanismos propuestos para la reducción electroquímica del CO <sub>2</sub> en medio acuoso sobre la superficie de electrocatalizadores metálicos (Modificado de Merino et al., 2016).	31
<b>Figura 10.</b> Diagrama de flujo para la metodología experimental propuesta (Basado en Ganesh, 2014; Zhao y Wang, 2016). .....	35
<b>Figura 11.</b> Preparación del electrodo bimetalico Ag-Cu, experimento de CPE a -520 mV vs electrodo de Ag/AgCl durante 5 min. Se observan las regiones que fueron modificadas con electrodepositos de Cu (bandas a y b). .....	36
<b>Figura 12.</b> Esquema gráfico del experimento para la reducción electroquímica del CO <sub>2</sub> (Elaboración propia con información de Zhao y Wang, 2016) .....	38
<b>Figura 13.</b> Curva de calibración para metanol por HPLC-IR en el rango de concentraciones de 0.75 a 10.00 mg L <sup>-1</sup> .....	40

<b>Figura 14.</b> Curva de calibración para etanol por HPLC-IR en el rango de concentraciones de 2.00 a 10.00 mg L <sup>-1</sup> .....	40
<b>Figura 15.</b> Curva de calibración para ácido fórmico por HPLC-IR en el rango de concentraciones de 0.50 a 5.00 mg L <sup>-1</sup> .....	41
<b>Figura 16.</b> Curva de calibración para ácido acético por HPLC-IR en el rango de concentraciones de 0.50 a 5.00 mg L <sup>-1</sup> .....	41
<b>Figura 17.</b> Voltamperograma cíclico para el blanco de Plata en HClO <sub>4</sub> 1.0 M con un intervalo de potencial de -750 mV a 200 mV vs electrodo de referencia de Ag/AgCl. ....	44
<b>Figura 18.</b> Voltamperograma cíclico para la solución 0.5 M de sulfato de cobre pentahidratado (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O) en HClO <sub>4</sub> 1.0 M con un intervalo de potencial de -750 mV a 200 mV vs electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	45
<b>Figura 19.</b> Cantidades de Cu depositadas sobre la plata laminar al aplicar CPE (-520 mV vs electrodo de Ag/AgCl) a tiempos de 5, 10 y 15 min. ....	46
<b>Figura 20.</b> Micrografías de SEM: <b>a.</b> lámina de Ag sin modificar; <b>b., c., y d.</b> lámina de Ag con electrodeposiciones de Cu al tiempo de 5 min mediante CPE (-520 mV vs electrodo de Ag/AgCl) a diferentes aumentos (banda 1a). ....	47
<b>Figura 21.</b> Espectros de SEM-EDS para la lámina de Ag y para la banda 1a del electrodo bimetalico Ag-Cu .....	48
<b>Figura 22.</b> Micrografías de AFM con información topológica sobre los depósitos de Cu sobre la lámina de Ag (CPE a -520 mV vs Ag/AgCl, 5, 10 y 15 min, CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 1.0 M, en HClO <sub>4</sub> 1.0 M) para las bandas 1a, 2a y 3a.....	49
<b>Figura 23.</b> Voltamperograma cíclico obtenido para el burbujeo de CO <sub>2</sub> a diferentes tiempos empleando el electrodo de PC como electrodo de trabajo. Programa de potencial de - 1 800 mV a 1 500 mV vs electrodo de Ag/AgCl.....	50
<b>Figura 24.</b> Voltamperograma cíclico obtenido para el burbujeo de CO <sub>2</sub> a diferentes tiempos empleando el electrodo bimetalico de Ag-Cu como electrodo de trabajo. Programa de potencial de - 2 150 mV a 1 250 mV vs electrodo de Ag/AgCl.....	51
<b>Figura 25.</b> Voltamperograma obtenido para el burbujeo de CO <sub>2</sub> a diferentes tiempos empleando el electrodo bimetalico de Ag-Cu como electrodo de trabajo. Programa de potencial de - 0 mV a - 1 000 mV vs electrodo de Ag/AgCl. ....	52

<b>Figura 26.</b> Cronoamperograma para la reducción electroquímica de CO <sub>2</sub> a metanol, a potencial constante de - 196 mV vs electrodo de Ag/AgCl durante 15 min. ....	53
<b>Figura 27.</b> Eficiencias faradaicas para la conversión de CO <sub>2</sub> a metanol mediante reducción electroquímica. Los tiempos de experimentos corresponden con 1 = 35 min, 2 = 25 min y 3 = 15 min.....	54
<b>Figura 28.</b> Eficiencias faradaicas para la conversión de CO <sub>2</sub> a ácido fórmico mediante reducción electroquímica. Los tiempos de experimentos corresponden con 1 = 35 min, 2 = 25 min y 3 = 15 min. ....	55
<b>Figura 29.</b> Eficiencias faradaicas para la conversión de CO <sub>2</sub> a ácido acético mediante reducción electroquímica. Los tiempos de experimentos corresponden con 1 = 35 min, 2 = 25 min y 3 = 15 min. ....	56

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Información general, y propiedades físicas y químicas del CO <sub>2</sub> (Elaboración propia con información de NCBI, 2015). ....	18
<b>Tabla 2.</b> Varios productos que se forman mediante la reducción electroquímica del CO <sub>2</sub> y sus correspondientes energías libres de Gibbs estándar para su formación (Modificado de Ganesh, 2016). ....	24
<b>Tabla 3.</b> Semirreacciones del cátodo durante la reducción electroquímica del CO <sub>2</sub> (Modificado de Ganesh, 2016). ....	24
<b>Tabla 4.</b> Solubilidad del CO <sub>2</sub> a presión parcial para el CO <sub>2</sub> de 1 bar a diferentes temperaturas (°C) (Modificado de Ganesh, 2016). ....	25
<b>Tabla 5.</b> Constantes de equilibrio para el CO <sub>2</sub> (Modificado de Ganesh, 2016). ....	26
<b>Tabla 6.</b> Condiciones experimentales, materiales catalíticos, principales productos y resultados significativos de la valorización del CO <sub>2</sub> en reactores electroquímicos de membrana en fases líquido-líquido (L-L ecMRs) (Modificado de Merino et al., 2016). ....	30



# **Capítulo I: El Estado del Arte**



## 1. ANTECEDENTES

La utilización de energía en las sociedades modernas está basada en la combustión de hidrocarburos (Singh *et al.*, 2017), entre ellos tres importantes combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural (Hurtado, 2016), una fuente de energía no renovable proporcionada originalmente por el almacenamiento de la energía solar (Hao *et al.*, 2016); lo que genera emisiones significativas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) así como de otros gases contaminantes (por ejemplo, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, etc.), lo que ha generado muchos problemas globales a nivel ambiental como lo son: el cambio climático, el calentamiento global, la acidificación de los océanos, etc. (Singh *et al.*, 2017). Una solución ideal a esta cuestión sería no sólo reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> mediante el cambio a la energía sostenible, sino también capturar y utilizar el dióxido de carbono a través de su conversión en combustibles y productos químicos de valor agregado (Takashima *et al.*, 2017).

Las emisiones globales de CO<sub>2</sub> han crecido a cerca de 35 - 40 giga toneladas de CO<sub>2</sub> por año (GtC/año), y es probable que continúen aumentando en los próximos años, ya que los países en desarrollo se industrializarán aún más (Kumar *et al.*, 2016).

La dependencia a los combustibles fósiles tiene consecuencias graves para la sociedad, incluidas:

- i. Cuestiones de seguridad energética,
- ii. Emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) (McConnell *et al.*, 2010),
- iii. El escenario de agotamiento de los combustibles fósiles, en particular, el petróleo y el carbón (Ganesh, 2015).

La civilización e industrialización de las sociedades no sólo han traído consigo desarrollo tecnológico, modernidad y comodidad al ser humano, sino también el fenómeno de contaminación y las emisiones de GEI (Ganesh, 2016).

Con el progreso de las sociedades, el consumo de energía está aumentando rápidamente y se prevé que será en más del doble que el requerimiento actual para el año 2050 (Singh *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2016). A pesar de los esfuerzos para desarrollar fuentes de energía renovables sin emisiones de carbono, se pronostica que los combustibles fósiles sigan siendo la fuente de energía más importante para el futuro próximo (Kumar *et al.*, 2016). Sin embargo, de acuerdo con la teoría del pico de Hubbert, o cenit del petróleo, se predice que la producción mundial de petróleo, así como de otros combustibles fósiles, tendrá significativos

decaimientos en los próximos años con una proyección de agotamiento para el año 2050 (Ganesh, 2016).

Debido a que la crisis energética es uno de los problemas más grandes e importantes que enfrenta el ser humano en el siglo XXI, el desarrollo de fuentes renovables de energía para reemplazar a los combustibles fósiles ha sido ampliamente estudiado en años recientes (ElMekawy *et al.*, 2015).

Las consecuencias ante la dependencia a los combustibles fósiles podrían evitarse empleando sistemas artificiales productores de energía que imiten a la fotosíntesis natural, para convertir directamente la energía solar en energía química (House *et al.*, 2015; McConnell *et al.*, 2010). El calentamiento global es un fenómeno que fue descubierto por el físico sueco, Svante Arrhenius en el año de 1896, quien determinó que el CO<sub>2</sub> es el principal contribuyente del efecto invernadero, efecto que a largo plazo provoca como consecuencia el cambio climático (Hao *et al.*, 2016), el cual actualmente, es el fenómeno de estudio más importante en el campo ecológico (ElMekawy *et al.*, 2015), así como uno de los retos más importantes para el logro del desarrollo sustentable (Merino *et al.*, 2016).

El cambio climático, generalmente se produce como consecuencia de la acumulación de las emisiones de los GEI provenientes de la actividad antropogénica, por ejemplo, los procesos industriales, la combustión de combustibles fósiles para la generación de energía y la utilización de éstos en los sistemas de transporte (ElMekawy *et al.*, 2015; Hao *et al.*, 2016). Uno de los principales componentes de los GEI, es el CO<sub>2</sub>, que representa el 63 %, mientras que el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y el metano (CH<sub>4</sub>), representan el 3 % y 24 %, respectivamente (ElMekawy *et al.*, 2015). La concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha aumentado de 280 ppm en el año 1750 (previo a la revolución industrial) a 400 ppm en el año 2014 (Ganesh, 2015).

El Panel Intergubernamental de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (IPCC) ha puntualizado que se necesita una reducción del 50 al 85 % en las emisiones globales de CO<sub>2</sub> para el año 2050 (en comparación con los niveles de emisión del año 2000) (Singh *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2016), para limitar el aumento de la temperatura global a una media con intervalo de 2.0 - 2.4 °C (Kumar *et al.*, 2016); con el fin de atenuar los efectos probados del calentamiento global (Merino *et al.*, 2016), el logro de este nivel de reducción en las



emisiones del CO<sub>2</sub> representa un desafío para la comunidad científica hoy día (Singh *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2016).

Mientras que el desarrollo de fuentes alternativas de energía sin emisiones de carbono se encuentra en proceso, también hay una necesidad urgente de encontrar una solución para almacenar o convertir el CO<sub>2</sub> producido o emitido desde diversas fuentes de obtención de energía, con el fin de lograr que el nivel de CO<sub>2</sub> atmosférico se mantenga constante (Kumar *et al.*, 2016).

Entre las estrategias disponibles para la mitigación de las emisiones del CO<sub>2</sub>, la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCU) para generar productos químicos de valor agregado, es particularmente interesante, ya que puede aliviar la dependencia a los combustibles fósiles para la obtención de energía, promoviendo, al mismo tiempo, nuevos sumideros técnicos en el ciclo biogeoquímico del carbono (Merino *et al.*, 2016); sin embargo, el proceso de CCU resulta en altos costos asociados al almacenaje, transportación y consumo de energía para la activación del CO<sub>2</sub> para su conversión a productos químicos de valor agregado, por lo que actualmente existe una búsqueda de procesos alternativos para la síntesis escalable de combustibles que contienen carbono a partir de energía renovable, agua y dióxido de carbono (Ganesh, 2016).

En la búsqueda de procesos para capturar al CO<sub>2</sub> después de su generación, el almacenamiento geológico y la conversión molecular del CO<sub>2</sub> son las principales tecnologías emergentes. Sin embargo, los efectos a largo plazo del almacenamiento geológico sobre el medio ambiente son inciertos debido a la posibilidad de fugas. En contraste, la conversión molecular del CO<sub>2</sub> es un proceso más atractivo, ya que permite la valorización de CO<sub>2</sub> al emplearlo como materia prima para producir productos químicos de valor agregado (por ejemplo, metano, metanol, etanol, formiato, gas de síntesis, etc.) (Kumar *et al.*, 2016).

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro. Posee una molécula lineal con un doble enlace entre el átomo de carbono y los átomos de oxígeno (O=C=O). Existe en el planeta de forma natural y es una fuente de carbono para la fotosíntesis de plantas y cultivos (Hurtado, 2016). En la Tabla 1 se muestra información general del CO<sub>2</sub> así como algunas de sus propiedades físicas y químicas más representativas.

**Tabla 1.** Información general, y propiedades físicas y químicas del CO<sub>2</sub> (Elaboración propia con información de NCBI, 2015).

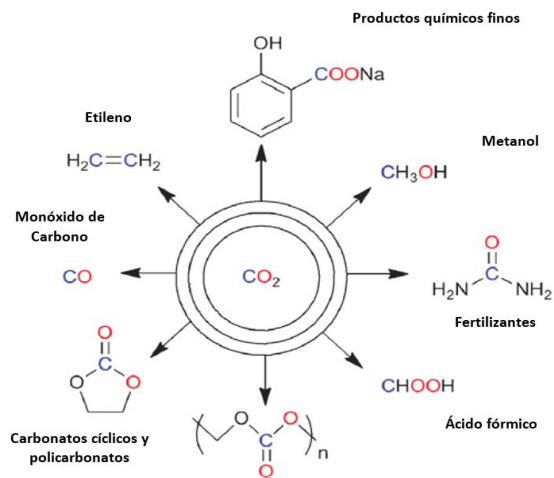
<b>Dióxido de Carbono</b>	
General	
Fórmula molecular	CO <sub>2</sub>
Peso molecular	44.01 g mol <sup>-1</sup>
Propiedades físicas y químicas	
Punto de fusión (fase sólida)	-57 °C
Punto de ebullición (fase líquida)	-78 °C
Solubilidad	88 mL de CO <sub>2</sub> / 100 mL de H <sub>2</sub> O a 20 °C
Presión de vapor	5720 kPa a 20°C
Acidez	6.4 y 10.3 pKa

En vista de la inmensidad de su suministro, el CO<sub>2</sub> representa una fuente potencial como materia prima o fuente de carbono para la obtención de productos químicos de valor agregado. La estabilidad termodinámica y la inercia cinética relativa del CO<sub>2</sub> (Ohnya *et al.*, 2009) hacen que su proceso de reducción sea termodinámicamente complejo, como lo ilustra su energía libre de Gibbs estándar de formación ( $\Delta G^\circ = -394.59$  kJ/mol) (Hurtado, 2016).

El CO<sub>2</sub> es el último de los subproductos en todos los procesos que implican la oxidación completa o la combustión de cualquier materia orgánica carbonácea (Ohnya *et al.*, 2009; Hurtado, 2016), y es por ello, que ante la elevada cantidad de fuentes energéticas de origen fósil, actualmente se considera al CO<sub>2</sub> como ambientalmente dañino (Hurtado, 2016).

A nivel laboratorio, una gran cantidad de catalizadores y métodos son empleados hoy día para activar al CO<sub>2</sub> para reaccionar y formar distintos compuestos químicos de valor agregado (Ganesh, 2016; Zhao y Wang, 2016).

En la actualidad, los principales compuestos químicos producidos a partir del CO<sub>2</sub> son: urea, ácido salicílico, carbonatos inorgánicos, etileno, propileno, carbonatos y policarbonatos. Además, el CO<sub>2</sub> es utilizado como un aditivo al monóxido de carbono (CO) para la producción de metanol a partir del gas de síntesis (syngas). Algunos de los principales productos producidos industrialmente a partir del CO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 1 (Ganesh, 2016).



**Figura 1.** Reducción de  $\text{CO}_2$  a compuestos químicos de valor agregado (Modificado de Ganesh, 2016).

La producción de carbonato de sodio por el método Solvay consume considerables volúmenes de  $\text{CO}_2$ ; en la actualidad, la producción global anual de carbonato de sodio es de cerca de 30 millones de toneladas en toda la industria. Para la síntesis del ácido salicílico, también se consume una cantidad razonablemente alta de  $\text{CO}_2$ , pues es empleado para la carboxilación del fenol bajo presión (reacción de Kolbe-Schmitt). La co-oligomerización de hidrocarburos insaturados y  $\text{CO}_2$  resulta en la formación de varios intermediarios sintéticos, incluyendo, ácidos grasos, ésteres, lactonas y pironas. La reacción de alquinos con  $\text{CO}_2$  (para formar 2-pironas catalizadas con complejos metálicos con elementos de transición del serial 3d), es uno de los pocos ejemplos de una reacción comercializada con catálisis homogénea, la cual conlleva a la formación de enlaces carbono-carbono con la inserción del  $\text{CO}_2$  (Ganesh, 2016).

Además, el  $\text{CO}_2$  es empleado como refrigerante en la preservación de alimentos, agente carbonatante en bebidas, solvente supercrítico, medio inerte, agente presurizante y neutralizante. Aun así, la cantidad de dióxido de carbono utilizada es mínima y no contribuye a la disminución de  $\text{CO}_2$  atmosférico (Hurtado, 2016).

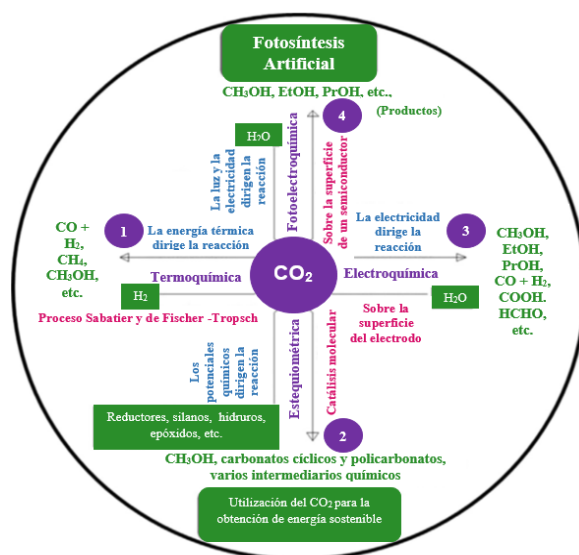
### 1.1 FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL

Muchos científicos consideran que la reacción fotoquímica de la fotosíntesis es la reacción más importante del planeta, pues es usada por plantas, algas, y muchas especies de cianobacterias para capturar la energía del sol y oxidar o reducir diferentes compuestos; se estima que a partir de este proceso se producen más de 100 billones de toneladas de biomasa seca anualmente (Mahdi *et al.*, 2015).

Los combustibles fósiles y el oxígeno en la atmósfera de la tierra se derivan de millones de años de actividad fotosintética. La fotosíntesis es un mentor que devela muchos secretos para captar la energía solar y almacenarla en forma de compuestos químicos (Mahdi *et al.*, 2015). La fotosíntesis artificial ha sido descrita como "el mayor reto de la Química" e intenta replicar el proceso de la fotosíntesis natural y, por lo menos, en un futuro próximo (Mahdi *et al.*, 2015), su objetivo es utilizar la energía solar para obtener productos químicos con alta densidad energética (Mahdi *et al.*, 2015, Kumar *et al.*, 2016).

La síntesis de productos químicos de valor agregado a partir del dióxido de carbono y agua ( $H_2O$ ) empleando preferentemente la energía solar o la electricidad derivada de la energía solar, comúnmente es conocida como fotosíntesis artificial (AP) (Figura 2), y es considerada una de las prioridades dentro de la investigación fundamental a nivel global hoy día (Ganesh, 2015); de hecho, este proceso puede hacer frente a (Ganesh, 2014):

- i. La mitigación del  $CO_2$  asociado al problema del calentamiento global,
- ii. La creación de fuentes de energía altamente renovables y sustentables para hacer frente a la crisis en el sector energético, y
- iii. El desarrollo de uno de los mejores procesos para almacenar la energía en una forma más conveniente: compuestos químicos con alta densidad energética; esto, en comparación con todos los métodos existentes de almacenamiento de energía existentes.



**Figura 2.** Principales métodos de laboratorio, en los cuales el  $CO_2$  puede ser reducido a productos químicos de valor agregado usando diferentes tipos de fuentes de iones hidrógeno y electrones, así como diferentes tipos de vectores de energía (Modificado de Ganesh, 2015).

Existen seis tipos de reacciones disponibles para convertir el dióxido de carbono a productos químicos de valor agregado: estequiométricas, termoquímicas, bioquímicas, fotocatalíticas, fotoelectroquímicas y electroquímicas (Ganesh, 2016).

Entre las diferentes técnicas para activar y convertir al CO<sub>2</sub> a temperaturas bajas de operación, la fotorreducción (fotocatálisis) y la reducción electroquímica (electrocatalisis), se consideran las más interesantes, pues los métodos convencionales implican altos costos asociados a las altas necesidades de energía térmica (Merino *et al.*, 2016).

La reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> tiene numerosas ventajas sobre los otros procesos de conversión: es directamente controlable mediante el ajuste del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo (cátodo); la reacción puede ser promovida por la electricidad generada a partir de fuentes de energías renovables como lo son la energía eólica y la energía solar con la finalidad de almacenar la energía en forma de enlaces químicos para obtener compuestos con alta densidad energética; un sistema electroquímico puede tener un espacio relativamente pequeño para su manipulación, opera cerca de la temperatura ambiente, requiere una ingesta química mínima, y puede ser fácilmente ampliado para escalar y adaptarse en aplicaciones determinadas (Kumar *et al.*, 2016).

En contraste, para la conversión termoquímica de CO<sub>2</sub> no sólo se requieren temperaturas y presiones altas de reacción, sino también una cantidad equivalente de hidrógeno molecular como agente reductor, lo cual representa una problemática al escalar el proceso a niveles de operación industriales. En el caso del proceso fotoquímico, por el momento la tecnología para la fotorreducción del CO<sub>2</sub> es incipiente, pues los materiales fotocatalíticos parecen ser inestables y sus rendimientos aportados siguen siendo bajos (Merino *et al.*, 2016), por lo que muy pocos sistemas han sido reportados como foto-catalíticamente activos para la reducción del CO<sub>2</sub>, por lo cual la selectividad y/o velocidad de obtención de productos químicos de valor agregado en estos sistemas son lo suficientemente bajas como para ser considerados económicamente viables (Lu y Jiao, 2016).

La síntesis de productos químicos de valor agregado como lo son: metanol, etanol, propanol, etc., a partir de procesos derivados de la fotosíntesis artificial, es de gran importancia, ya que estos combustibles líquidos, por ejemplo, pueden ser empleados directamente en la infraestructura actual para la distribución de energía existente (House *et al.*, 2015).

### 1.1.1 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO<sub>2</sub>

La reducción electroquímica del dióxido de carbono (ERC) impulsada por fuentes de energía renovables será una de las tecnologías más eficaces para almacenar la energía renovable en forma de: enlaces químicos, combustibles con alta densidad energética y productos químicos (Singh *et al.*, 2017); además, la conversión electroquímica de CO<sub>2</sub> ha adquirido gran interés como estrategia potencial para reducir las emisiones globales CO<sub>2</sub> (Kumar *et al.*, 2016; Maark y Nanda, 2016).

La eficiencia de este proceso puede mejorarse mediante la selección de un material de gran actividad electrocatalítica, así como aumentando la presión de CO<sub>2</sub> en el sistema o con la aplicación de configuraciones eficientes en reactores electroquímicos (Merino *et al.*, 2016).

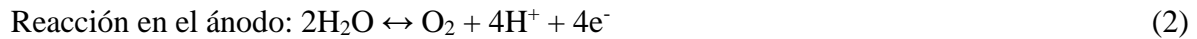
El paso crucial para convertir el CO<sub>2</sub> en compuestos químicos de valor agregado, es la transformación química de su molécula a especies reducidas de carbono, el cual es un proceso complejo debido a la cinética débil de electro-reducción del CO<sub>2</sub> (Lu y Jiao, 2016), pues su estabilidad fisicoquímica hace que su conversión química sea cinéticamente desafiante, requiriendo generalmente grandes potenciales (Kumar *et al.*, 2016).

Los principales criterios para un sistema electroquímico de reducción de CO<sub>2</sub> son (Ganesh, 2016):

- i. La capacidad de usar los electrones derivados de agua como una fuente reductora abundante y económica; y,
- ii. La existencia de un catalizador de bajo costo y alta durabilidad.

Entre los muchos y diferentes enfoques desarrollados hasta el momento para la activación del CO<sub>2</sub>, la reducción electroquímica se considera un método potencialmente limpio para que la reducción proceda a través de un suministro sustentable de energía eléctrica. Teóricamente, el CO<sub>2</sub> puede ser reducido en una celda electroquímica en solución acuosa (pH = 7, electrólito 1 M a 25 °C y 1 atm) para formar monóxido de carbono, ácido fórmico, metano y otros compuestos químicos a potenciales de 0.2 - 0.6 V (vs el electrodo normal de hidrógeno, NHE). Sin embargo, experimentalmente, se deben aplicar potenciales negativos para iniciar la reducción del CO<sub>2</sub> (Ganesh, 2016).

La reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> comprende una semirreacción anódica para la oxidación del agua y una semirreacción catódica para la reducción del CO<sub>2</sub> como se ilustra en las ecuaciones (1) y (2), respectivamente (Ganesh, 2016).



El proceso ocurre de manera simultánea con la oxidación del H<sub>2</sub>O y la reducción del CO<sub>2</sub>, pues el potencial eléctrico suministrado al sistema conduce a la oxidación del agua en oxígeno molecular, iones hidrógeno (H<sup>+</sup>) y electrones (e<sup>-</sup>) en el ánodo. El oxígeno es desprendido en el ánodo, los electrones fluyen hacia la región del cátodo, donde, se pueden combinar con cualquiera de los H<sup>+</sup> que viajan a través de la membrana/unión/puente del sistema, para formar hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>), o con el CO<sub>2</sub> para formar varios productos reducidos de valor agregado, como lo son: monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (HCHO), metanol (CH<sub>3</sub>OH), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), propanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), etc. (Ganesh, 2016).

El producto en particular que se forme es establecido por las condiciones de reacción implicadas así como por el catalizador empleado en el sistema catódico. La reacción de reducción del CO<sub>2</sub> usualmente compite con la reacción de desprendimiento de hidrógeno molecular (HRE), por lo que, si las condiciones de reacción y los catalizadores no son los apropiados, el principal producto reducido sería el hidrógeno molecular (Ganesh, 2016).

Un gran número de condiciones electroquímicas han sido establecidas por la comunidad científica para reducir el CO<sub>2</sub> selectivamente y poder formar productos particulares con una alta selectividad y buenos rendimientos, además de determinar aquellos catalizadores que inhiben o suprimen la HRE. Además, la reacción de reducción del CO<sub>2</sub> también es influenciada por su concentración en el electrolito soporte, por lo que diversos métodos han sido desarrollados para incrementar su concentración en el electrolito durante la reacción (Ganesh, 2016).

Para poder desarrollar un proceso económico para reducir CO<sub>2</sub> en celdas electroquímicas, el primer y principal detalle a comprender son los potenciales teóricos de reducción involucrados en cada reacción de reducción. El potencial de celda puede ser estimado con la Ec. (3) (Ganesh, 2016):

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad (3)$$

El potencial estándar de celda puede ser determinado a partir de la energía libre de Gibbs de la reacción, Ec. (4) (Ganesh, 2016):

$$\Delta G = -nFE^{\circ} \quad (4)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, y F es la constante de Faraday (96.845 C/mol). Energía que a su vez, puede ser determinada a partir de los cambios ocurridos en los valores de entalpía y entropía involucrados en cada reacción particular, Ec. (5) (Ganesh, 2016):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

En las Tablas 2 y 3, se muestran las semirreacciones involucradas en algunas de las principales conversiones de reducción electroquímica del CO<sub>2</sub>, incluyendo los valores de energía libre de Gibbs estándar de reacción, así como los potenciales estándar involucrados en varias reacciones de reducción electroquímica a pH = 0 y pH = 7.0 (Ganesh, 2016).

**Tabla 2.** Varios productos que se forman mediante la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> y sus correspondientes energías libres de Gibbs estándar para su formación (Modificado de Ganesh, 2016).

Reacción neta	Semirreacción anódica (proceso de oxidación)	Semirreacción catódica (proceso de reducción)	$\Delta G^\circ_{\text{Reacción}}$ (kJ/mol)
2H <sub>2</sub> O ↔ 2H <sub>2</sub> ↑ + O <sub>2</sub> ↑	2H <sub>2</sub> O → 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> ↑	4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> ↑	474.33
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ CO + H <sub>2</sub> O + 1/2O <sub>2</sub> ↑	H <sub>2</sub> O → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> + 1/2O <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO↑ + H <sub>2</sub> O	257.38
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ HCOOH + 1/2O <sub>2</sub> ↑	H <sub>2</sub> O → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> + 1/2O <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH	269.86
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ HCHO + O <sub>2</sub> ↑	2H <sub>2</sub> O → 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	528.94
CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O ↔ CH <sub>3</sub> OH + 3/2O <sub>2</sub> ↑	3H <sub>2</sub> O → 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> + 3/2O <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	701.87
2CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3O <sub>2</sub> ↑	6H <sub>2</sub> O → 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> + 3O <sub>2</sub> ↑	2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O	1325.56
3CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O ↔ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH + 9/2O <sub>2</sub> ↑	9H <sub>2</sub> O → 18H <sup>+</sup> + 18e <sup>-</sup> + 9/2O <sub>2</sub> ↑	3CO <sub>2</sub> + 18H <sup>+</sup> + 18e <sup>-</sup> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH + 5H <sub>2</sub> O	1962.54
CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O ↔ CH <sub>4</sub> + 2O <sub>2</sub> ↑	4H <sub>2</sub> O → 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> + 2O <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	818.18
2CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O ↔ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 7/2O <sub>2</sub> ↑	7H <sub>2</sub> O → 14H <sup>+</sup> + 14e <sup>-</sup> + 2O <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> + 14H <sup>+</sup> + 14e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 4H <sub>2</sub> O	1468.18
2CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 3O <sub>2</sub> ↑	6H <sub>2</sub> O → 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> + 3O <sub>2</sub> ↑	2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	1331.42

**Tabla 3.** Semirreacciones del cátodo durante la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> (Modificado de Ganesh, 2016).

Semirreacción catódica (proceso de reducción)	$\Delta G^\circ_{\text{Reacción}} = -nFE^\circ_{\text{celda}} \Rightarrow$ $E^\circ_{\text{Celda}} = -\Delta G^\circ_{\text{Reacción}}/nF$ (V vs. NHE a pH = 0)	$E_C$ (a pH = 0) = $E^\circ_{\text{Celda}} + E_A$ (V vs. NHE)	$E_C$ (a pH = 7) = $E^\circ_{\text{Celda}} - 0.059 \times 7$ (V vs. NHE)
4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> ↑	-1.23	-1.23 + 1.23 = 0	-0.41
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO↑ + H <sub>2</sub> O	-1.33	-1.33 + 1.23 = -0.10	-0.51
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH	-1.39	-1.39 + 1.23 = -0.16	-0.57
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-1.37	-1.37 + 1.23 = -0.14	-0.55
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-1.21	-1.21 + 1.23 = 0.2	-0.39
2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O	-1.14	-1.14 + 1.23 = 0.09	-0.32
3CO <sub>2</sub> + 18H <sup>+</sup> + 18e <sup>-</sup> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH + 5H <sub>2</sub> O	-1.13	-1.13 + 1.23 = 0.10	-0.31
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-1.06	-1.06 + 1.23 = 0.17	-0.24
CO <sub>2</sub> + 14H <sup>+</sup> + 14e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 4H <sub>2</sub> O	-1.08	-1.08 + 1.23 = 0.15	-0.26
2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	-1.15	-1.15 + 1.23 = 0.08	-0.33

Estas interpretaciones son esenciales para el diseño exitoso de sistemas de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, así como para la estimación de la energía requerida para la formación de productos en específico. En Termodinámica, la energía libre de Gibbs para la reducción del CO<sub>2</sub> siempre es positiva, por lo que, los potenciales teóricos son negativos (Ganesh, 2016).

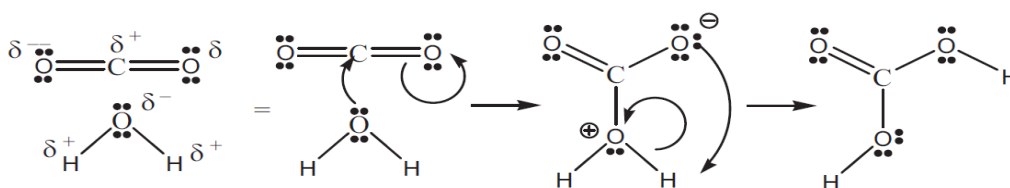


### 1.1.1.1 ESPECIACIÓN DEL CO<sub>2</sub> vs. pH DEL ELECTROLITO

Para la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> en solución acuosa, las soluciones de sales de bicarbonato son frecuentemente empleadas como electrolito soporte, en las que el anión principal es el ion bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>); durante estas reacciones suele emplearse CO<sub>2</sub> por burbujeo y por lo general es considerado como la fuente de carbono (Zhong, *et al.*, 2016).

El CO<sub>2</sub> disuelto en medio acuoso existe en tres a cuatro diferentes formas (o especies), las cuales incluyen CO<sub>2</sub> gaseoso (CO<sub>2(g)</sub>), CO<sub>2</sub> solvatado (CO<sub>2(l)</sub>), ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ion bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), y ion carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), cuyas concentraciones varían de acuerdo con el pH del electrolito acuoso. Es difícil distinguir entre el CO<sub>2(l)</sub> y el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, usualmente son considerados como un solo componente (Ganesh, 2016).

La formación del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tiene lugar mediante la adición nucleofílica de una molécula de agua a la molécula del CO<sub>2</sub>, Figura 3 (Ganesh, 2016).



**Figura 3.** Formación de ácido carbónico a partir de la molécula de CO<sub>2</sub> solvatada con agua (Ganesh, 2016).

La reacción de conversión CO<sub>2</sub> en ácido carbónico es un proceso simple de disolución, que se rige por la ley de Henry. Esta ley establece que la concentración de CO<sub>2</sub> en la solución es proporcional a la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la fase de gas que está en contacto con la fase líquida de la solución, Ec. (6) (Ganesh, 2016).

$$\rho_{CO_2} = K x_{CO_2} \quad (6)$$

Donde  $\rho_{CO_2}$  es la presión parcial del CO<sub>2</sub> (Pa), K es una constante, y  $x_{CO_2}$  es la fracción molar en equilibrio del soluto CO<sub>2</sub> en fase líquida (Ganesh, 2016).

La solubilidad del CO<sub>2</sub> es un parámetro dependiente de la temperatura, a 25 °C, cerca de 90 cm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> se disuelven en 100 mL de agua, Tabla 4 (Ganesh, 2016).

**Tabla 4.** Solubilidad del CO<sub>2</sub> a presión parcial para el CO<sub>2</sub> de 1 bar a diferentes temperaturas (°C) (Modificado de Ganesh, 2016).

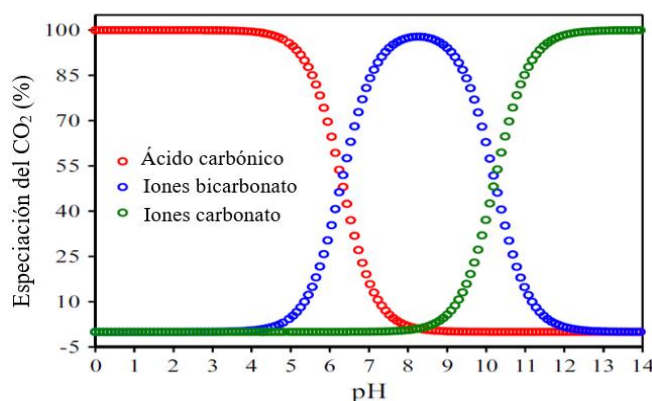
Temperatura (°C)	0	10	20	30	40	50	80	100
Solubilidad (cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> /g de Agua)	1.8	1.3	0.88	0.65	0.52	0.43	0.29	0.26

En la Tabla 5, se enlistan las constantes de equilibrio para la disolución del CO<sub>2</sub> y las constantes de disociación ácida (valores de pKa) de las moléculas resultantes a 25 °C y potencial iónico igual a cero (I=0) (Ganesh, 2016).

**Tabla 5.** Constantes de equilibrio para el CO<sub>2</sub> (Modificado de Ganesh, 2016).

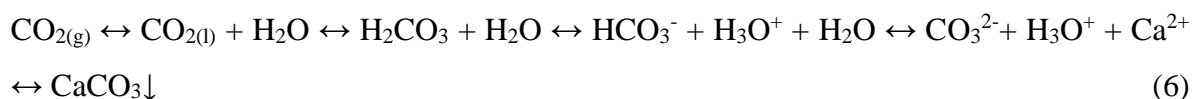
Log de la constante de equilibrio	I = 0 a 25 °C
$[\text{CO}_2] = K_H \text{PCO}_2$	-1.464
$[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] = K_{a1} [\text{CO}_2]$	-6.363
$[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] = K_{a2} [\text{HCO}_3^-]$	-10.329
$[\text{OH}^-] [\text{H}^+] = K_w$	-13.997

El diagrama de distribución de especies para el CO<sub>2</sub>, se muestra en la Figura 4 (Ganesh, 2016):

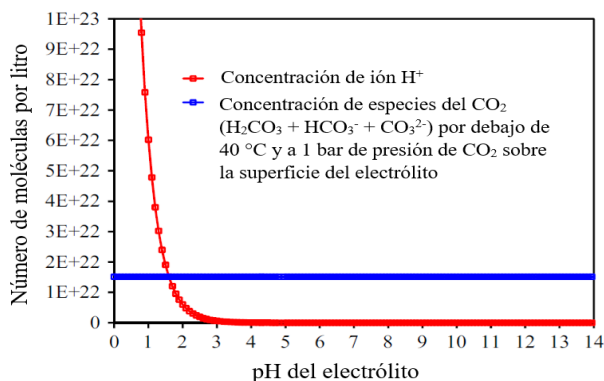


**Figura 4.** Diagrama de especiación del CO<sub>2</sub> en función del pH (Modificado de Ganesh, 2016).

En la Ec. (6), se muestra la secuencia de reacciones para las diferentes formas del CO<sub>2</sub> en solución (Ganesh, 2016).



La reducción de los iones cargados negativamente como lo son el ion bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y el ion carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) es difícil, por lo que los experimentos de reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> se llevan a cabo preferentemente en electrólitos que tienen valores de pH ≤ 6, de modo que las especies en equilibrio del ácido carbónico neutral (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) son quienes experimentan preferentemente los procesos de reducción. Sin embargo, a este pH, la reacción de reducción del CO<sub>2</sub> compite con la reacción de HER, aunque por encima de valores de pH igual a 2, la concentración de especies del CO<sub>2</sub> en solución son mucho más altas que las concentraciones de iones hidrógeno (H<sup>+</sup>), Figura 5 (Ganesh, 2016).



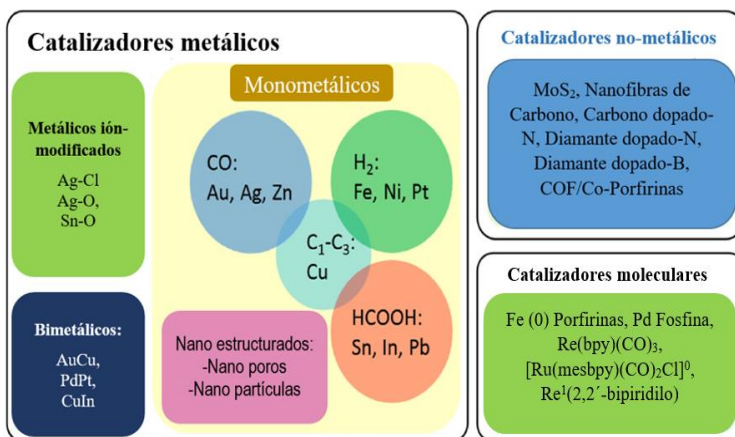
**Figura 5.** Variación en la concentración de las especies de  $H^+$  y del  $CO_2$  en función del pH (Modificado de Ganesh, 2016).

### 1.1.1.2 ELECTROCATALIZADORES EMPLEADOS PARA LA REDUCCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO

La eficiencia de la reducción electroquímica del  $CO_2$  depende en gran medida de la actividad y la selectividad del electrocatalizador catódico, por lo que los electrocatalizadores adecuados son necesarios para promover las reacciones químicas de la electrosíntesis (Kumar *et al.*, 2016).

Los sistemas catalíticos implicados en el proceso de reducción electroquímica del  $CO_2$  podrían ser: metales, óxidos metálicos, complejos inorgánicos, moléculas orgánicas o inorgánicas, semiconductores, enzimas, y sus combinaciones. Además, estos sistemas catalíticos podrían ser homogéneos o heterogéneos (Ganesh, 2014; Kumar *et al.*, 2016).

La mayoría de los electrocatalizadores existentes para la reducción electroquímica del  $CO_2$  pueden ser divididos en tres grupos de catalizadores: metálicos, no-metálicos y moleculares (Figura 6) (Lu y Jiao, 2016).

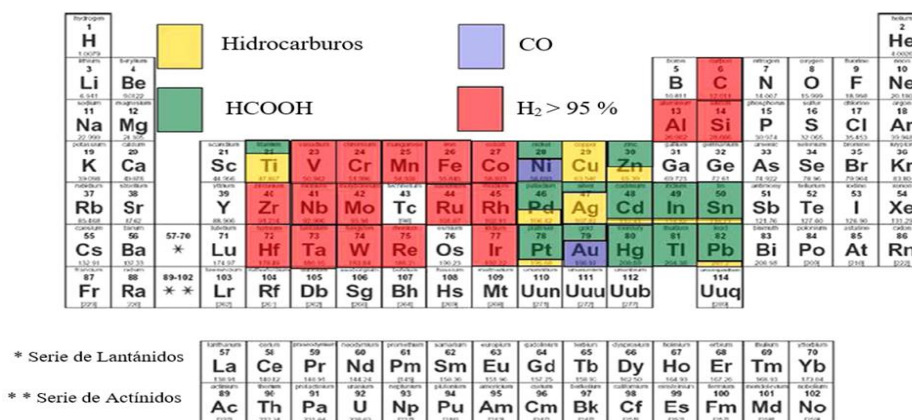


**Figura 6.** Esquema para la clasificación de las principales categorías de electrocatalizadores empleados para la reducción electroquímica del  $CO_2$  (Modificado de Lu y Jiao, 2016).

Los primeros estudios para la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> se centraron en el empleo de catalizadores monometálicos policristalinos, porque son estructuralmente sencillos, fáciles de manejar y robustos, lo que los hace candidatos atractivos para estudios fundamentales. De acuerdo con el producto principal de obtención, los catalizadores monometálicos pueden dividirse en varios grupos: metales selectivos para la generación de CO, por ejemplo, oro (Au), plata (Ag) y zinc (Zn); metales selectivos para obtención de HCOOH, por ejemplo, estaño (Sn), indio (In) y plomo (Pb); y metales selectivos para la producción de H<sub>2</sub>, por ejemplo, hierro (Fe), níquel (Ni) y platino (Pt). Entre todos los catalizadores monometálicos, el cobre (Cu) exhibe una habilidad catalítica distinta, pues es capaz de producir una gran variedad de compuestos químicos como derivados de la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> incluyendo al CO, H<sub>2</sub>, HCOOH, además de hidrocarburos, alcoholes y algunos otros compuestos químicos orgánicos oxigenados (Lu y Jiao, 2016).

Los catalizadores más allá de las estructuras metálicas convencionales, como lo son los catalizadores: nano estructurados metálicos, de metal-ion modificado, bimetálicos y materiales no metálicos, también han sido recientemente reportados como prometedores para catalizar la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub>, y representan nuevas tendencias y áreas de oportunidad en la conversión electroquímica del CO<sub>2</sub> (Lu y Jiao, 2016).

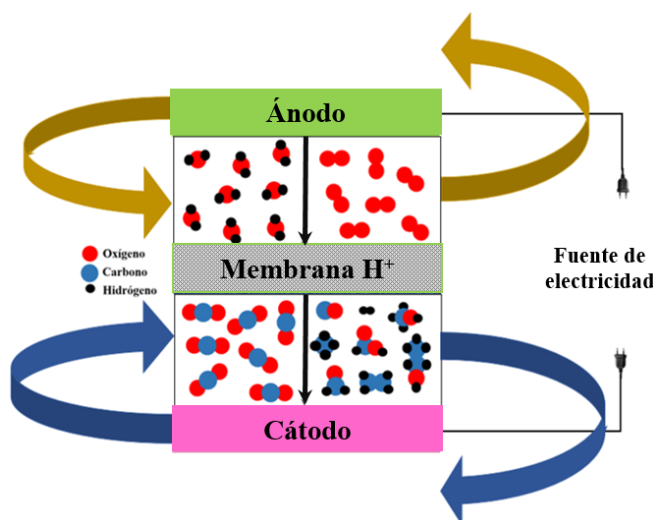
En la Figura 7 se muestran algunos de los elementos químicos que han sido estudiados para ser empleados como electrocatalizadores en la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub>, así como los principales productos de formación al utilizar algún elemento químico en específico para el diseño de sistemas electrocatalíticos de conversión del CO<sub>2</sub> a productos químicos de valor agregado (Ganesh, 2014).



**Figura 7.** Principales productos de formación por la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en KHCO<sub>3</sub> al utilizar algunos elementos químicos como catalizadores catódicos (Modificado de Ganesh, 2014).

### 1.1.1.3 REACTORES ELECTROQUÍMICOS DE MEMBRANA PARA LA REDUCCIÓN DEL CO<sub>2</sub>

La aplicación de los reactores electroquímicos de membrana (ecMRs), para la valorización del CO<sub>2</sub> permite la separación de los compartimentos del catolito y del anolito en el sistema redox, lo que lleva a una separación mejorada de los productos de reacción y con ello, evitar su re-oxidación, Figura 10 (Merino *et al.*, 2016).



**Figura 8.** Reactor electroquímico de membrana (ecMR) para la valorización del CO<sub>2</sub> a productos químicos de valor agregado (Modificado de Merino *et al.*, 2016).

El empleo de membranas en los reactores electroquímicos para la reducción de CO<sub>2</sub> representa un método atractivo, ya que las membranas desempeñan un papel muy importante, pues permiten el uso de volúmenes diferentes tanto del catolito como del anolito, además de que aseguran mejoras para la separación de los productos obtenidos, lo que conduce a ventajas técnicas en el proceso de reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> (Merino *et al.*, 2016).

La literatura establece la aplicación de diferentes tipos de membranas de intercambio iónico para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en celdas divididas, suelen emplearse membranas de intercambio catiónico (CEMs), generalmente membranas Nafion<sup>®</sup>, así como membranas de intercambio aniónico (AEMs), tales como las membranas Selemion<sup>™</sup> (Merino *et al.*, 2016).

### 1.1.1.4 PRINCIPALES RESULTADOS EN LA UTILIZACIÓN DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS DE MEMBRANA PARA LA REDUCCIÓN DEL CO<sub>2</sub>

La Tabla 6 resume el tipo de membranas empleadas, materiales catalíticos y condiciones experimentales en la utilización de reactores electroquímicos de membrana para reducción

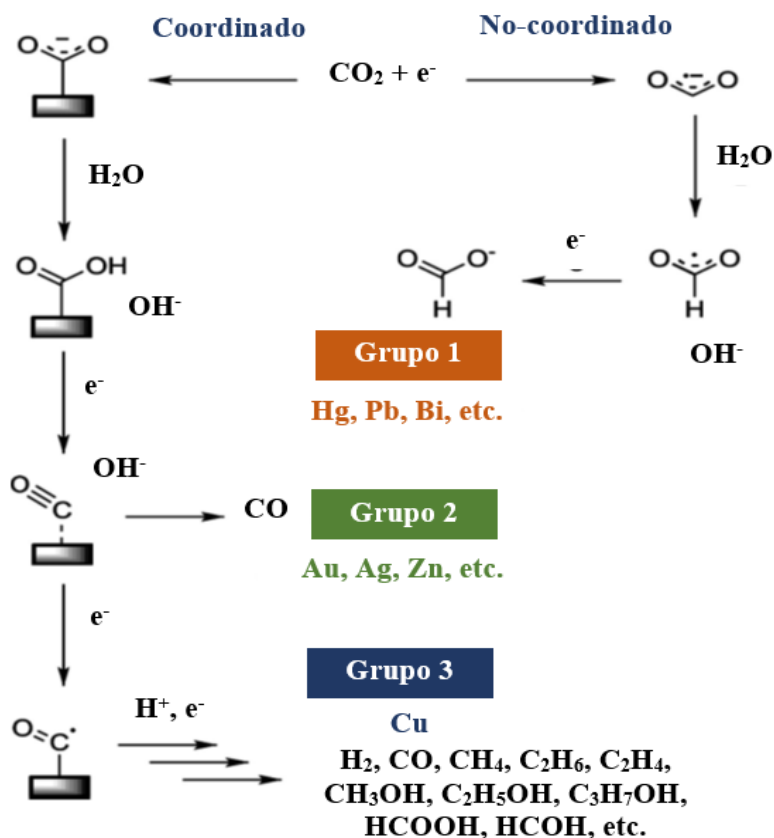
del CO<sub>2</sub> en fases líquido-líquido (L-L) (la fase de gas también puede estar presente en la región del cátodo) (Merino *et al.*, 2016).

**Tabla 6.** Condiciones experimentales, materiales catalíticos, principales productos y resultados significativos de la valorización del CO<sub>2</sub> en reactores electroquímicos de membrana en fases líquido-líquido (L-L ecMRs) (Modificado de Merino *et al.*, 2016).

Membrana	Cátodo	Ánodo	Catolito	Anolito	Productos	E / CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Principales resultados	P (atm)/ T (°C)
Nafion®	Ag	Aleación (1:1) Pt-Ir	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KOH	CO, H <sub>2</sub>	1.38/-	FE CO = 93 %	1/25
Selemion™	Lámina Ag	Lámina Pt	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	CO, H <sub>2</sub> , HCOOH, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CH <sub>4</sub>	1.6 a 1.3/-	FE CO = 90 %, FE HCOOH = 8 %	1/25
Nafion®	Cu <sub>2</sub> O	Ti platini- zado	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	1.3/-	FE CH <sub>3</sub> OH = 8 %	1/25
Nafion®	P laca estañada de Cu	Ti platini- zado	N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KOH	CO, H <sub>2</sub> , HCOOH, CH <sub>4</sub>	-/22	FE HCOOH = 86 %	1/25
Nafion®	Lámina Cu	Lámina Pt	CO <sub>2</sub> , LiOH en CH <sub>3</sub> OH	KOH en CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO, HCOOH,	4/-	FE (CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) = 78 %	-/30
Selemion™	Lámina Cu	Lámina Pt	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	16 productos diferentes	1.35 a 1.07/-	FE CH <sub>4</sub> = 40 %, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 25 %, HCOOH = 86 %	-
Nafion®	Películas Cu <sub>2</sub> O	Malla Pt	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	1.3/-	FE C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 20 %, CH <sub>4</sub> = 5 %, CO = 4 %, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 2.5 %	1/25
Nafion®	Lámina Cu	Lámina Pt	CO <sub>2</sub> , sales de sodio en CH <sub>3</sub> OH	KOH en CH <sub>3</sub> OH	CO, H <sub>2</sub> , HCOOH, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3/-	FE CH <sub>4</sub> = 70.8 % en NaClO <sub>4</sub> / CH <sub>3</sub> OH	-/30
Selemion™	Mesocrista- les Cu	Malla Pt	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	CO, H <sub>2</sub> , HCOOH, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.4 a 0.9/-	FE C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 27.2 %, HCOOH = 17.5%, CO = 7.5 %, CH <sub>4</sub> = 2.7 %	-
Nafion®	Lámina Cu	Malla Pt	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1.65 a - 1.4/-	FE C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 0 - 35 %, H <sub>2</sub> = 10-95 %, CO = 0-13 %, CH <sub>4</sub> = 0-70 %	-
Selemion™	Cu derivado Cu <sub>2</sub> O	Alambre Pt	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO, alcoholes	-1.2/-	FE C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 30 %, H <sub>2</sub> = 15 %, CO = Trazas CH <sub>4</sub> = Trazas Alcoholes = < 15 %	-
Selemion™	Disco de Cu	Alambre Pt	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CO, HCOOH	-1.2/-	FE C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 39 %, H <sub>2</sub> = 50 %, Resto de productos < 10 %	-
Selemion™	Cu	-	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, HCOOH	-1.64/-	FE CH <sub>4</sub> = 33.3 %, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 25.5 %	-/19
Selemion™ (CEM)	Cu cristalino	-	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, HCOOH, H <sub>2</sub>	-1.75/-	Cu (100) FE CH <sub>4</sub> = 49.5 %, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 15.1 %	-/18
Nafion®	Cu <sub>2</sub> O electro- depositado	Malla Pt	CO <sub>2</sub> , KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, HCOOH, H <sub>2</sub>	-1.9/-	FE C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 11 %, H <sub>2</sub> = 50 %, CH <sub>4</sub> = 21 %	1/-

### 1.1.1.5 MECANISMOS PARA LA REDUCCIÓN DEL CO<sub>2</sub> SOBRE LA SUPERFICIE DE ELECTRODOS METÁLICOS

Los mecanismos para la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> sobre la superficie de electrodos metálicos han sido propuestos por diversos autores, como se resume en la Figura 9 (Merino *et al.*, 2016).



**Figura 9.** Mecanismos propuestos para la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> en medio acuoso sobre la superficie de electrocatalizadores metálicos (Modificado de Merino *et al.*, 2016).

La formación de productos con un átomo de carbono (C1) (por ejemplo, CO y HCOOH) en la superficie del catalizador metálico sigue un proceso relativamente simple, que incluye sólo unos cuantos pasos para la conversión química (por ejemplo, adsorción del reactivo, formación del intermediario, la unión de intermedio sobre la superficie del catalizador, y desorción del producto) (Kumar, *et al.*, 2016). Por el contrario, el mecanismo de reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> en orden superior, para la formación de productos con dos o más átomos de carbono (C 2+) en la cadena del compuesto químico obtenido es un proceso complejo con muchas vías posibles que implican pasos tanto electroquímicos como químicos

para la transformación química y sigue siendo objeto de estudio teórico y de debate significativo (Kumar, *et al.*, 2016).



## **HIPÓTESIS**

A partir de la reducción electroquímica del dióxido de carbono en medio acuoso se obtienen productos químicos de valor agregado, principalmente metanol, ácido fórmico, etileno y syngas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), entre otros, con una eficiencia faradaica de al menos el 80 %.

## **OBJETIVO GENERAL**

Obtener productos químicos valor agregado, como productos derivados de la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- i. Diseñar y caracterizar al electro-catalizador catódico empleado para la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso (electrodo de Ag modificado con electrodepósitos de partículas de Cu).
- ii. Establecer las condiciones del sistema electroquímico para la reducción del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso.
- iii. Determinar los productos químicos obtenidos mediante la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso por cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a detector de índice de refracción (HPLC-IR).
- iv. Determinar la eficiencia faradaica del proceso de reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso para cada producto químico obtenido.



# **Capítulo II:**

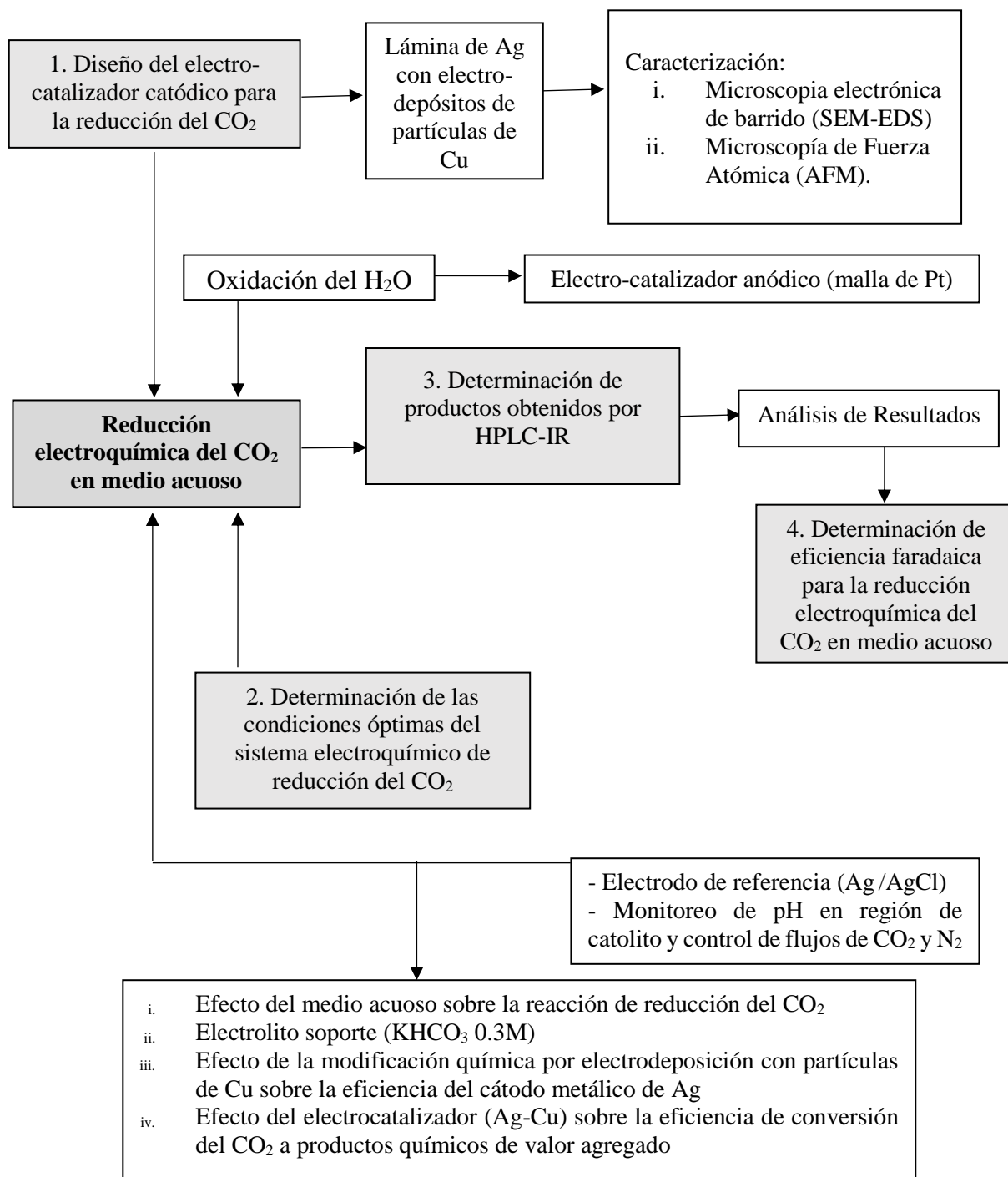
## **Materiales y Métodos**



## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.0 METODOLOGÍA PROPUESTA

En la Figura 10 se muestra la metodología propuesta para la realización del experimento.

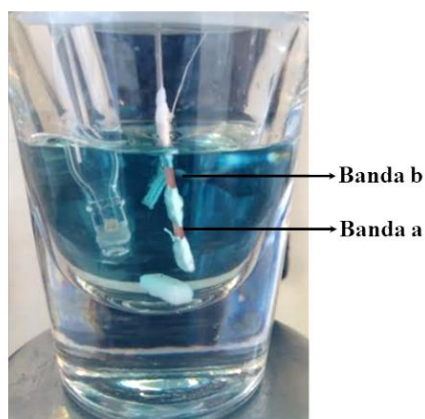


**Figura 10.** Diagrama de flujo para la metodología experimental propuesta (Basado en Ganesh, 2014; Zhao y Wang, 2016).

## 2.1 DISEÑO DEL ELECTROCATAZALIZADOR CATÓDICO

El electrodo bimetalico de Ag-Cu fue obtenido mediante el método de electrólisis a potencial controlado. El electrolito de depósito fue preparado a partir de una solución 1.0 M de sulfato de cobre pentahidratado grado reactivo ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.8 %) (BAKER<sup>®</sup>).

Se utilizó una solución 1.0 M de ácido perclórico grado analítico (Fermont<sup>®</sup>) como electrolito soporte. Una lámina delgada de Ag se utilizó como electrodo de trabajo (1 mm de grosor, 2  $\text{cm}^2$  de área y pureza al 99.99 %, Peñoles<sup>®</sup>). La lámina de Ag fue lavada con solución de ácido nítrico grado analítico (Fermont<sup>®</sup>) al 1 %, después fue lavada con etanol grado analítico (Fermont<sup>®</sup>) y agua desionizada para eliminar el óxido formado sobre su superficie, así como los posibles restos de grasa que pudieran estar presentes. Los experimentos para el depósito fueron realizados en una celda de vidrio de 20 mL con un sistema de tres electrodos conectado a un potenciostato (cátodo: lámina de Ag, ánodo: malla de platino y electrodo de referencia: Ag/AgCl). La superficie no activa de la lámina de Ag se cubrió con material aislante (teflón) para asegurar que sólo cierta superficie de la lámina de Ag fuera modificada con partículas de Cu por electrodeposición (bandas a y b). Para caracterizar al electrolito soporte ( $\text{HClO}_4$  1.0 M) y al metal a depositar (Cu), se empleó voltamperometría cíclica (VC). Una vez que se determinaron las barreras correspondientes con los potenciales de óxido-reducción para el metal de depósito (Cu), se estableció el valor del potencial (-520 mV) a programar para establecer las condiciones de electrólisis a potencial controlado (CPE) para realizar el depósito del Cu sobre la lámina de plata, ver Figura 11.



**Figura 11.** Preparación del electrodo bimetalico Ag-Cu, experimento de CPE a -520 mV vs electrodo de Ag/AgCl durante 5 min. Se observan las regiones que fueron modificadas con electrodepositos de Cu (bandas a y b).

Los tiempos para los experimentos de CPE fueron: 5, 10 y 15 min para la reducción del Cu sobre la Ag laminar (depósitos de Cu sobre Ag). Los electrodos bimetalicos de Ag-Cu preparados, fueron lavados con agua desionizada y secados en el horno a 50 °C.

### **2.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO BIMETÁLICO Ag-Cu**

Las técnicas analíticas empleadas para la caracterización del electrocatalizador catódico (electrodo bimetalico de Ag-Cu) fueron: microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

#### **2.1.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

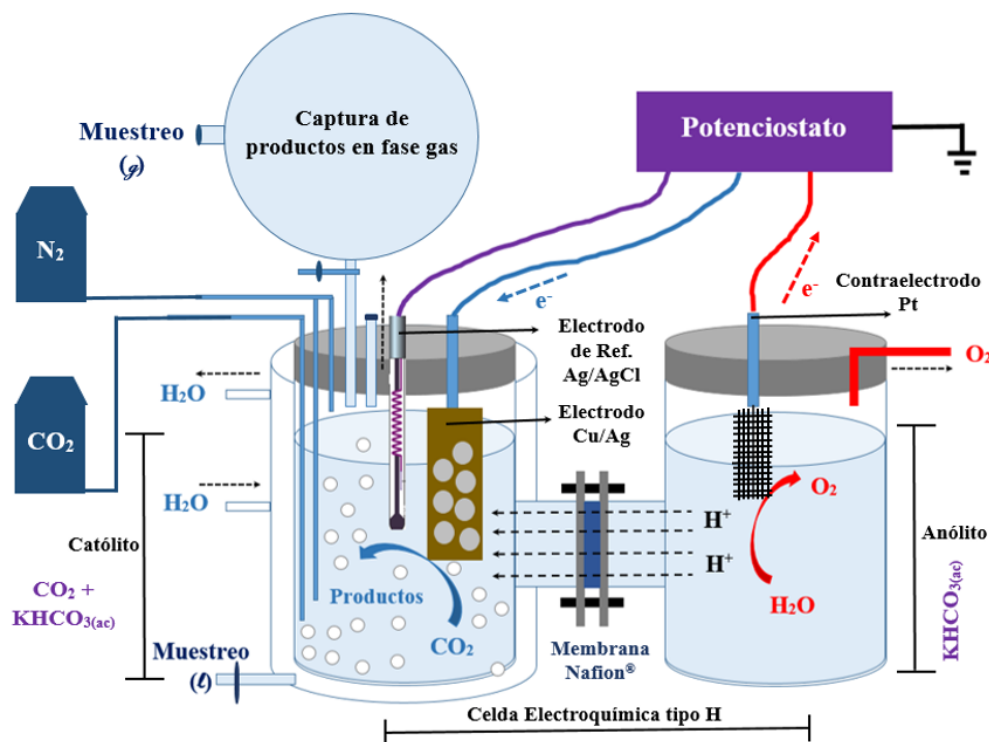
La caracterización de la superficie de los electrodos de Ag-Cu fue realizada empleando microscopía electrónica de barrido para obtener información morfológica de los electrodepositos de las partículas de Cu sobre la superficie de la lámina de Ag. La caracterización fue realizada en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV con voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, resolución máxima de 5 nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios. Alcanza magnificaciones de 30x a 300,000x. Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

#### **2.1.1.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)**

Con la finalidad de conocer la altura, así como la información correspondiente a la topografía tridimensional de los electrodepositos de las partículas metálicas de Cu sobre la lámina de Ag: tamaño, forma, periodicidad de detalles y rugosidad superficial de los electrodos bimetalicos Ag-Cu, se empleó un microscopio de fuerza atómica modelo MFP-3D Origin, ASYLUM RESEARCH, con un rango de barrido XY de 90  $\mu\text{m}$  a  $=1 \mu\text{m}$  y de 10  $\mu\text{m}$  en Z. Escáner desacoplado en XY y Z. Permite la generación de perspectiva en 3D con imágenes de resolución de 192 a 448 puntos por línea.

## **2.2 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO<sub>2</sub>**

La reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> (INFRA<sup>®</sup>, 99.995 %), se llevó a cabo empleando una celda electroquímica tipo H con un volumen de operación de 200 mL, el electrodo modificado de Ag-Cu fue empleado como electrodo de trabajo (cátodo), el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl y como contraelectrodo (ánodo) se usó una malla de Pt, ver la Figura 12.



**Figura 12.** Esquema gráfico del experimento para la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> (Elaboración propia con información de Zhao y Wang, 2016)

Los tres electrodos fueron sumergidos en solución acuosa 0.3 M de bicarbonato de potasio grado reactivo (KHCO<sub>3</sub>, 99.7 %, MEYER<sup>®</sup>) que fue empleado como electrolito. Fueron burbujeados tanto CO<sub>2(g)</sub> (INFRA<sup>®</sup>, 99.995 %) como N<sub>2(g)</sub> (INFRA<sup>®</sup>, 99.995 %) en la solución del electrolito con la finalidad de mantener el ambiente acuoso saturado con CO<sub>2</sub> y por otra parte desplazar al oxígeno disuelto en la disolución. El tiempo de burbujeo del nitrógeno fue de 3 min a un flujo de 35 mL min<sup>-1</sup> y el tiempo de burbujeo del CO<sub>2</sub> fue de 5 min a un flujo de 25 mL min<sup>-1</sup>.

Las mediciones fueron controladas con un potencióstato BASi<sup>®</sup> EC Epsilon. Los potenciales aplicados al sistema fueron específicos con base en el potencial de reducción estándar del compuesto químico de interés a obtener, principalmente metanol, ácido fórmico y syngas, entre otros (ver Tabla 3). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, se monitoreó el pH. Los experimentos para la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> fueron realizados con cronopotenciometría a diferentes tiempos programados por cada ensayo a realizar (15, 25 y 35 min), cada experimento fue realizado por triplicado.

Puede observarse en la Figura 12 que el sistema al operar en modo cerrado, contó con puertos de muestreo tanto para los productos obtenidos en fase líquida como en fase gaseosa.

## **2.3 DETERMINACIÓN DE LOS PRODUCTOS QUÍMICOS OBTENIDOS MEDIANTE LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE HPLC-IR**

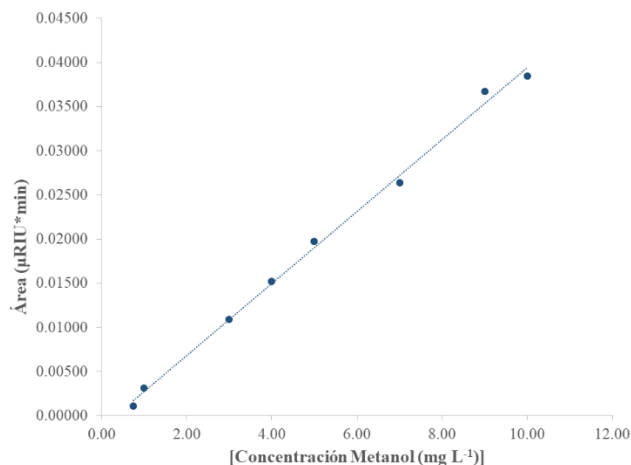
Una vez realizados los experimentos de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en medio acuoso, las muestras de reacción fueron inyectadas al cromatógrafo de HPLC acoplado a un detector de índice de refracción (IR). El equipo utilizado fue un sistema cromatográfico Vanquish Duo System de Thermo Scientific<sup>®</sup>, acoplado a detectores de UV e índice de refracción (IR). Se desarrolló un método analítico para la determinación de productos químicos de interés obtenidos a partir de la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, se prepararon curvas de calibración para los compuestos químicos: metanol grado HPLC (Fermont<sup>®</sup>), etanol grado analítico (Fermont<sup>®</sup> al 99.8 %), ácido fórmico grado analítico (Millipore<sup>™</sup> al 99 %) y ácido acético grado analítico (Millipore<sup>™</sup> al 99 %).

A continuación, se detallan las condiciones generales del método cromatográfico empleado:

- i. La determinación fue realizada con el método de alcoholes/ácidos carboxílicos
- ii. El volumen de inyección fue de 20 µL con una tasa de flujo de fase móvil de 0.25 mL min<sup>-1</sup>.
- iii. La fase móvil fue una disolución 5 mM de ácido sulfúrico grado analítico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fermont<sup>®</sup>).
- iv. La columna utilizada fue una Carbomix H NP5, 8 % crosslinking, diámetro de partícula 5 µm, NP 4.6 x 300 mm, 20 cm de longitud (Zorbax).
- v. Detector: IR con temperatura de operación a 35 °C.
- vi. Temperatura de 35 °C en la columna y 4 °C en el automuestrador.
- vii. El software empleado para el análisis de datos fue Chromeleon<sup>®</sup> 7.

### **2.3.1 PREPARACIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA ALCOHOLES Y ÁCIDOS CARBOXÍlicos PARA SU DETERMINACIÓN POR HPLC-IR**

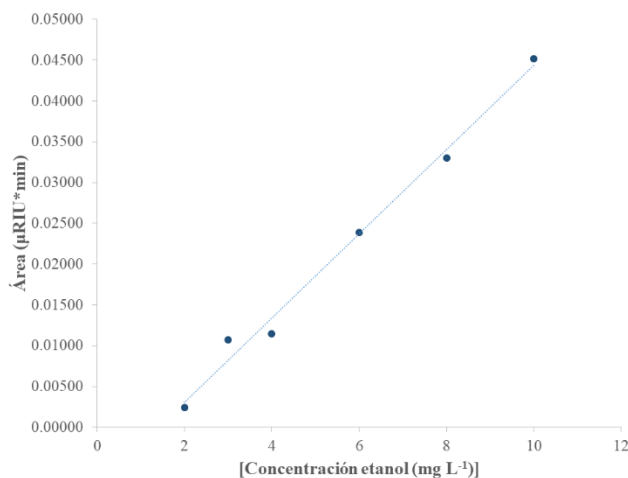
En la Figura 13, se muestra la curva de calibración por HPLC-IR para el metanol con un rango de concentraciones de 0.75 a 10.00 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 13.** Curva de calibración para metanol por HPLC-IR en el rango de concentraciones de 0.75 a 10.00 mg L<sup>-1</sup>.

La ecuación de regresión lineal obtenida para la curva de calibración de metanol fue  $y = 0.00411x - 0.0013$  con un coeficiente de determinación lineal,  $r^2 = 0.9967$ . El tiempo de retención ( $t_R$ ) para el metanol fue de 15.317 min.

En la Figura 14, se muestra la curva de calibración por HPLC-IR para el metanol con un rango de concentraciones de 2.00 a 10.00 mg L<sup>-1</sup>.

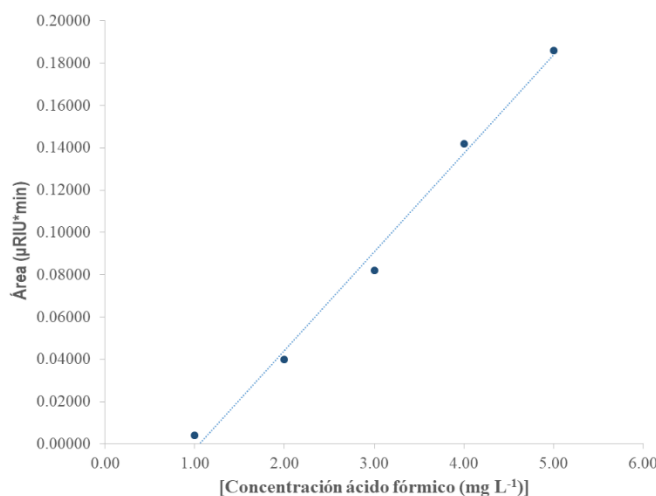


**Figura 14.** Curva de calibración para etanol por HPLC-IR en el rango de concentraciones de 2.00 a 10.00 mg L<sup>-1</sup>.

La ecuación de regresión lineal obtenida para la curva de calibración fue  $y = 0.0052x - 0.0073$  con un coeficiente de determinación lineal,  $r^2 = 0.9906$ . El tiempo de retención ( $t_R$ ) para el etanol fue de 16.678 min.



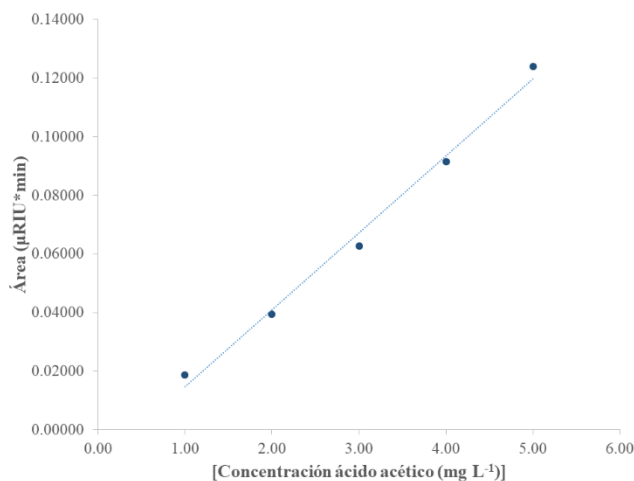
En la Figura 15, se muestra la curva de calibración por HPLC-IR para el ácido fórmico con un rango de concentraciones de 0.50 a 5.00 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 15.** Curva de calibración para ácido fórmico por HPLC-IR en el rango de concentraciones de 0.50 a 5.00 mg L<sup>-1</sup>.

La ecuación de regresión lineal obtenida para la curva de calibración fue  $y = 0.0466x - 0.0049$  con un coeficiente de determinación lineal,  $r^2 = 0.9926$ . El tiempo de retención ( $t_R$ ) para el ácido fórmico fue de 11.717 min.

En la Figura 16, se muestra la curva de calibración por HPLC-IR para el ácido fórmico con un rango de concentraciones de 0.50 a 5.00 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 16.** Curva de calibración para ácido acético por HPLC-IR en el rango de concentraciones de 0.50 a 5.00 mg L<sup>-1</sup>.

La ecuación de regresión lineal obtenida para la curva de calibración fue  $y = 0.0263x - 0.0115$  con un coeficiente de determinación lineal,  $r^2 = 0.9912$ . El tiempo de retención ( $t_R$ ) para el ácido acético fue de 13.077 min.

## 2.4 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA FARADAICA PARA LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO<sub>2</sub> EN MEDIO ACUOSO

El rendimiento de un proceso de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> es evaluado en términos de la eficiencia faradaica (FE), la eficiencia energética (EE) y la densidad de corriente (CD). La FE representa el porcentaje de electrones que terminan en el producto deseado, Ec. (8) (Merino *et al.*, 2016):

$$FE (\%) = \frac{z \cdot n \cdot F}{Q} \times 100 \quad (8)$$

Donde  $z$  es el número de electrones intercambiados,  $n$  es el número de moles de un producto,  $F$  es constante de Faraday (96 485 C mol<sup>-1</sup>), y  $Q$  representa la carga pasada en el sistema (C). La EE se refiere a la cantidad de energía en los productos, dividida por la cantidad de energía eléctrica pasada por el sistema, se define por la Ec. (9) (Merino *et al.*, 2016):

$$EE = \sum_k \frac{E_k^0 \cdot FE_k}{E_k^0 + \eta} \text{ (Adimensional)} \quad (9)$$

Donde  $E_k^0$  es el potencial de equilibrio en la celda para un producto específico  $k$  (V),  $FE_k$  es la FE del producto  $k$ , y  $\eta$  es el potencial de la celda (V).

Y finalmente, la CD, que se relaciona con la tasa de conversión de la reacción electroquímica, generalmente se expresa en mA cm<sup>-2</sup>. El objetivo de un proceso de electrorreducción CO<sub>2</sub> eficiente es alcanzar altas EE y velocidades de reacción para la conversión de CO<sub>2</sub> (por ejemplo, altas CDs). Por lo tanto, altas eficiencias faradaicas y bajos potenciales en el cátodo y el ánodo son necesarios con el fin de llevar la tecnología a una escala industrial (Merino *et al.*, 2016).



# **Capítulo III:**

## **Resultados y Discusión**

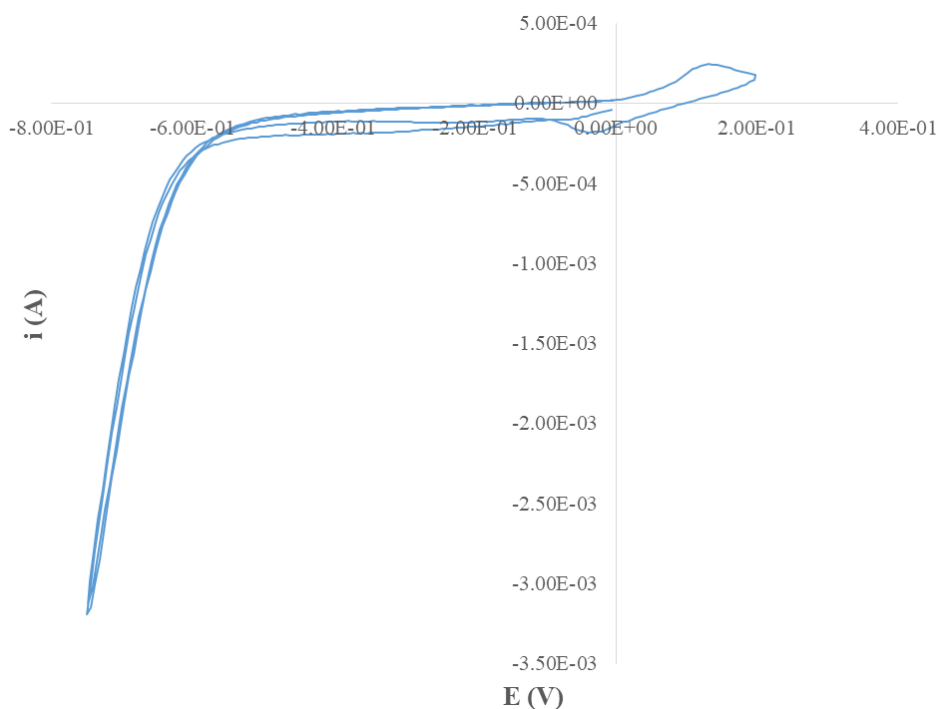


### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 ANÁLISIS PREVIOS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PARA EL ELECTRODO BIMETÁLICO DE Ag-Cu

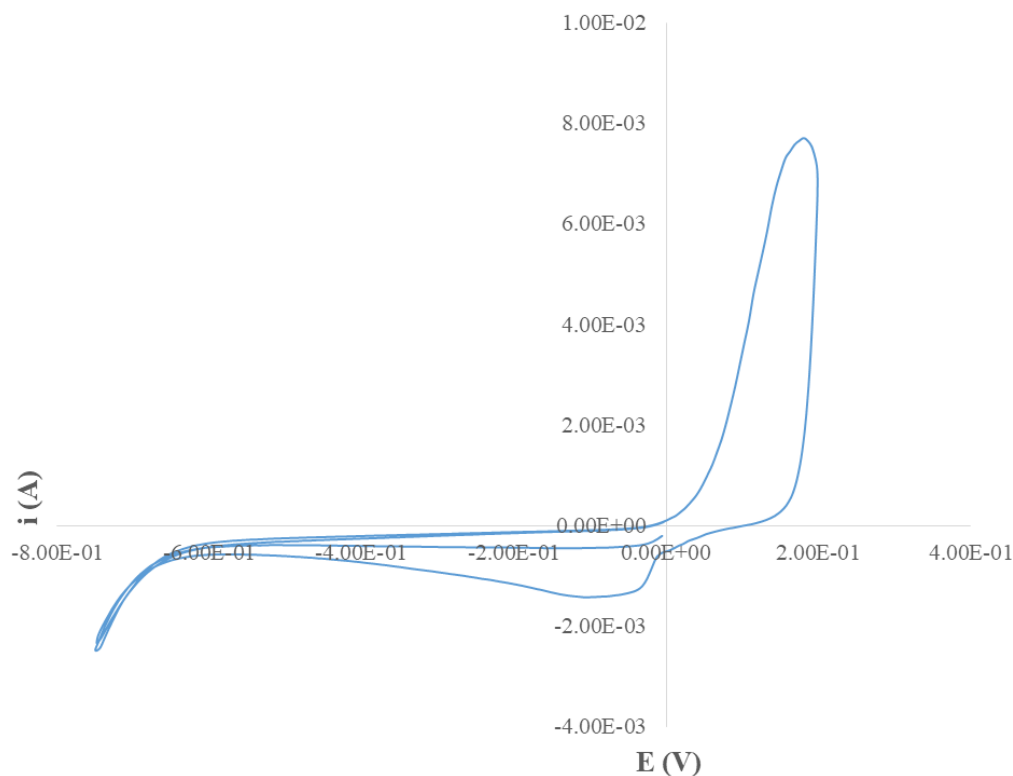
Una de las técnicas que más se emplea para caracterizar especies químicas es la voltamperometría cíclica (VC), ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos.

Para caracterizar el electrolito soporte se empleó voltamperometría cíclica (V), se utilizó el siguiente sistema de electrodos: electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, malla de Pt como contra electrodo (ánodo) y una lámina de Ag como electrodo de trabajo (cátodo). El electrolito soporte empleado fue ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$  1.0 M). En la Figura 17 se muestra el voltamperograma de VC obtenido para el sistema electroquímico.



**Figura 17.** Voltamperograma cíclico para el blanco de Plata en  $\text{HClO}_4$  1.0 M con un intervalo de potencial de -750 mV a 200 mV vs electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la Figura 18 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para la solución 0.5 M de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), la finalidad de realizar dicho estudio fue determinar los potenciales redox de  $\text{Cu}^0$  para seleccionar el potencial (de reducción) a aplicar al sistema para depositar  $\text{Cu}^0$  sobre la superficie laminar del electrodo de Ag $^0$ .



**Figura 18.** Voltamperograma cíclico para la solución 0.5 M de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en  $\text{HClO}_4$  1.0 M con un intervalo de potencial de -750 mV a 200 mV vs electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Para caracterizar a los metales constituyentes del electrodo bimetalico, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica. En las figuras 17 y 18, se muestran los voltamperogramas obtenidos para la Ag y el Cu, respectivamente.

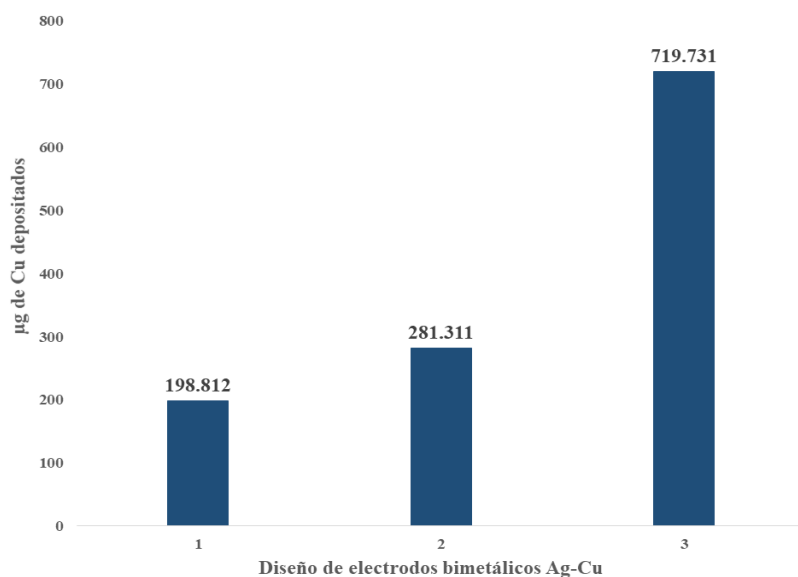
### 3.2 ELECTRÓLISIS A POTENCIAL CONTROLADO (CPE)

Una vez realizados los experimentos de CPE (-520 mV vs electrodo de Ag/AgCl), se calculó la cantidad de Cu depositada sobre la superficie laminar de la Ag para cada diseño de electrodo bimetalico Ag-Cu, los ensayos de electrólisis a potencial controlado fueron programados a tiempos de 5, 10 y 15 min para obtener los diseños de electrodos 1, 2 y 3. Cada diseño se obtuvo por duplicado.

La cantidad de cobre depositada fue calculada empleando la ley de Faraday de la electrólisis (ecuación 10).

$$Q = nFN \tag{10}$$

Donde  $Q$  representa la carga en Coulombs,  $n$  el número de electrones involucrado en el proceso de óxido-reducción,  $F$  la constante de Faraday ( $96\,485\text{ C mol}^{-1}$ ) y  $N$  el número de moles.



**Figura 19.** Cantidades de Cu depositadas sobre la plata laminar al aplicar CPE (-520 mV vs electrodo de Ag/AgCl) a tiempos de 5, 10 y 15 min.

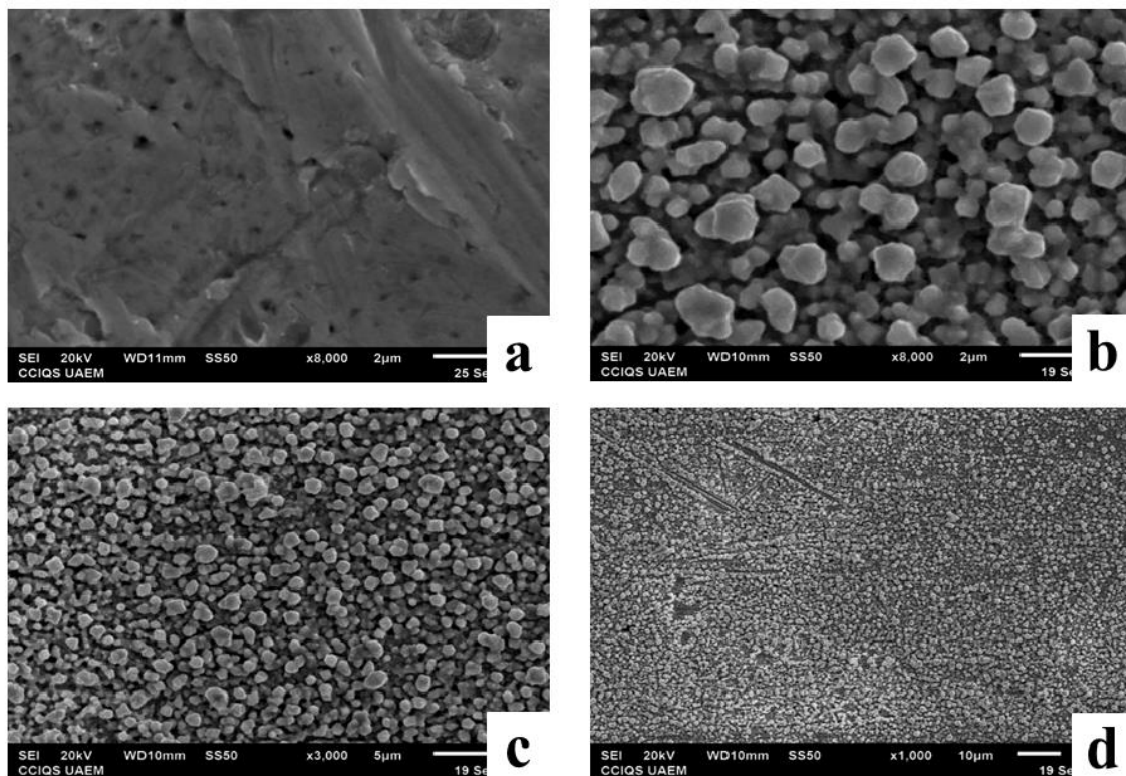
Las cantidades de Cu depositadas para los diseños de electrodos bimetálicos fueron las siguientes: diseño 1,  $198.812 \pm 2.361$  µg; diseño 2,  $281.311 \pm 1.657$  µg; y, diseño 3,  $719.731 \pm 1.761$  µg. La cantidad de Cu depositada en los diseños de electrodos bimetálicos, no sigue una tendencia lineal, lo cual podría deberse a diversos fenómenos; entre ellos, la modificación de la superficie laminar de Ag debida a la nucleación metálica de Cu que se va depositando en función del tiempo sobre ella.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO BIMETÁLICO Ag-Cu

La caracterización de un catalizador consiste en una serie de análisis a través de diversas técnicas que tienen por objetivo primordial, obtener información sobre las características físicas y estructurales de un material que previamente ha sido sintetizado o modificado. Contar con información del electrodo bimetálico de Ag-Cu, es esencial para poder determinar el papel de este catalizador en el proceso de reducción electroquímica de dióxido de carbono en medio acuoso. A continuación, se proporcionan los resultados que ilustran las características morfológicas y topológicas de los electrodos bimetálicos de Cu-Ag obtenidos.

#### 3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la Figura 20, se muestran micrografías de SEM para la lámina de Ag sin modificar (**20a**) y para la lámina de Ag con electrodepositos de Cu (**20b**, **20c** y **20d**).

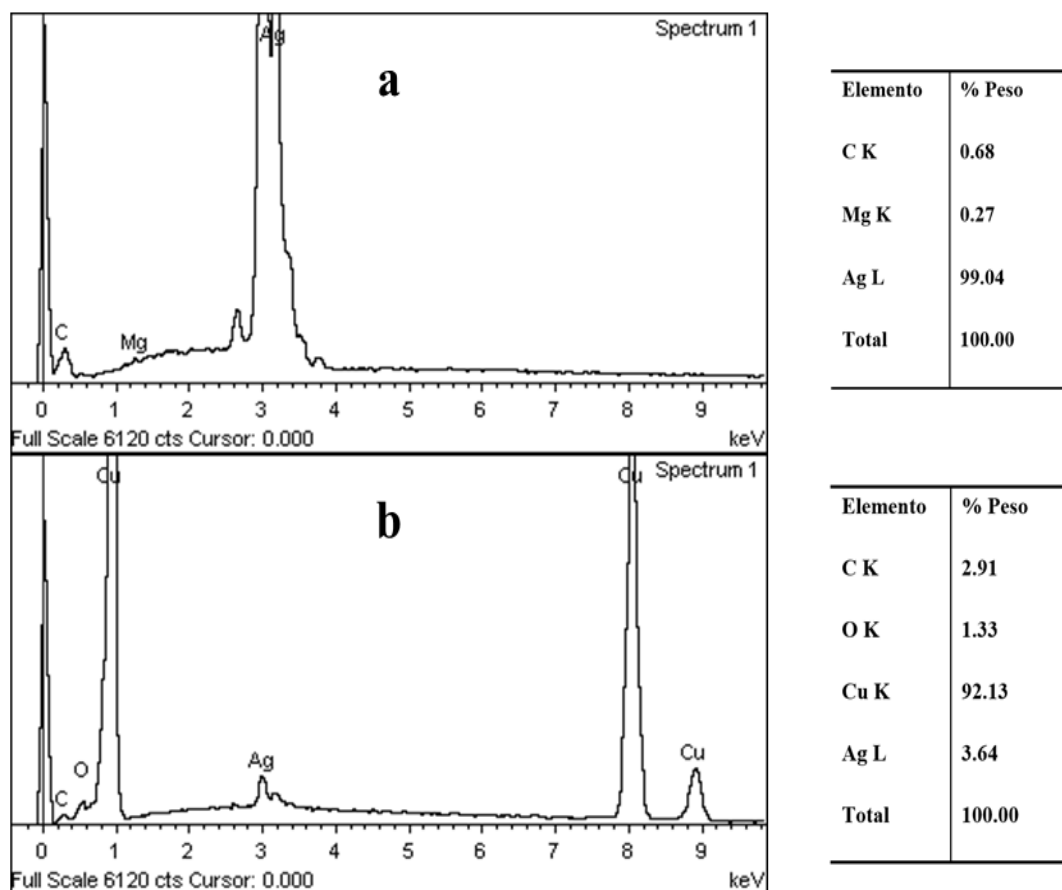


**Figura 20.** Micrografías de SEM: **a.** lámina de Ag sin modificar; **b., c., y d.** lámina de Ag con electrodeósitos de Cu al tiempo de 5 min mediante CPE (-520 mV vs electrodo de Ag/AgCl) a diferentes aumentos (banda 1a).

En las micrografías se puede apreciar que la morfología sobre la superficie de la lámina de Ag sufre modificación después de la electrodeposición con partículas metálicas de Cu. En la micrografía **20a** que corresponde con la lámina de Ag sin modificar se puede apreciar una morfología superficial que presenta patrones de porosidad característicos, distinta a la morfología superficial que se observa en la micrografía **20b**, la cual corresponde con el diseño de electrodo 1 y la banda a del mismo, al tiempo de 5 min de CPE a -520 mV vs electrodo de Ag/AgCl, ambas micrografías en escala de 2  $\mu\text{m}$ . Las micrografías **20c** y **20d**, corresponden con el mismo diseño del electrodo bimetalico y misma banda (**1a**) en escalas de 5 y 10  $\mu\text{m}$  respectivamente. La morfología superficial que presenta el electrodo bimetalico de Ag-Cu se caracteriza por presentar nucleaciones definidas y regulares para el crecimiento de los depósitos metálicos de Cu.

Con la finalidad de corroborar la composición elemental a nivel superficial de la lámina de Ag y la de los electrodos bimetalicos de Ag-Cu, se realizó la caracterización mediante SEM-

EDS. En la Figura 21, se muestran los espectros de EDS para la lámina de Ag (**21a**) y para la banda **1a** del electrodo bimetalico de Ag-Cu (**21b**).



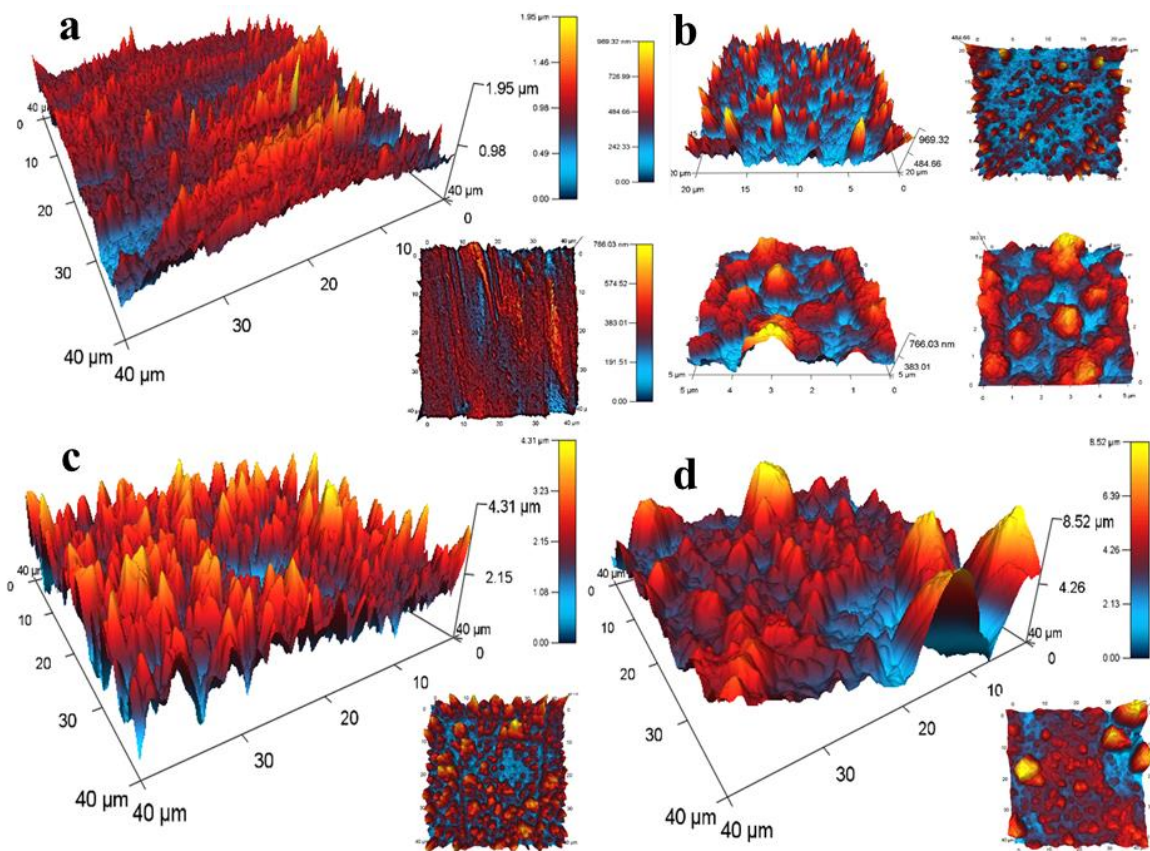
**Figura 21.** Espectros de SEM-EDS para la lámina de Ag y para la banda 1a del electrodo bimetalico Ag-Cu

Los resultados del análisis por SEM-EDS indican que la lámina de Ag tiene una composición elemental superficial de al menos 99 % de pureza, información que corresponde con las especificaciones indicadas por el proveedor para dicho material (Figura **21a**). En el caso del análisis elemental superficial para los electrodos bimetalicos de Ag-Cu, se obtuvo en promedio un resultado de al menos el 90 % de Cu sobre las superficies muestreadas y que fueron electrodepositadas con cobre previamente, lo que indica una alta superficie de modificación por crecimiento nuclear de cobre metálico sobre la plata laminar (Figura **21**).



### 3.3.2 MICROSOCPÍA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

En la Figura 22, se muestran micrografías de AFM para las bandas 1a, 2a y 3a del electrodo bimetalico de Ag-Cu.



**Figura 22.** Micrografías de AFM con información topológica sobre los depósitos de Cu sobre la lámina de Ag (CPE a -520 mV vs Ag/AgCl, 5, 10 y 15 min,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1.0 M, en  $\text{HClO}_4$  1.0 M) para las bandas 1a, 2a y 3a.

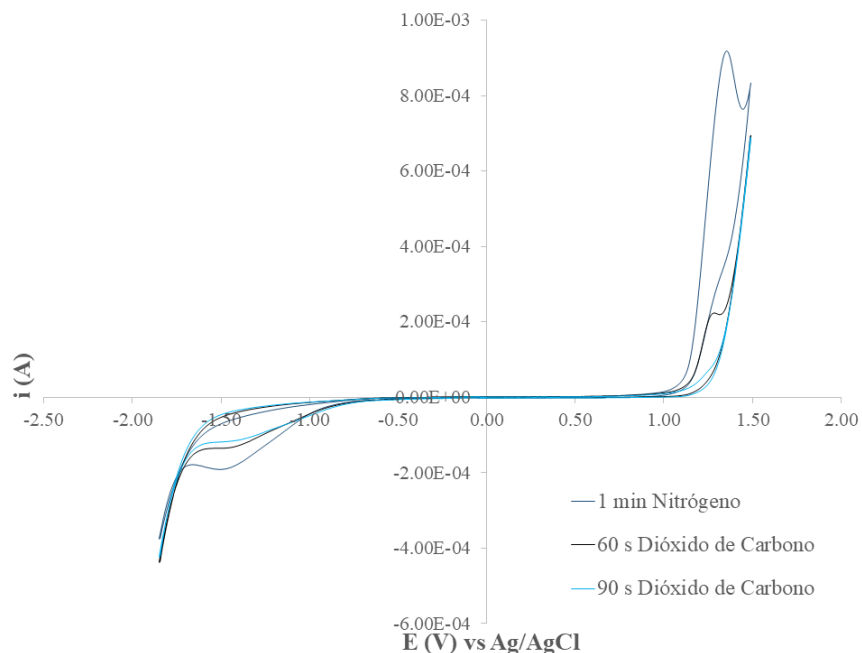
Las micrografías **22a** y **22b** corresponden con los depósitos de Cu al tiempo de 5 min, las micrografías **22c** y **22d** a los tiempos de 10 y 15 min respectivamente. Puede apreciarse que la cantidad de Cu depositada es directamente proporcional al tiempo de duración de los experimentos de CPE; conforme aumentan los tiempos en los experimentos de CPE también aumenta la cantidad de electrodepósitos por nucleación metálica de Cu sobre la lámina de Ag. En las micrografías **22a** y **22b**, se muestra que la altura máxima alcanzada para la banda 1a es de 1.95 μm, también se puede observar en color azul (micrografía **b**.) una alta área de Ag sin Cu. En las micrografías **22c** y **22d**, se observa que las alturas máximas son de 4.31 y 8.52 μm respectivamente, en estos casos se aprecian núcleos metálicos más altos y con un diámetro promedio mayor que los presentados en las micrografías **22a** y **22b**. Las

micrografías muestran crecimientos irregulares; sin embargo, la cantidad depositada de Cu sobre lámina de Ag es directamente proporcional al tiempo de potencial programado para cada experimento de CPE.

### 3.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DEL ELECTRODO BIMETÁLICO DE Ag-Cu PARA SU EMPLEO EN LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO<sub>2</sub>

Una vez caracterizado el electrodo bimetalico de Ag-Cu, se realizaron pruebas electroquímicas para determinar las condiciones de trabajo a establecer durante los experimentos de reducción electroquímica del dióxido de carbono en medio acuoso.

Inicialmente, se realizaron pruebas mediante VC empleando un electrodo de pasta de carbono (PC) como electrodo de trabajo, una malla de Pt como contraelectrodo y el electrodo de referencia de Ag/AgCl, el electrolito soporte utilizado fue KHCO<sub>3(ac)</sub> 0.3 M. Se burbujeó nitrógeno durante un minuto y posteriormente se burbujeó dióxido de carbono a diferentes tiempos. En la Figura 23 se muestra el voltamperograma obtenido.



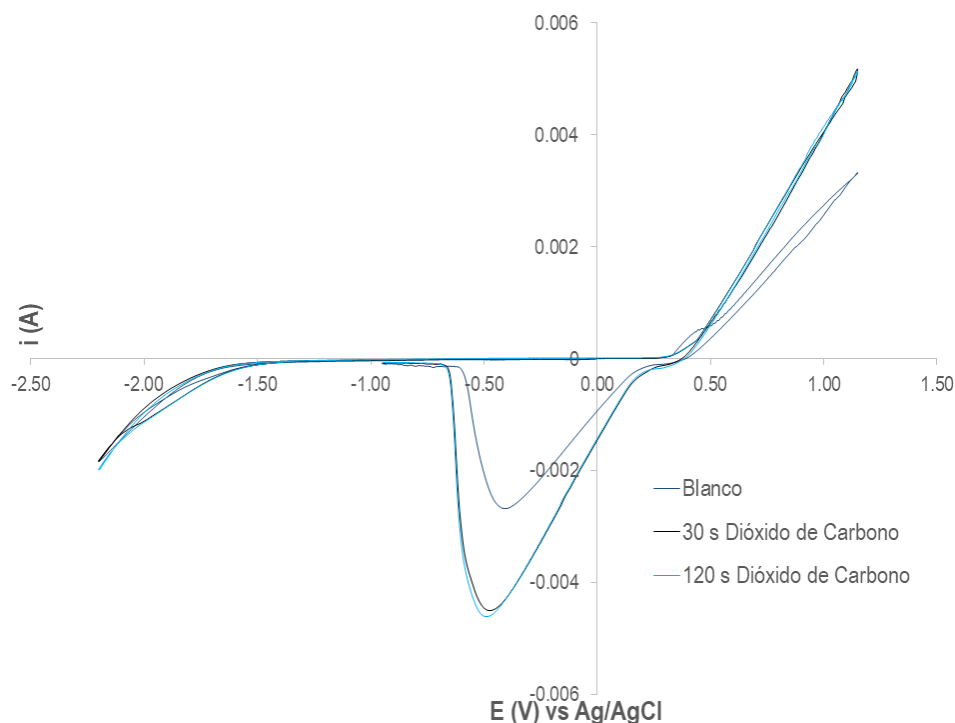
**Figura 23.** Voltamperograma cíclico obtenido para el burbujeo de CO<sub>2</sub> a diferentes tiempos empleando el electrodo de PC como electrodo de trabajo. Programa de potencial de -1 800 mV a 1 500 mV vs electrodo de Ag/AgCl.

La onda de oxidación que se observa inicialmente (al minuto de burbujeo con N<sub>2</sub>), puede asociarse a algún componente del electrolito soporte empleado, y al burbujeo CO<sub>2</sub>, la onda se ve disminuida por la saturación del gas en el seno de la disolución de electrolito soporte. Se realizaron burbujeos de CO<sub>2</sub> de 60 s hasta completar 450 s en periodos de 30 s, a partir

del tiempo de 90 s de burbujeo de  $\text{CO}_2$  la tendencia observada fue la misma en la familia de voltamperogramas obtenidos.

En ambos procesos observados en el voltamperograma disminuye la intensidad de corriente de los picos de oxidación y reducción por la saturación del sistema con del  $\text{CO}_2$ .

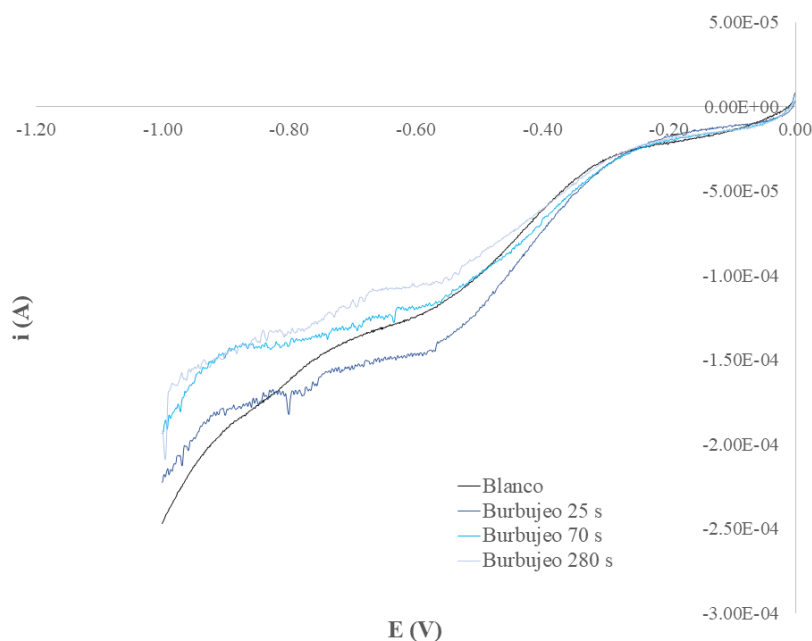
Una vez realizados los ensayos de VC empleando el electrodo de PC, se procedió a realizar igualmente ensayos de VC utilizando un alambre de Ag de alta pureza con electrodepositos de Cu como electrodo de trabajo, una malla de Pt como contraelectrodo y el electrodo de referencia de Ag/AgCl, el electrolito soporte utilizado fue  $\text{KHCO}_3(\text{ac})$  0.3 M. Se burbujó nitrógeno durante un minuto y posteriormente se burbujó dióxido de carbono a diferentes tiempos. En la Figura 24 se muestra el voltamperograma obtenido.



**Figura 24.** Voltamperograma cíclico obtenido para el burbujeo de  $\text{CO}_2$  a diferentes tiempos empleando el electrodo bimetalico de Ag-Cu como electrodo de trabajo. Programa de potencial de - 2 150 mV a 1 250 mV vs electrodo de Ag/AgCl.

Las ondas de reducción que se observan en el voltamperograma son características de los metales, en este caso para el Cu. Las diferencias observadas entre la intensidad de corriente y las áreas de los picos catódicos pueden ser debidas a que el electrodo se está limpiando con el barrido de potencial programado, así como por la acidificación del área del electrodo para quitar impurezas sobre su superficie, ello generado por los niveles de saturación del  $\text{CO}_2$  en el seno de la disolución.

Finalmente, para evaluar la respuesta del electrodo bimetalico de Ag-Cu ante diferentes tiempos de burbujeo de CO<sub>2</sub> en la disolución de KHCO<sub>3(ac)</sub> 0.3 M, se realizaron pruebas empleando voltamperometría de barrido lineal. El sistema de electrodos empleado fue: electrodo bimetalico de Ag-Cu como electrodo de trabajo, una malla de Pt como contraelectrodo y el electrodo de referencia de Ag/AgCl. El voltamperograma obtenido se muestra en la Figura 26.



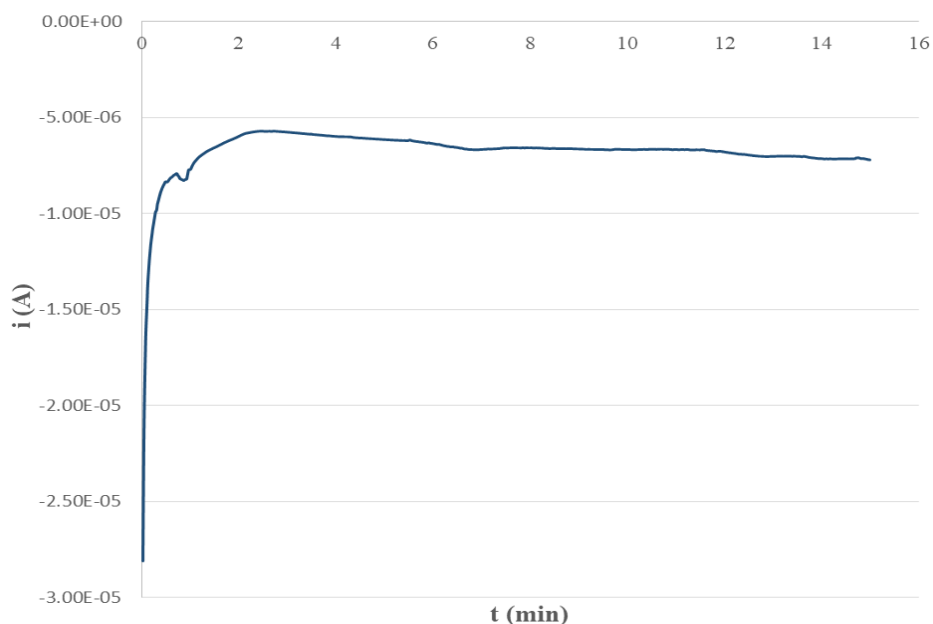
**Figura 25.** Voltamperograma obtenido para el burbujeo de CO<sub>2</sub> a diferentes tiempos empleando el electrodo bimetalico de Ag-Cu como electrodo de trabajo. Programa de potencial de - 0 mV a - 1 000 mV vs electrodo de Ag/AgCl.

En el voltamperograma de la Figura 25 se observa que la intensidad corriente disminuye conforme se satura el sistema con CO<sub>2</sub>, la respuesta observada podría deberse a la modificación física sobre la superficie metálica del electrodo de Ag-Cu, pues la cantidad de CO<sub>2</sub> sobre la superficie del electrodo aumenta con base en los tiempos programados de burbujeo de CO<sub>2</sub> en el sistema.

### 3.5 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN MEDIO ACUOSO

Los experimentos de reducción electroquímica del dióxido de carbono en medio acuoso fueron realizados programando potencial constante a diferentes tiempos; los tiempos de corrida fueron de 15, 25 y 35 min. En la Figura 26 se muestra el cronoamperograma para la producción de metanol a un potencial de - 196 mV vs electrodo de Ag/AgCl durante 15 min.

El pH fue monitoreado durante el experimento; el electrolito soporte empleado fue una solución acuosa 0.3 M de bicarbonato de potasio grado reactivo ( $\text{KHCO}_3$ ).



**Figura 26.** Cronoamperograma para la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$  a metanol, a potencial constante de  $-196$  mV vs electrodo de Ag/AgCl durante 15 min.

Como puede observarse en la Figura 26, el paso de corriente disminuye en función del tiempo, como respuesta a los fenómenos de interacción por difusión entre el  $\text{CO}_2$  y el electrodo bimetálico Ag-Cu. Al inicio los niveles de saturación de  $\text{CO}_2$  son más altos sobre la superficie del electrodo y conforme la especie química a reducir, en este caso, el dióxido de carbono se va agotando, la corriente necesaria va disminuyendo de manera proporcional.

### **3.6 DETERMINACIÓN DE EFICIENCIA FARADAICA DE PRODUCTOS QUÍMICOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL $\text{CO}_2$ EN MEDIO ACUOSO**

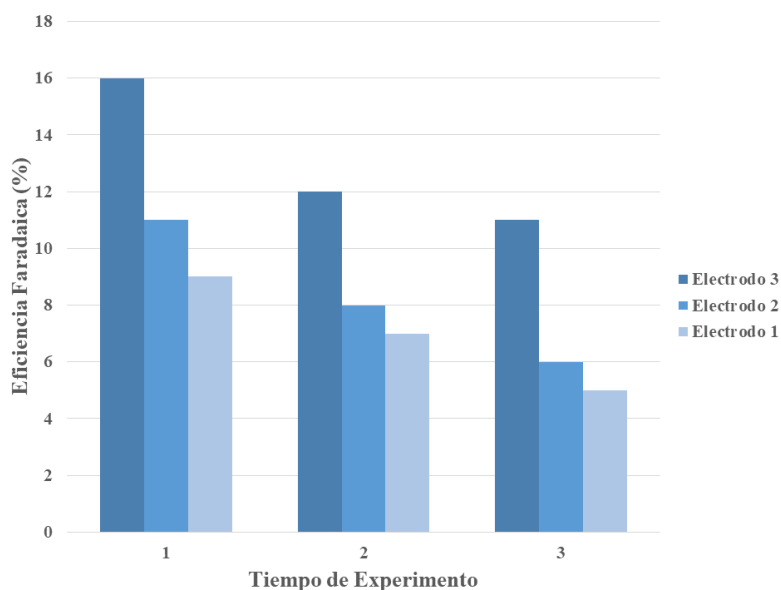
Los productos químicos de valor agregado obtenidos a partir de la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso fueron determinados por HPLC-IR. Las concentraciones resultantes del análisis cromatográfico permitieron calcular el número de moles (N) de cada compuesto químico obtenido para poder realizar los cálculos correspondientes de las eficiencias faradaicas.

Una vez que se determinó el número de moles (N) a partir de las concentraciones determinadas por HPLC-IR, el cálculo de la eficiencia faradaica se realizó empleando la ecuación 8.

$$FE (\%) = \frac{z \cdot n \cdot F}{Q} \times 100 \quad (8)$$

Donde z es el número de electrones intercambiados, n es el número de moles de un producto, F es constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ), y Q representa la carga pasada en el sistema (C). La carga pasada por el sistema, se obtuvo con el área bajo la curva para cada experimento de electrólisis a potencial controlado.

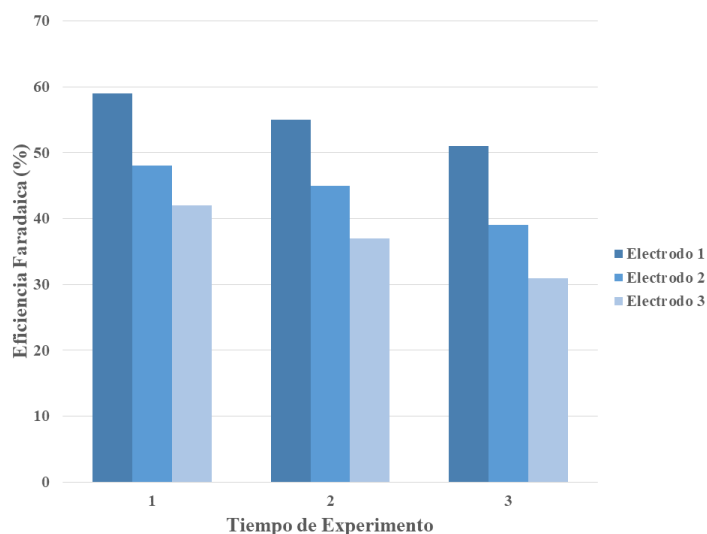
En la Figura 27, se muestra el gráfico con las eficiencias faradaicas obtenidas para la conversión de dióxido de carbono a metanol mediante su reducción electroquímica, empleando electrodos bimetálicos de Ag-Cu.



**Figura 27.** Eficiencias faradaicas para la conversión de  $\text{CO}_2$  a metanol mediante reducción electroquímica. Los tiempos de experimentos corresponden con 1 = 35 min, 2 = 25 min y 3 = 15 min.

El gráfico muestra que la máxima eficiencia faradaica obtenida para la generación de metanol fue de 16 % con el diseño de electrodo 3 (15 min de tiempo de depósito de Cu a potencial constante); lo que evidencia que el diseño de electrodo bimetálico Ag-Cu que funcionó como mejor electro-catalizador catódico, fue el que tuvo mayor cantidad de Cu depositado sobre la superficie laminar de la Ag. El potencial programado para el experimento de reducción fue de -196 mV vs electrodo de Ag/AgCl.

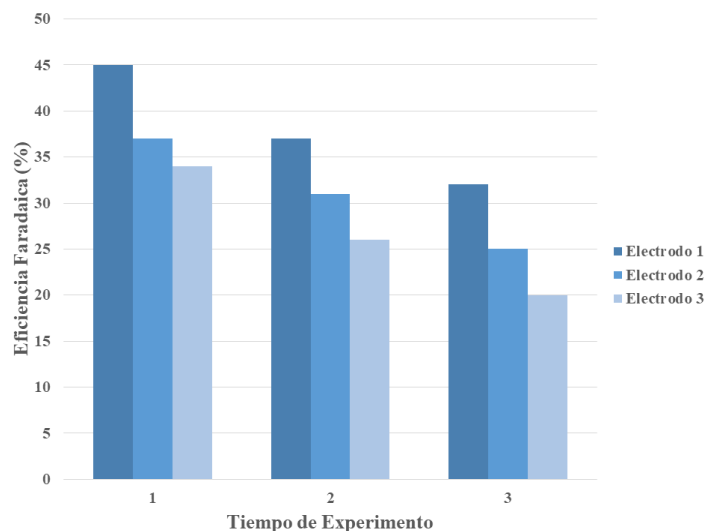
En la Figura 28, se muestra el gráfico con las eficiencias faradaicas obtenidas para la conversión de dióxido de carbono a ácido fórmico mediante su reducción electroquímica, empleando electrodos bimetálicos de Ag-Cu.



**Figura 28.** Eficiencias faradaicas para la conversión de CO<sub>2</sub> a ácido fórmico mediante reducción electroquímica. Los tiempos de experimentos corresponden con 1 = 35 min, 2 = 25 min y 3 = 15 min.

El gráfico muestra que la máxima eficiencia faradaica obtenida para el ácido fórmico fue de 59 % con el diseño de electrodo 1 (5 min de tiempo de depósito de Cu a potencial constante); lo que evidencia que el diseño de electrodo bimetálico Ag-Cu que funcionó como mejor electro-catalizador catódico, fue el que tuvo menor cantidad de Cu depositado sobre la superficie laminar de la Ag. El potencial programado para el experimento de reducción fue de - 380 mV vs electrodo de Ag/AgCl. El pH inicial fue de  $8.58 \pm 0.06$  y el pH reportado al final del experimento fue de  $6.94 \pm 0.10$ .

En la Figura 29, se muestra el gráfico con las eficiencias faradaicas obtenidas para la conversión de dióxido de carbono a ácido acético mediante su reducción electroquímica, empleando electrodos bimetálicos de Ag-Cu.



**Figura 29.** Eficiencias faradaicas para la conversión de  $\text{CO}_2$  a ácido acético mediante reducción electroquímica. Los tiempos de experimentos corresponden con 1 = 35 min, 2 = 25 min y 3 = 15 min.

El gráfico muestra que la máxima eficiencia faradaica obtenida para el ácido acético fue de 45 % con el diseño de electrodo 1 (5 min de tiempo de depositación de Cu a potencial constante); lo que evidencia que el diseño de electrodo bimetálico Ag-Cu que funcionó como mejor electro-catalizador catódico, fue el que tuvo menor cantidad de Cu depositado sobre la superficie laminar de la Ag al igual que en el caso de generación de ácido fórmico. El potencial programado para el experimento de reducción fue de - 380 mV vs electrodo de Ag/AgCl. El pH inicial fue de  $8.58 \pm 0.06$  y el pH reportado al final del experimento fue de  $6.94 \pm 0.10$ .





# Capítulo IV: Conclusiones



#### 4. CONCLUSIONES

- Se prepararon electrodos bimetalicos de Ag-Cu con modificaciones superficiales realizadas mediante Electrólisis a Potencial Controlado (CPE) (-520 mV vs electrodo de Ag/AgCl).
- Las superficies de plata con modificaciones tuvieron un máximo promedio mayor al 90 % en composición de Cu.
- Las cantidades de Cu depositadas para los diseños de electrodos bimetalicos fueron las siguientes: diseño 1,  $198.812 \pm 2.361 \mu\text{g}$ ; diseño 2,  $281.311 \pm 1.657 \mu\text{g}$ ; y, diseño 3,  $719.731 \pm 1.761 \mu\text{g}$ .
- El contenido de cobre se relaciona directamente con la eficiencia faradaica hacia metanol e inversamente con la eficiencia faradaica hacia ácido fórmico y ácido acético.
- Las eficiencias faradaicas máximas determinadas para los productos químicos obtenidos mediante la reacción de reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  fueron: 16 % para el metanol, 59 % para el ácido fórmico y 45 % para el ácido acético.
- No se alcanzó la eficiencia faradaica propuesta en la hipótesis de al menos el 80 %, pues no fue posible determinar los productos de reacción en fase gas, es bien sabido que la principal reacción de competencia para la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$ , es la reacción de evolución del hidrógeno molecular (HER) que muestra eficiencias faradaicas altas. Sin embargo, las eficiencias faradaicas obtenidas para los productos de reacción resultan ser buenas, comparado con lo reportado por otros autores, cuando se emplean los metales por separado (Ag y Cu).



# Perspectivas de la Investigación



## PERSPECTIVAS DE LA INVESTIGACIÓN

Algunas de las perspectivas derivadas de la presente investigación son las siguientes:

- Complementar la caracterización del electrodo bimetálico de Ag-Cu empleando espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), con la finalidad de determinar el estado químico (número de oxidación) de los metales empleados, pues la actividad catalítica deriva de dicho estado (Cu).
- Determinar mediante técnicas electroquímicas el número de electrones involucrados en cada proceso de conversión del dióxido de carbono a productos químicos de valor agregado mediante su reducción electroquímica.
- Determinar el mecanismo teórico de reacción involucrado en cada proceso de conversión del CO<sub>2</sub> a productos químicos de valor agregado.
- Mejorar la disponibilidad del CO<sub>2</sub> en la disolución acuosa para su aprovechamiento mediante reducción electroquímica.
- Determinar los productos químicos obtenidos mediante la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> en medio acuoso que sean producidos en fase gas, ello, mediante el empleo de cromatografía de gases (GC-TCD para monóxido de carbono, hidrógeno, metano, etileno, entre otros).



# Referencias



## REFERENCIAS

- ElMekawy, A., Hebag, M. H., Mohanakrishna, G., Elbaz, A. F., y Bulut, M., 2016. Technological advances in CO<sub>2</sub> conversion electro-biorefinery: A step toward commercialization. *Bioresource Technology*, pp. 752-766.
- Ganesh, I., 2014. Conversion of carbón dioxide into metanol – a potencial liquid fuel: Fundamental Challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, pp- 221-257.
- Ganesh, I., 2015. Solar fuels vis-à-vis electricity generation from sunlight: The current state-of-the-art (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, pp. 904-932.
- Ganesh, I., 2016. Electrochemical conversión of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the comercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, pp. 1269-1297.
- Hao, Y., Chen, H., Wei, Y.-M., y Li, Y.-M., 2016. The influence of climate change on CO<sub>2</sub> (carbón dioxide) emissions: an empirical estimation base on Chinese provincial panel data. *Journal of Cleaner Production*, 163, pp. 170-181.
- House, R. L., Murakami, I. N. Y., Coppo, R. L., Alibabaei, L., Sherman, B. D., Kang, P., Brennaman, M. K., y Hoertz, P. G., 2015. Artificial photosynthesis: Where are we now? Where can we go?. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, pp. 32-45.
- Hurtado, A. M. L., 2016. Reactores capilares para foto-síntesis artificial. Tesis doctotal. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México; pp. 1-197.
- Kumar, B., Brian, J. P., Atla, V., Kumari, S., Bertram, K. A., White, R. T., y Spurgeon, J. M., 2016. New trends in the devolopment of heterogeneous catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction, *Catalysis Today*, 270, pp.19-30.
- Lu, Q., y Jiao, F., 2016. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and processeng engineering. *Nano Energy*, 43, pp. 123-135.
- Maark, T. A., y Nanda, B. R. K., 2016. CO and CO<sub>2</sub> Electrochemical Reduction to Methane on Cu, Ni, and Cu<sub>3</sub>Ni (211) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 120, pp. 8781-8789.
- Mahdi, N. M., Carpentier, R. y Allakhverdiev, S. I., 2015. Artificial Photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 152, pp. 1-3.

Merino, G. I., 2016. Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 296, pp. 204-221.

National Center for Biotechnology Information (NCBI), 2015. PubChem Compound Database, 280, Carbon Dioxide. [base de datos en línea], disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/280>. [accesado el 24 de Septiembre de 2016].

Ohnya, S., Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T., y Ohta, K., 2009. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in methanol with aid of CuO and Cu<sub>2</sub>O. *Catalysis Today*. 148, pp. 229-234.

Singh, S., Gautam, R. K., Malik, K., y Verma, A., 2017. Ag-Co bimetallic catalyst for electrochemical reduction CO<sub>2</sub> to value added products. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 18, pp. 139-146.

Stelmachowski, P., Sirotnin, S., Bazin, P., Mauge F., y Travert, A., 2013. Speciation of adsorbed CO<sub>2</sub> on metal oxides by a new 2-dimensional approach: 2Dinfrared inversion spectroscopy (2D IRIS). *Phys Chem Chem Phys*, 15(23), pp. 9335–9342.

Takashima, T., Tomohiro Suzuki, T., y Irie, H., 2017. Electrochemical carbon dioxide reduction on copper-modified palladium nanoparticles synthesized by underpotential deposition. *Electrochimica Acta*, 229, pp. 415-421.

Zhao, C., y Wang, J., 2016. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 293, pp. 161-170.

Zhong, H., Fujii, K., y Nakano, Y., 2016. Electroactive species study in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in KHCO<sub>3</sub> solution at elevated temperature. *Journal of Energy Chemistry*, 25, pp. 517-522.



# **ANEXO I:**

## **Productos de la Investigación**





11/7/2018

Gmail - [RICA] Envío recibido



gabriela roa <gabyroam@gmail.com>

---

**[RICA] Envío recibido**

1 mensaje

---

**Claudio M. Amescua Garcia** <claudio.amescua@atmosfera.unam.mx>  
Para: Gabriela Roa Morales <gabyroam@gmail.com>

10 de julio de 2018, 20:34

Gabriela Roa Morales:

Gracias por enviarnos su manuscrito "DISEÑO DE UN ELECTRODO BIMETÁLICO (Ag-Cu) PARA LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE DIÓXIDO DE CARBONO A PRODUCTOS QUÍMICOS DE VALOR AGREGADO." a Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Gracias al sistema de gestión de revistas online que usamos podrá seguir su progreso a través del proceso editorial identificándose en el sitio web de la revista:

URL del manuscrito:

<http://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/author/submission/53349>

Nombre de usuario/o: gabyroa

Si tiene cualquier pregunta no dude en contactar con nosotros/as. Gracias por tener en cuenta esta revista para difundir su trabajo.

Claudio M. Amescua Garcia  
Revista Internacional de Contaminación Ambiental!

---

Revista Internacional de Contaminación Ambiental  
<http://www.revistascca.unam.mx/rica>



## CERTIFICADO DE PRESENTACIONES

El Comité Organizador tiene el placer de informar que la comunicación,  
aceptada como presentación póster, titulada

**Reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> a productos químicos de valor agregado,  
empleando un electrodo bimetálico de Ag-Cu**

S1-P08

por los autores:

Q. Edgar Miguel Reyes Pérez

Doctora Gabriela Roa Morales

Doctora Reyna Natividad Rangel

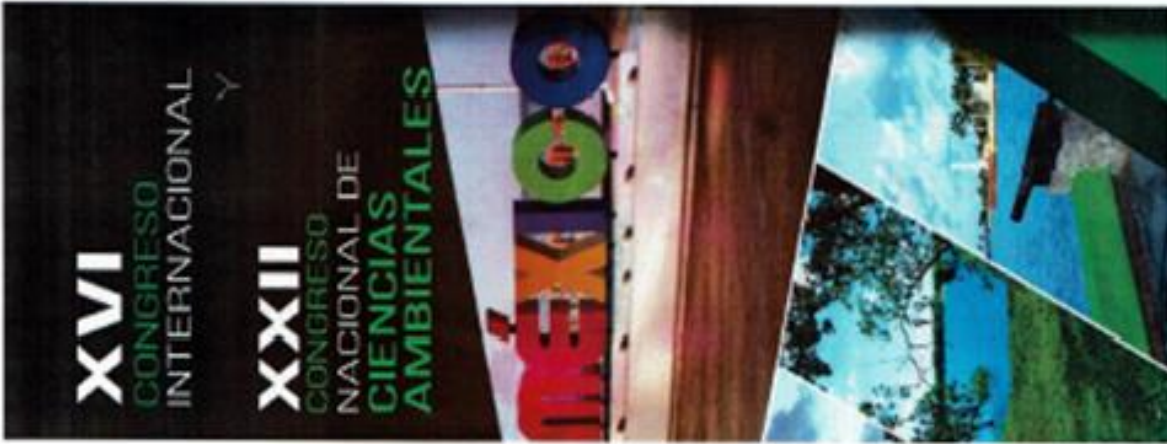
Doctora María Teresa Ramírez Silva

ha sido presentada durante el

**XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**

del 3 al 8 de Junio de 2018 en Cusco, Perú.

Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez  
*Presidente de la Comisión Organizadora SIBAE 2018*  
*Sociedad Peruana de Electroquímica*



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO



Congreso  
XVI Internacional  
XXII Nacional

# Constancia

A:

EDGAR MIGUEL REYES PÉREZ, GABRIELA ROA MORALES, REYNA  
NATIVIDAD RANGEL, MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA.

POR HABER IMPARTIDO LA PONENCIA DENOMINADA  
"DISEÑO DE UN ELECTRODO BIMETÁLICO (Cu/Ag) PARA LA REDUCCIÓN  
ELECTROQUÍMICA DE DIOXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>)".  
DEL 7 AL 9 DE JUNIO DE 2017 EN LA UNIDAD ACADÉMICA CHETUMAL DE LA  
UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO.

MTRO. ÁNGEL E. RIVERO PALOMO  
RECTOR

DRA. GISELA V. CAMPOS ÁNGELES  
PRESIDENTE ANCA





El Centro Conjunto de Investigación en Química  
Sustentable CCIQS UAEM-UNAM



Otorga la presente

# CONSTANCIA

A

**Edgar Miguel Reyes Pérez**

Por su asistencia al:

## "9° Taller de Introducción a las Técnicas Analíticas y Herramientas Computacionales Aplicadas a la Química"

Realizado en el CCIQS, del 16 al 26 de enero de 2017, con 60 horas de duración del taller

Toluca, Estado de México a 26 de enero de 2017

UAEM  
FACULTAD DE QUÍMICA  
CENTRO CONJUNTO DE  
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA  
SUSTENTABLE

  
Dr. Carlos E. Barrera Díaz  
Director  
Facultad de Química, UAEM

  
Dr. Raúl A. Morales Lucio  
Coordinador  
CCIQS UAEM-UNAM

  
Dr. Jorge Peón Peralta  
Director  
Instituto de Química, UNAM