
**“ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN
ELECTROQUÍMICA DE CO₂, EMPLEANDO ZN° EN
DISTINTOS MEDIOS DE REACCIÓN”**

PRESENTA:

I.Q. GABRIELA HERNÁNDEZ PADILLA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN ELECTROQUÍMICA

AGOSTO, 2017.

**Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
en Electroquímica**

REALIZADO POR:

I.Q. GABRIELA HERNÁNDEZ PADILLA

DIRIGIDA POR:

DR. FABRICIO ESPEJEL AYALA

DR. LUIS ANTONIO ORTÍZ FRADE

SINODALES

DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ

Presidente

Firma

DR. JUAN MANRÍQUEZ ROCHA

Secretario

Firma

DR. JOSÉ MANUEL JUÁREZ GARCÍA

Vocal

Firma

DR. FRANCISCO M. CUEVAS MUÑIZ

Suplente

Firma

RESUMEN

En el presente estudio se realizó la reducción de CO_2 , empleando electrodos de Zn mediante electrodeposición en medio no acuoso (CH_3CN) y en medios acuosos (KNO_3 y NaHCO_3) con un electrodo de Zn metálico, con la finalidad de contribuir al entendimiento de los parámetros que controlan la eficiencia en la transformación electroquímica del dióxido de carbono para la obtención de combustibles líquidos o de gas de síntesis.

Para el desarrollo de este trabajo se realizaron varios experimentos de voltamperometría cíclica, donde a partir de estos se hizo un tratamiento de datos y según la ecuación de Tafel, se obtienen valores de la corriente de intercambio (i_0) y sus pendientes (m), que dan el número de electrones/década y del tipo de mecanismo.

Se determinó que la electrodeposición de sal de Zn sobre el electrodo de carbón vítreo en CH_3CN , responde al mejor electrocatalizador en la REC (reducción electroquímica del CO_2) en comparación de los sistemas con barra de Zn metálico.

La mayor ventaja de este sistema es que al llevarse cabo la REC simultánea con la electrodeposición de Zinc, se evita la pasivación del electrodo. La ausencia de donadores de protones también evita la reacción de evolución de hidrógeno (REH).

ABSTRACT

In the present study of the reduction of CO₂ was carried out, using Zn electrodes by means of electrodeposition in non-aqueous medium (CH₃CN) and in aqueous media (KNO₃ and NaHCO₃) with a metallic Zn electrode, in order to contribute to the understanding of the parameters that control the efficiency in the electrochemical transformation of the carbon dioxide for the production of liquid fuels or synthesis gas.

For the development of this work, several cyclic voltammetry experiments were performed, from which a data treatment was performed and, according to the Tafel equation, values of the current of exchange (i_0) and its slopes (m) were obtained, to obtain the number of electron/decade and the type of mechanism.

It was determined that the electrodeposition of Zn salt on the vitreous carbon electrode in CH₃CN responds to the best electrocatalysis in the REC (electrochemical CO₂ reduction) compared to the systems with metallic Zn rod.

The major advantage of this system is that when conducting the REC simultaneous with the electrodeposition of Zinc, passivation of the electrode is avoided. The absence of proton donors also avoids the hydrogen evolution reaction (HER).



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección:

Asesoría: Dr. Fabricio Espejel Ayala

Co-asesoría: Dr. Luis Antonio Ortíz Frade

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto Clúster Biocombustibles Gaseosos del Centro Mexicano de Innovación en Bioenergía.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme la oportunidad y el apoyo económico para desarrollarme en el ámbito profesional.

Así como al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por admitirme en su posgrado en Electroquímica, además de prestarme sus instalaciones para desarrollar este proyecto.

En especial a los Doctores Luis Antonio Ortiz Frade y Fabricio Espejel Ayala por su atención, dedicación y paciencia.

Y a los pilares de mi vida y formación humana; mis padres, Francisco Hernández Soto y Constansa Padilla Vilches y a mis hermanos Francisco y Emmanuel. Que siempre me han apoyado y me han hecho sentir parte importante de sus vidas; con su reconocimiento, atención y amor.

DEDICATORIAS

A mi familia y a todas las personas que formaron parte del desarrollo de este trabajo.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. ANTECEDENTES	2
1.1.1 Problemática ambiental del CO ₂	2
1.1.2 Propiedades del CO ₂	2
1.1.3 Tecnologías de captura y almacenamiento de CO ₂	4
1.1.4 Usos del CO ₂	6
1.2 Reducción electroquímica de CO ₂ (REC)	7
1.2.1 medios acuosos	7
1.2.2 medios no acuosos	10
1.3 Generalidades de la REC	13
1.3.1 Variables del proceso	15
1.3.2 Electrodo utilizados	16
1.3.3 Cinética de la reacción	17
JUSTIFICACIÓN	21
HIPÓTESIS	21
OBJETIVOS	22
Objetivo general	22
Objetivos específicos	22
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 Reactivos utilizados	23
2.2 Experimentos electroquímicos	23
2.2.1 Sistemas acuosos	25
2.2.2 Sistemas no acuosos	26
2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	26
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 Sistemas acuosos	28
3.1.1 KNO ₃ y barra de Zn	28
3.1.2 NaHCO ₃ y barra de Zn	32
3.2 Sistemas no acuosos	35
3.2.1 CH ₃ CN y barra de Zn	35

3.2.2 CH ₃ CN y Carbón vítreo.....	39
3.2.3 CH ₃ CN, Electrodeposición de Zn sobre carbón vítreo	42
3.2.4 CH ₃ CN, Reducción electroquímica de CO ₂ en presencia de Zn electrodepositado sobre carbón vítreo.....	43
3.3 CH ₃ CN, Caracterización del electrodeposito de Zn sobre carbón vítreo	47
IV. CONCLUSIONES	50
V. TRABAJOS FUTUROS Y CONSIDERACIONES	50
VI. ANEXOS	51
VII. BIBLIOGRAFÍA	53
Asistencia a congreso	56

INTRODUCCIÓN

El CO₂ es una fuente de carbono abundante en la tierra que se genera principalmente por la quema de combustibles fósiles; y ha causado problemas a nivel mundial desde la segunda mitad del siglo XIX aproximadamente. Se reporta que conforme pasa el tiempo, más severos se vuelven los daños causados por el exceso de emisiones de CO₂.

La principal consecuencia del exceso de CO₂ en el globo terráqueo es el cambio climático y el calentamiento global, que se deben principalmente al aumento de las concentraciones de los llamados gases de efecto invernadero (GEI). Donde el CO₂, ocupa el primer lugar de GEI por los altos volúmenes emitidos. De acuerdo al IPCC (Panel Intergubernamental de Cambio Climático, por sus siglas en inglés), las emisiones de CO₂ en el año 2010, debido a la generación de energía, fueron de 32 ± 2.7 Giga toneladas. Esta cifra representó el 69% de las emisiones totales de GEI en ese año. Actualmente, las concentraciones de CO₂ en la atmósfera superan las 400 ppm ^[4, 5, 6]

Dentro de los procesos que transforman al CO₂ se pueden clasificar en químicos y biológicos. Donde los biológicos, son muy lentos; por lo que los químicos se apuntan como más atractivos.

La electroquímica, dentro de los procesos químicos, representa una alternativa interesante para realizar la conversión del CO₂ capturado debido a la gran variedad de productos que se pueden generar.

Una manera de transformar el CO₂, es mediante la utilización de un sistema electroquímico compuesto por una celda de tres electrodos, trabajando con medios electrolíticos acuosos y no acuosos y empleando como electrodos de trabajo de Zn° y carbón vítreo.

I. ANTECEDENTES

1.1.1 Problemática ambiental del CO₂

El dióxido de carbono (CO₂) es una molécula termodinámicamente estable ^[1]. Se genera principalmente por la quema de combustibles fósiles. Un aspecto importante es que las necesidades de consumo de energía son proporcionales a la emisión de los gases de efecto invernadero (GEI) ^[2]. Debido a lo anterior, en los últimos 200 años se ha incrementado la concentración de CO₂ en la atmósfera, y en general de los llamados GEI ^[3].

Se estima que los niveles de CO₂ registrados en la segunda mitad del siglo XIX han aumentado de manera exponencial, reportándose valores por encima de 35 Gigatoneladas/año. Actualmente se generan aproximadamente 700 Gigatoneladas/año de CO₂ en todo el mundo. Se sabe que el incremento de la concentración de CO₂ se debe al desarrollo de las actividades humanas. Entre las principales se encuentran la quema de combustibles fósiles, el proceso de fabricación de cemento, procesos industriales, entre otras actividades ^[4]. Lo anterior es responsable en gran parte del cambio climático y por ende del calentamiento global que actualmente existe ^[4].

Además, existen diversos cambios que hoy en día se presentan en la agricultura, industria y de manera general en actividades sociales, sin dejar de lado la deforestación y la combustión de biomasa que contribuyen a que las concentraciones de CO₂ aumenten en la atmósfera ^[5,6].

1.1.2 Propiedades del CO₂

De acuerdo a la geometría simétrica y lineal, el CO₂ posee enlaces de C-O, donde ambos enlaces son polares como resultado de la presencia de la carga neta parcial de los átomos de carbono y oxígeno ^[4]. Es importante mencionar que el estado de agregación del CO₂ estará en función de las condiciones de presión y temperatura.

Como es bien sabido esta molécula se encuentra generalmente en fase gaseosa a 1 atmósfera y 25°C [7].

A continuación, se muestra la tabla 1 con las fases que puede adoptar el CO₂ en función de su presión y temperatura.

Tabla 1. Fases de la molécula de CO₂ en función de la presión

Fase	Temperatura	Presión
Sólido en forma de nieve carbónica	<-78.2 °C	1 atmósfera (760 mm Hg)
Líquido	Rango determinado	Rango determinado
Fluido supercrítico	>31°C	>73 atmósferas
Gas	25°C	1 atmósfera

Tal como se describe en la tabla 1, también hay diagramas de fase que ilustran de manera gráfica los estados de agregación (sólido-gas, líquido-vapor, etc.) de la molécula de CO₂ en función de su presión y temperatura. Por ejemplo a 5.2 atmósferas y -56.4 °C coexisten en equilibrio los tres estados de agregación del CO₂.

Se sabe que la solubilidad de la molécula de CO₂ aumenta en disolventes no acuosos.

Luego, al utilizar este tipo de disolvente se inhibe la reacción competitiva de formación de H₂ por la reducción del agua; es decir se reduce la competencia de la reacción de evolución de hidrógeno con la REC. También, existe la posibilidad de obtener buenos resultados al trabajar a temperaturas menores a 0°C.

En la tabla 2 se presenta los datos de solubilidad del CO₂ en varios disolventes a 25°C y una atmósfera. Se observa que la molécula de CO₂ tiene la mayor solubilidad en acetonitrilo (CH₃CN), que es aproximadamente 8 veces mayor respecto a la solubilidad en agua.

Tabla 2. Solubilidad del CO₂ en varios solventes ^[16].

Solvente	Solubilidad (mol L⁻¹)
Agua (H ₂ O)	0.033
Metanol (CH ₃ OH)	0.170
Tetrahidrofurano (THF)	0.205
Acetonitrilo (CH ₃ CN)	0.279
Dimetilformamida (DMF)	0.199
Dimetilsulfóxido (DMSO)	0.138

1.1.3 Tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂

Existe una amplia diversidad de tecnologías utilizadas para la captura de CO₂. Resalta la absorción química en soluciones acuosas de aminas, utilizada principalmente en el sector generador de energía ^[8]. La captura de CO₂ se realiza además mediante carbonatación mineral llevando a cabo dos técnicas principalmente: carbonatación de películas finas despresurizadas y carbonatación de suspensiones presurizadas. Ambas involucran reacciones con materiales alcalinos ricos en óxidos de calcio y magnesio. Lo anterior asegura la formación de carbonatos sólidos como productos; además, ofrece las ventajas del almacenamiento seguro y la estabilidad geoquímica para dichos carbonatos minerales ^[2].

La Figura 1 muestra una serie de materiales que se han evaluado para capturar CO₂, así como el intervalo de temperatura en la cual estos materiales actúan.

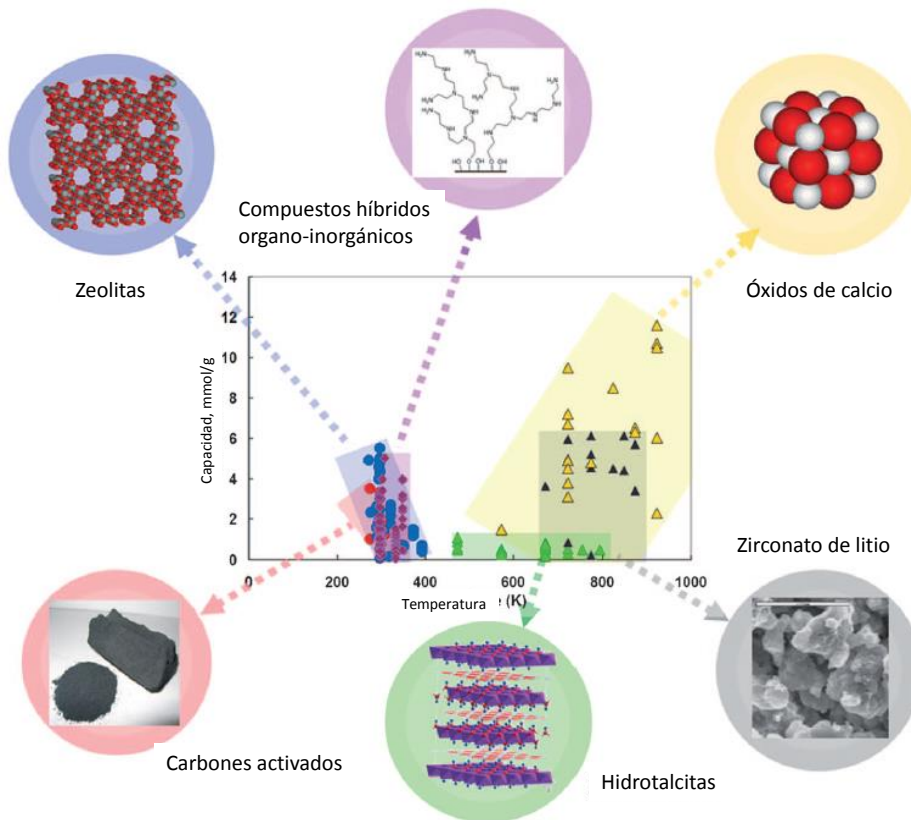


Figura 1. Capacidad de adsorción de CO₂ de diversos materiales a diferentes temperaturas (Jones *et al.*, 2009).

Para la captura de CO₂, en algunos estudios se utilizó zeolita natural erionita^[9]. Otros autores, realizaron estudios para determinar la capacidad que poseen algunas zeolitas naturales (clinoptilolita, mordenita, erionita, epistilbita y en la arcilla caolinita) para adsorber el CO₂.

En estos trabajos se evaluaron distintas temperaturas (463-583° K), para establecer el grado de interacción del CO₂ con las diferentes zeolitas. De ese estudio resultó que la absorción del gas está en función de la estructura y composición química de la zeolita. Las zeolitas que presentan una mayor afinidad hacia la captura de CO₂, son la clinoptilolita y la arcilla caolinita. Para el caso de mordenita, erionita y epistilbita los valores de adsorción son negativos debido a que se supone adsorción multimolecular donde no es posible la adsorción física en los microporos^[10].

En la actualidad el tema de la captura, almacenamiento y uso del CO₂, permite disminuir concentraciones de CO₂ en el ambiente. Por otro lado, se está haciendo énfasis no solo en el almacenamiento sino también en su uso que podría generar movimientos de la economía mundial ^[7].

1.1.4 Usos del CO₂

Los usos y aplicaciones que tiene el CO₂ son diversos desde hace siglos, entre los principales rubros se encuentran el alimenticio y el tratamiento de aguas, así como la extinción de incendios y para mejorar la recuperación de petróleo; como fluido supercrítico para la recuperación de compuestos como la cafeína ^[7].

Además tiene otros usos, como:

- ❖ Diseño de sistemas frigoríficos con CO₂ para aprovechar las propiedades del mismo ^[11].
- ❖ En la industria farmacéutica para la extracción de aceites esenciales, fragancias y saborizantes con alta pureza, ausencia de solvente en los extractos y bajo costo ^[12].
- ❖ En la industria privada, en los laboratorios de investigación y desarrollo de nuevos proyectos ^[7].

El CO₂ es un compuesto muy utilizado en la industria química que puede ser introducido en la cadena de valor para la elaboración de diversos productos tal como lo hace la industria refresquera en los procesos de gasificación de bebidas.

Existen diversos grupos de investigación que están evaluando nuevas tecnologías y procesos para convertir y utilizar el CO₂. Posterior a ello, introducirlo en el sector industrial hacia la sustentabilidad mediante el aseguramiento de que dichos procesos y proyectos tengan un gran impacto positivo tanto en la sociedad como en el medioambiente.

No obstante, siempre debe considerarse el escalamiento de proyectos que van desde el nivel laboratorio hasta la industria, por medio de una inversión previa para la investigación y desarrollo del proyecto, es preciso indicar que esto debe ser viable técnica, ambiental y económicamente ^[7].

Se han propuesto diversas alternativas para utilizar el CO₂ que es capturado con las tecnologías ya mencionadas. Una de estas alternativas es la reducción electroquímica de CO₂ (REC).

1.2 Reducción electroquímica de CO₂ (REC)

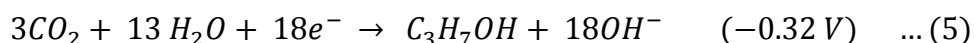
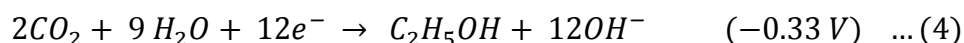
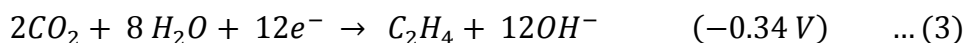
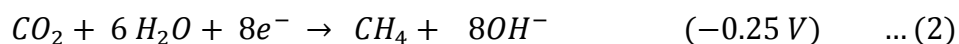
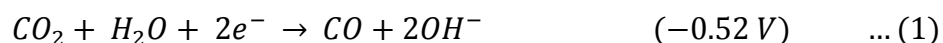
La **REC**, se lleva a cabo en cuatro sistemas principales: Acuosos, líquidos iónicos, disolventes orgánicos (no acuosos) y sales fundidas.

Para el presente trabajo, solo nos centraremos en que la REC se efectúa en medios acuosos y no acuosos. Existen diversas maneras de llevar a cabo la REC, una de ellas es utilizando electrodos metálicos (bulk) o partículas de elementos metálicos depositados sobre otros electrodos. Lo anterior se refiere a utilizar electrodos metálicos sólidos y partículas metálicas dispersas sobre otros materiales ^[16].

1.2.1 medios acuosos

El fenómeno de electrolisis se describe como el paso de corriente eléctrica a través de una disolución, donde se genera la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, que se traduce como las reacciones de evolución de H₂ (REH) y reacción de reducción de O₂ (RRO). Lo anterior sucede cuando se lleva a cabo la REC en medio acuoso. La REH se considera indeseable para la REC, ya que compiten ambas reacciones de manera directa.

A continuación, se muestran algunas de las reacciones que se llevan a cabo de manera más habitual en la REC en la catálisis heterogénea, así como el potencial estándar de reducción del CO₂ (obtenidos a partir de datos termodinámicos). En el cual el potencial de reducción del CO₂ no depende del pH, mientras que la REH es proporcional a la actividad del protón ^[3].



Entre los primeros reportes de REC en medio acuoso para la producción de hidrocarburos, existe información que data desde la década de los ochenta del siglo pasado (1985) donde Gattrell et al., utilizaron electrodos de Cu, para la síntesis de hidrocarburos a partir de CO₂. Aunque esto resulta complejo y conlleva a multipasos de reacción con intermedios absorbidos, además de que la reacción de distribución es muy sensible a la superficie de la estructura cristalina del electrodo de Cu ^[13].

A continuación, se expone la Tabla 3 el reporte de algunos trabajos en los que se utilizaron medios acuosos. En dicha tabla, se indica el tipo de electrodo utilizado, condiciones de operación (temperatura y presión), densidades de corriente, productos, entre otras variables de interés.

Tabla 3. Resumen de trabajos de REC en medios acuosos.

Electrodo	Nanopartículas de Zn	Partículas de Zn	Cobalto de Protoporfirina	Carbón Vítreo modificado
Electrolito	NaCl	KHCO ₃ NaHCO ₃	HClO ₄	H ₂ SO ₄
Solvente	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
T, (°C)	25	25	nr	90
P (atm)	1	1	Muy alta	-
Producto	CO	HCOOH	CO, CH ₄ ,HCOOH, CH ₃ OH	Polioxometalatos encapsulados en zeolitas
Eficiencia %	93	78.46 64.7	Altas eficiencias	nr
jo (mA/cm²)	12	nr	-40	nr
Potencial (V)	-1.6	1.5	0.5	0.6 - 0.2
Electrodo referencia	nr	nr	Pt	Ag/AgCl
Autor	Quan Fengjiao	Shyam Viyyapu	Shen	Pourbeyram
Año	2015	2015	2015	2014

nr: no reportado

En la Tabla 3, también se encuentran dos estudios donde se realizó la REC utilizando nanopartículas de Zn. Los autores de estos estudios hablan acerca de la posibilidad de realizar la REC utilizando electrodos modificados con Zn en medio acuoso.

Por otro lado, los trabajos que utilizan electrodos de cobalto de protoporfirina y carbón vítreo modificado, sirven de comparación para reafirmar la factibilidad de utilizar Zn a condiciones estándar de presión y temperatura.

Hori y colaboradores realizaron diversos experimentos para estudiar la REC en medio acuoso (KHCO₃ 0.5 M), a una densidad de corriente constante (5 mA cm⁻²), utilizando diferentes metales como electrodos de trabajo, se observa que la REC en medio acuoso, muestra buenos rendimientos para CO, CH₄, y otros hidrocarburos como ácido formico a presión y temperatura ambiente. En dicho trabajo se aprecia de manera clara

que la selectividad de los productos está en función de la pureza de los electrodos metálicos; así como, de la solución electrolítica ^[3].

En dicho estudio, ellos clasifican los electrodos metálicos en cuatro grupos:

Tabla 4. Productos principales de la REC en medios acuosos, con diferentes electrodos metálicos.

Grupo	Electrodos	Producto
1	Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl y Bi	HCOO ⁻
2	Au, Ag, Zn, Pd y Ga	CO
3	Cu	CH ₄ , C ₂ H ₄ y alcoholes
4	Ni, Fe, Pt y Ti	Ninguno y ocurre REH

1.2.2 medios no acuosos

Con respecto a medios no acuosos existen diversos medios que es posible emplear para realizar la REC, como la técnica de reducción de CO₂ vía electroquímica (REC) utilizando líquidos iónicos (sales compuestas por cationes y aniones), que son atractivos debido a sus propiedades únicas, como alta estabilidad, polaridad sintonizable y a su volatilidad nula.

Sin embargo, los líquidos iónicos tienen un alto costo, además de que la síntesis requiere de varios pasos, limitando la factibilidad comercial, además de que la separación de los productos es compleja ^[8].

La REC en medio no acuoso la han estudiado desde el pasado Saeki *T. et al.*, donde reportaron la conversión del CO₂ vía electroquímica hacia metano y etileno utilizando electrodos de Cu. De hecho, el Cu ha sido uno de los principales elementos de transición que han utilizado.

Para el caso de la electroreducción en medio no acuoso se trabaja con presiones altas, en el orden de 1 a 60 atmosferas. El medio usado es metanol y se utilizan electrodos de Cu. Las densidades de corriente experimentales fueron tomadas desde 436 a 200 mA. A 20 atmosferas se lleva a cabo una buena transferencia de masa con una densidad de corriente de 200 mA. Los productos obtenidos han sido CO, CH₄, C₂H₄ ^[14].

Los disolventes orgánicos aplicados hacia la reducción de CO₂ son empleados con frecuencia debido a que el CO₂ es más soluble en ciertos solventes que en agua. Dentro de los solventes más utilizados se encuentran el carbonato de propileno, acetonitrilo, dimetil formaldehído y metanol, ^[3].

Otra ventaja de utilizar disolventes orgánicos es que la reacción de evolución de H₂ (REH) es inhibida aun cuando se aplican altos valores de potencial. Los principales productos de la reacción son CO, ácido fórmico (HCOOH) y otros ácidos carboxílicos. Este tipo de sistema emplea solventes de costo considerable ^[3].

Otake *et al.*, realizaron la reducción electroquímica de CO₂ (REC) mediante la cual generaron como producto principal carbón. Estos autores utilizaron un sistema de sales fundidas compuesto por CaCl₂-CaO y LiCl-LiO₂. El proceso está basado en el proceso OS (Ono y Suzuki), donde el objetivo es reducir óxidos metálicos como: Ti, V, Ta y Ni, hacia sus estados metálicos. El CaCl₂, puede disolver 20% mol de CaO y de 2 a 4 % mol de Ca metálico a 900°C ^[15].

La reacción comienza cuando el CaO es ionizado en la sal fundida mediante la aplicación de un alto voltaje eléctrico entre los dos electrodos. Entonces el Ca metálico es producido cerca del cátodo. El Ca metálico se disuelve de manera rápida en el CaCl₂ y, cuando el Ca esta disuelto, reacciona con el TiO₂. No resulta tan fácil el hecho de cambiar el TiO₂ por el CO₂, ya que la descomposición de CO₂ se lleva a cabo en la superficie de la burbuja de CO₂ ^[9].

Un camino eficiente que contribuye a la transformación de la molécula de CO₂ en subproductos de valor agregado, es propuesto por Quan *et al.* Dicho proceso se lleva a

cabo empleando técnicas electroquímicas las cuales, combinadas con catalizadores eficientes, brindan buenos resultados como alta eficiencia faradaica, procesos económicos y no se presenta una pérdida de actividad por la electrolisis continua [5].

A continuación, en la tabla 5 se presentan algunos trabajos que se realizaron en medio no acuoso; en la tabla, se reportan los electrodos utilizados, condiciones de operación (temperatura y presión), densidades de corriente, solventes, productos, etc.

Tabla 5. Resumen de trabajos de REC en medios no acuosos.

Electrodo	ZrO ₂	SnO ₂	Cu
Electrolito	CaCl ₂ - CaO LiCl- Li ₂ O	Li ₂ O en Li ₂ CO ₃	CH ₄
Solvente	Sales fundidas	Sales fundidas	CH ₃ OH
T, (°C)	900 – 628	500	-30 ± 0.5
P (atm)	1	1	4
Producto	C y O ₂	C amorfo	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO
Eficiencia %	89.7 78.5 26.7	90	37.5 0.93 7.2, 48.3
jo (mA/cm²)	75 506 178	nr	nr
Potencial (V)	Nr	-1.6 y 1.8	- 3 a - 4
Electrodo referencia	No se utilizó	nr	Ag
Autor	Otake	Huayi Yin	Muruganathan
Año	2013	2012	2015

nr: no reportado

En la tabla anterior se ilustran dos estudios en donde se realizó la REC utilizando sales fundidas, en la que las temperaturas de operación son muy altas, en un rango de 500 a 900°C. Para el caso de las sales fundidas, los electrodos fueron del tipo cerámico los cuales, demostraron ser resistentes a las condiciones del medio y altas eficiencias. Es

importante señalar que en ambos estudios el producto fue carbono, donde de acuerdo a los autores, se puede utilizar como material adsorbente debido a la alta área superficial de $400\text{m}^2/\text{g}$ ^[21].

Al utilizar sales fundidas, el potencial utilizado puede ser muy alto debido a que existe el problema de la descomposición de las sales utilizadas. Por otro lado, debido a la alta temperatura, los autores de ambos trabajos no utilizaron electrodo de referencia por lo que las mediciones de potencial no son del todo confiables.

En el caso de utilizar un solvente orgánico, como el metanol, el producto fue metano y etano. Para este caso, el potencial aplicado de -4 V , permitió generar como producto indeseable para los autores, H_2 . Además, las eficiencias faradaicas fueron bajas en comparación con lo obtenido con sales fundidas.

1.3 Generalidades de la REC

Además del medio electrolítico (H_2O y CH_3CN) y del electrodo, se deben considerar otros factores determinantes para realizar la REC. Los diferentes materiales (tanto puros como aleaciones) tienen un efecto significativo ya que estos determinan los productos a obtener.

Los electrodos de Sn, Pb, Hg, e In, presentan cierta tendencia hacia la producción de formiato con altas eficiencias faradaicas en medio acuoso ^[17]. Por ejemplo, la eficiencia faradaica para producir formiato a partir de la REC, usando un electrodo de Sn y KHCO_3 como electrolito, es afectada por el potencial de electrolisis, el pH y la concentración del electrolito ^[17].

El Pt es un material con gran capacidad catalítica; sin embargo este tiende a pasivarse. La posición que ocupa el Zn respecto al Pt, es más baja catalíticamente hablando; aunque el Zn muestra resultados que podrían considerarse buenos, lo cual indica que

su capacidad catalítica está en un intervalo medio-alto y así mismo presenta la ventaja de que es un material que no se pasiva tan rápido, no es tóxico y se puede trabajar con sobrepotenciales relativamente bajos ^[18].

En cuanto a las propiedades catalíticas específicas del metal, en la Tabla 6, ^[16] se observan los diversos productos de la reacción que se han logrado obtener utilizando diferentes tipos de electrodos metálicos ^[16].

Tabla 6. Propiedades catalíticas de algunos materiales y productos obtenidos ^[16].

Electrodo	Productos
Cu	Hidrocarburos y alcoholes
Ag, Au, Zn, Pd y Ga	CO
Pb, Hg, In, Sb, Bi, Cd y Tl	HCOOH
Ni, Pt, Fe, Co, Rh, Ir, W	No muestran propiedades catalíticas, pero al modificar condiciones probablemente.
Ti, Nb, Ta, Mo, Mn, Al	Catalizan la formación de H ₂

Es importante mencionar que el o los productos obtenidos de la REC están determinados en gran parte por dos aspectos básicos: las propiedades catalíticas específicas del metal y el tipo de disolvente.

En cuanto al tipo de disolvente, como ya se mencionó, los hay acuosos y no acuosos. De manera general, se ha verificado que, los productos obtenidos al trabajar con un sistema acuoso son CO, HCOOH, CH₄ y CH₃OH; mientras que, para el disolvente no acuoso los productos son C₂H₂O₄, C₂H₄O₃ y C₄H₆O₆ ^[16].

Aunque se tiene conocimiento de que la REC se puede realizar en un sistema acuoso con electrodos de Zn, es importante considerar la baja solubilidad del CO₂ en este

medio. Por lo anterior, se debe de plantear la experimentación de manera que se pueda comparar la REC en medio acuoso y en no acuoso.

1.3.1 Variables del proceso

Dentro de las variables que afectan de manera significativa la REC, se encuentran la velocidad de barrido. Lo anterior se debe a que, con menor velocidad de barrido, se presenta el fenómeno de pasivación del electrodo y por ende la disminución de la eficiencia de la reacción.

Claro está que este fenómeno no se presenta en todos los materiales, solo en algunos en específico, tal es el caso del Pt, que a pesar de ser el mejor catalizador se pasiva en función del tiempo. De manera física la disolución comienza a adquirir cierta turbidez y al contra electrodo lo rodean infinidad de burbujas de hidrógeno que inhiben la REC. Lo anterior describe de manera general el fenómeno de pasivación.

Además de que con velocidades de barrido altas se corre el riesgo de no tener las condiciones para que ciertas reacciones se lleven a cabo, mientras que, con bajas-moderadas velocidades de barrido (100 mV s^{-1}), se lograrían determinar ciertas reacciones involucradas.

Lo anterior es útil en el momento que se requiere determinar el mecanismo de la reacción de la REC.

Otro factor significativo es la ventana de potencial. Debido a que se está trabajando con electrolitos en medio acuoso (KNO_3 y NaHCO_3), existe la limitante de que no se puede trabajar más allá de -1.6 V mientras que las reducciones de CO_2 , en un disolvente no acuoso como DMSO o CH_3CN , se efectúan hasta a -2.5 V .

Scialdone O. *et. al.*, afirman que los parámetros de operación que afectan de manera directa la REC son principalmente la naturaleza del electrolito soporte, el cátodo y el potencial de trabajo.

Los autores desarrollaron la investigación con un electrodo de Sn, para la producción de ácido fórmico a partir de CO₂, primero en una celda dividida y luego en una no dividida. Para el segundo caso, el objetivo fue determinar la influencia de la densidad de corriente, relación del área del ánodo y el cátodo, entre otras para generar ácido fórmico.

Determinaron de igual manera que, a mayores presiones, mayor solubilidad del CO₂ (15-30 bar). Lo anterior permitió obtener mayores concentraciones de ácido fórmico (mayores a 0.46 M) y una alta densidad de corriente (por arriba de 90 mA cm⁻²) [19].

1.3.2 Electrodo utilizados

Se han propuesto diversos tipos de catalizadores, entre ellos el Pt que es conocido como el mejor catalizador por excelencia. Sin embargo, tiene un alto costo (aproximadamente 1,009.84 USD/onza de Platino) [20].

Existen otros materiales que se han probado como catalizadores, como el Bi y MoO₂ [5]. El MoO₂, realiza de manera eficiente la reducción electroquímica selectiva de CO₂ hacia CO. Con este último gas se han obtenido combustibles líquidos como alcohol, aunque existe la dificultad para separarlos. Lo anterior representa altos costos y problemas técnicos a resolver [5].

Se ha sugerido el uso de electrodos de Zn como nuevos materiales catalizadores selectivos para la reacción de la electroreducción del CO₂ (REC), hacia CO. La barra de Zn es también un buen catalizador para la REC; pero, en medio acuoso sufre una ligera pérdida de actividad debido a la electrolisis continua [5].

Hori *et. al.*, mencionan que la reducción electroquímica de CO₂, se puede llevar cabo mediante electrodos metálicos (Cu y Pt), dando como productos CO, HCOO⁻, CH₄, C₂H₄ y alcoholes en medio acuoso.

La formación de CO se ve favorecida cuando se utilizan como electrodo Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni y Pt. En cambio, al usar el segundo grupo de metales conformado por Pb, Hg, In, Sn, Cd y Tl el producto obtenido es HCOOH.

El potencial del electrodo para la reducción de CO₂, es también correlacionado con el calor de fusión del metal y el potencial de evolución de hidrógeno.

1.3.3 Cinética de la reacción

En la REC, con frecuencia se presenta la reacción de evolución de hidrógeno (REH), al trabajar en medio acuso. Sin embargo, al utilizar un electrodo de trabajo de Sn, la REC presenta ventaja sobre la REH, debido al potencial catódico aplicado, en un rango de -1.4 hasta -1.8 V vs. Ag/AgCl ^[17].

El potencial del cátodo muestra tener una gran influencia sobre la REC para producir formiato, ya que este determina la densidad de corriente en el electrodo, además de controlar la evolución de hidrógeno ^[17].

Chen et al. Desarrollaron la caracterización de la catálisis de OD- Au, incluyendo análisis de Tafel y el estudio de la dependencia del orden de reacción. Aquí la pendiente de Tafel de OD-Au (56 mV dec⁻¹) muestra una caída dramática en un Au policristalino que proviene de un mejor desempeño.

La pendiente de Tafel del Au policristalino indica una velocidad inicial determinada de transferencia de e⁻ en el proceso, mientras que la pendiente de Tafel del OD-Au fue un indicativo de los e⁻ previos al equilibrio para determinar la velocidad química ^[22].

Los productos dependen del potencial estándar de la REC; por ejemplo, para el CO el potencial estándar de reducción es de -0.52 V vs NHE, pH 7 a 25 °C, -0.25 V para CH₄,

-0,34 V para C₂H₄, -0.43 V para HCOOH. Estos datos se obtuvieron a partir de cálculos termodinámicos [7].

La REC usualmente se lleva a cabo a potenciales negativos y alto sobrepotencial que probablemente sea el resultado de la transferencia inicial de electrones para la formación del intermediario CO₂^{-•} [7]. En la Tabla 7 se muestra el potencial, densidad de corriente y el porcentaje de los productos obtenidos de la REC utilizando diferentes tipos de electrodos.

Tabla 7. Diversidad de productos resultantes de la electroreducción de CO₂.

Electrodo	Potencial (V) vs NHE	j (mA cm ⁻²)	CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH	PrOH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Cu	-1.44	5.0	3.33	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5*
Au	-1.14	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	-1.37	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	-1.54	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	-1.20	5.0	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	-1.24	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	23.0	0.0	79.0	102.0
Pb	-1.63	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	-1.51	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	-1.55	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	-1.48	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	-1.63	5.0	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	-1.60	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	-1.48	5.0	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4†
Fe	-0.91	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	-1.07	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	-1.60	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	Ir.	0.0	99.7	99.7

Electrolito: KHCO₃ 0.1M; temperatura 18.5 ± 0.5°C.

*El valor total contiene C₃H₅OH (1.4%), CH₃CHO (1.1%) Y C₂H₅CHO (2.3%) en adición de las sustancias tabuladas.

† El valor total contiene C₂H₆ (0.2%)

Se observa además, la diferencia en los sobrepotenciales al utilizar diversos metales como electrodos, por ejemplo; el Pt presenta el segundo potencial más bajo, ya que es uno de los mejores catalizadores por excelencia, mientras que el Pb se encuentra en el lado opuesto ya que requiere de un mayor potencial para llevar a cabo la catálisis de la REC.

En cuanto a la configuración electrónica de dichos electrodos, podría citar al Cu y al Zn, ya que al encontrarse en el cuarto periodo de la tabla periódica y en el grupo 11 y 12 respectivamente, poseen propiedades similares como la energía de ionización media-alta que se refiere a la estabilidad y fuerza que posee la molécula y la energía que se requiere para arrancar $1e^-$ de la misma. Entonces el potencial del Cu y Zn son muy parecidos; pero a diferencia del Cu donde se obtienen hidrocarburos en su mayoría, con el Zn se obtiene CO como producto principal.

De la tabla 7 se exponen las eficiencias de corriente de los productos obtenidos en la electrolisis a corriente constante con diversos electrodos metálicos. Así como también, se observa que los materiales utilizados para la catálisis de la REC, se pueden agrupar dependiendo de la selectividad de productos. El Au, Ag y Zn promueven la formación de CO, mientras que los electrodos metálicos de Pb, Hg, In, Sn, Cd y Tl promueven la formación de $HCOO^-$ en una proporción considerablemente significativa.

Por otro lado, el Ga, Ni, Fe, Pt y Ti fomentan la generación de H_2 . El electrodo de Zn no favorece la formación de hidrocarburos y alcoholes, más bien hacia el CO en su mayoría, H_2 y $HCOO^-$ [7].

Para el primer grupo del Au, Ag y Zn, éste último genera CO a un sobrepotencial de -1.54 V, que está muy cercano al potencial de evolución de hidrógeno. El sobrepotencial más alejado al potencial de evolución de H_2 es el de Au, Ag y Pt, -1.44, -1.14 y -1.07, respectivamente. Sin embargo, se tendría que evaluar que esos últimos metales son más caros que el Zn. Por otro lado, el sobrepotencial del Fe permite que se efectúe la reacción de evolución de hidrógeno (REH).

Lo antes mencionado nos motiva a estudiar la REC en medio no acuoso, empleando la electrodeposición Zn^0 simultánea, no reportada antes, y compararla con el uso de una barra de zinc, en medios acuosos y no acuosos, con la finalidad de contribuir al entendimiento de los parámetros que controlan la eficiencia en la transformación electroquímica del dióxido de carbono para la obtención de combustibles líquidos o de gas de síntesis.

JUSTIFICACIÓN

El CO₂, es un gas de efecto invernadero (lo que significa que provoca que el calentamiento global vaya en aumento conforme transcurre el tiempo). Debido a la problemática generada por las emisiones excesivas de CO₂, se ha planteado capturar y almacenar el CO₂, aunque no resulta muy viable, ya que representa altos costos y emisiones de gases de efecto invernadero. Por lo que se recomienda transformar el gas en cuestión.

La transformación de dicho gas se efectúa por medio de la aplicación de técnicas más eficientes; algunas de esas técnicas las ofrece la electroquímica, en específico, la voltamperometría cíclica. Ya que de esta manera se transforma el CO₂ y se le dan usos y aplicaciones diversas.

HIPÓTESIS

La reducción electroquímica de CO₂ (REC), con electrodeposición simultánea de Zn⁰ en disolventes no acuosos, presentará una mayor corriente de intercambio (i_0) en comparación con sistemas con electrodos másicos (barra de Zn⁰) en medios acuosos y no acuosos.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar la REC, empleando la electrodeposición de Zn^0 simultánea en un disolvente no acuoso y compararla con el uso de una barra de zinc, en medios acuosos y no acuosos.

Objetivos específicos

- ❖ Estudiar la reducción electroquímica de CO_2 con barra de Zn en medio acuoso y no acuoso
- ❖ Estudiar la reducción electroquímica de CO_2 con carbón vítreo en medio no acuoso
- ❖ Estudiar la reducción electroquímica de CO_2 in situ en CH_3CN con electrodeposición de $ZnCl_2$ sobre carbón vítreo.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos utilizados

Los reactivos son grado analítico, tal como se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Reactivos utilizados

Formula	Reactivo	PM	Proveedor
KNO ₃	Nitrato de potasio	101.10 g mol ⁻¹	Fermont
NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio	84.00 g mol ⁻¹	J. T. Baker
CH ₃ CN	Acetonitrilo	41.05 g mol ⁻¹	Sigma Aldrich
TBAPF ₆	Tetrabutilamonio de hexafluorofosfato	387.43 g mol ⁻¹	Sigma Aldrich
ZnCl ₂	Cloruro de Zinc	136.3 g mol ⁻¹	Sigma Aldrich

2.2 Experimentos electroquímicos

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato-galvanostato marca Gamry Serie G/750. La configuración general de la celda electroquímica es de vidrio de 10 ml y una tapa que permite el arreglo de tres electrodos, con un pequeño orificio de alimentación para los gases de saturación (figura 2). Como electrodos de trabajo, ver figura 3, se emplea un electrodo de carbón vítreo (área geométrica de 0.0706 cm²) y una barra de Zinc metálico, obtenida a partir una lámina de Zinc que fue pulida hasta obtener un acabado espejo, y recubierta de un material plástico (área geométrica de 0.1963 cm²). Como electrodo de referencia (ER) se utilizó un SCE (Saturated Calomel Electrode); un contra electrodo (CE) de alambre de Pt. Entre cada experimento electroquímico se limpió el electrodo de trabajo de manera manual con la ayuda de un paño y alúmina (0.3 μm), para enjuagarlo y por último sonificarlo durante 120 segundos.

En el caso de experimentos en disolventes no acuosos el electrodo se enjuaga adicionalmente en CH_3CN .

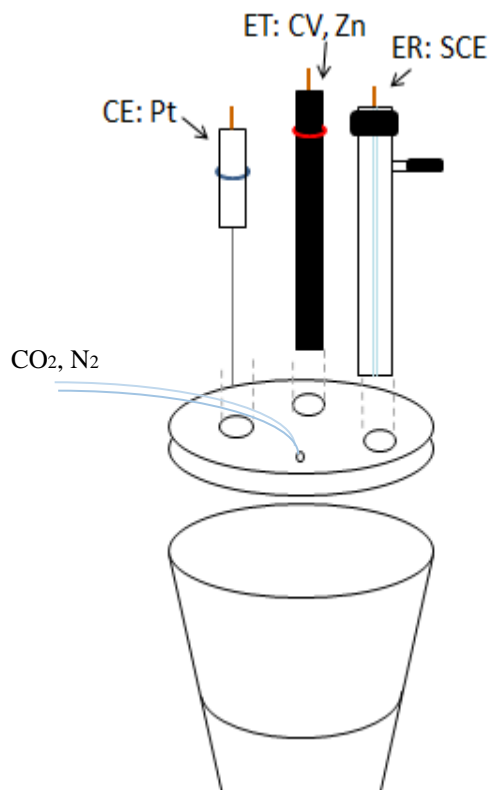


Figura 2. Configuración de la celda electroquímica, con arreglo de tres electrodos.

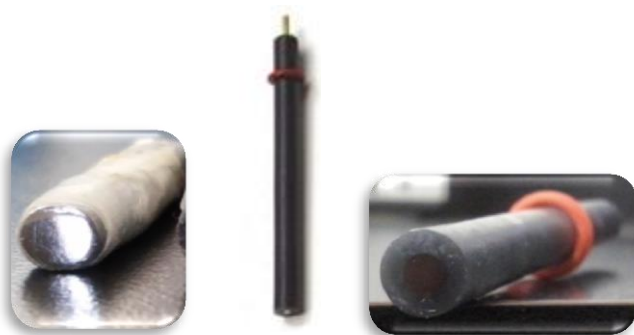


Figura 3. Electrodos utilizados, barra de Zn y electrodo de carbón vítreo.

Los experimentos se dividen en dos partes: Sistemas acuosos y no acuoso. Tal como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. División de la metodología en Sistemas acuosos y no acuoso

Sistema	Medio	Electrolito	Electrodo	Gases
Acuoso	H ₂ O	KNO ₃ 0.1 M	Barra de Zn°	CO ₂ y N ₂
Acuoso	H ₂ O	NaHCO ₃ 0.1 M	Barra de Zn°	CO ₂ y N ₂
No acuoso	CH ₃ CN	TBAPF ₆ 0.1 M	Zn° y CV	CO ₂ y N ₂
No acuoso	CH ₃ CN	TBAPF ₆ 0.1 M + ZnCl ₂ 1mM	CV	CO ₂ y N ₂

2.2.1 Sistemas acuosos

Para la preparación de las disoluciones acuosas se utilizó agua bidestilada con una resistividad de 18.2 MΩ. Para preparar el electrolito de KNO₃, se pesan 0.5055 g de KNO₃ y se disuelven en 10 ml de H₂O. Posterior a ello se coloca en la celda electroquímica. Una vez que se armó la celda se colocan los electrodos de trabajo (barra de Zn°), electrodo de referencia (SCE) y contra electrodo (alambre de Pt), luego se burbujeó por unos minutos CO₂ o N₂ hasta saturar la disolución. Posteriormente se realizaron los respectivos estudios de voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -1.6 V a -0.8, a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹ partiendo de un potencial de circuito abierto (E_{oc}).

Para preparar el electrolito de NaHCO₃, se pesan 0.4201 g de KNO₃ y se disuelven en 10 ml de H₂O. Después se coloca en la celda electroquímica y se realizan los experimentos de voltamperometría siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

2.2.2 Sistemas no acuosos

Se utilizó malla molecular para retirar la humedad que pudiera estar presente en CH_3CN , generada por la absorción de agua. La malla molecular fue secada previamente en una estufa a 110°C durante dos horas. Y posterior a ello se incorporó la malla molecular en el CH_3CN y se almacena en atmosfera de nitrógeno.

Para preparar el electrolito con TBAPF₆, se pesan 0.3874 g de TBAPF₆ y se disuelven en 10 ml de CH_3CN , extraídos con jeringa para separar la malla molecular. En seguida se coloca en la celda electroquímica para correr los experimentos de voltamperometría cíclica a partir de potencial de circuito abierto en una ventana de potencial de -2.5 a -0.64 V, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} usando la barra de Zn° y el electrodo de carbón vítreo. Los experimentos se realizan en presencia de CO_2 y N_2 .

Los experimentos de electrodeposición de Zn se estudian con voltamperometría cíclica con electrodo de trabajo carbón vítreo y una disolución 1mM de ZnCl_2 (0.0013 g en 10 ml) en presencia de TBAPF₆ 0.1 M como electrolito, previo burbujeo de N_2 , a partir de potencial de circuito abierto en una ventana de potencial de -2.5 a -0.64 V, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . Estos mismos experimentos se realizan en presencia de CO_2 , previamente burbujeado a saturación, para estudiar la REC, empleando la electrodeposición Zn° simultánea en un disolvente no acuoso.

2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Es una técnica de análisis superficial que brinda información estructural y del estado químico de la superficie y de las capas superficiales del material de estudio.

Una vez que los experimentos de REC finalizaron, se procede a llevar el electrodo de carbón vítreo al XPS, donde se prepara la muestra y se introduce con ayuda de unas pinzas en un pequeño porta muestras con una cinta adhesiva especial (que muestra interferencia nula) para fijar la muestra.

Posterior, el equipo somete a la muestra a vacío por medio de la liberación de N_2 , y se realiza el análisis de la composición de la muestra al ser irradiada con un haz de rayos X, al mismo tiempo se midió la cantidad de e^- que salen de la superficie del material de interés.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Sistemas acuosos

3.1.1 KNO₃ y barra de Zn

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las voltamperometrías cíclicas para los sistemas acuosos (KNO₃ y NaHCO₃), empleando como electrodo de trabajo una barra de Zn. Se realiza un análisis de Tafel de ambos sistemas y se presenta una discusión de los posibles procesos electroquímicos y el cambio en corrientes de intercambio y pendientes de Tafel asociados.

El análisis de Tafel, es un modelo que nos ayudará a explicar la cinética del electrodo; por medio del cálculo de la pendiente y el intercepto. La ecuación 6, presenta el modelo de Tafel, el cual se apega a la línea recta.

$$\eta = a' + b \log i \quad \dots (6)$$

El proceso consistió en que los datos de potencial se transformaron a sobrepotencial restando el potencial de equilibrio termodinámico, (ecuación 7) y al eje de las ordenadas (*j*), se aplicó logaritmo para linealizar los datos.

$$\eta = E - E^\circ \quad \dots (7)$$

$$\log i = \log i_o + \frac{nF\alpha}{RT} \eta \quad \dots (8)$$

En donde, $\log i_o$ es el logaritmo de la corriente de intercambio, R es la constante de los gases (8.314 J/mol K), T es la temperatura (298.15 K), n es el número de electrones presentes durante la REC, F es la constante de Faraday (96 485 C/mol), α es el factor de simetría y η es el sobrepotencial.

Las respuestas voltamperométricas del sistema no acuoso usando como electrodo barra de Zn^o en KNO₃ 0.5M, en presencia de N₂ y CO₂ se presentan en la figura 4. Se observa en ambos casos que a partir del potencial de circuito abierto hay procesos asociados a la corriente capacitiva hasta un valor donde las densidades de corriente catódicas (*j_c*) empiezan a presentar incrementos abruptos, denominado potencial onset

(E_{onset}). Para el caso en presencia de CO_2 , ver figura 4a, se observa el valor de E_{onset} en -1.25 V vs SCE , mientras que el caso en presencia de N_2 , figura 4b, el $E_{\text{onset}}' = -1.32 \text{ V vs SCE}$. En cuanto a las densidades de corriente de las señales I_c y I_c' , en la barrera catódica $E = -1.6 \text{ V vs SCE}$ y los valores de densidades de corriente para las señales I_c ($j = -0.023 \text{ mA cm}^{-2}$) y I_c' ($j = -0.019 \text{ mA cm}^{-2}$), indican un grado de electrolisis muy similar en ambas situaciones.

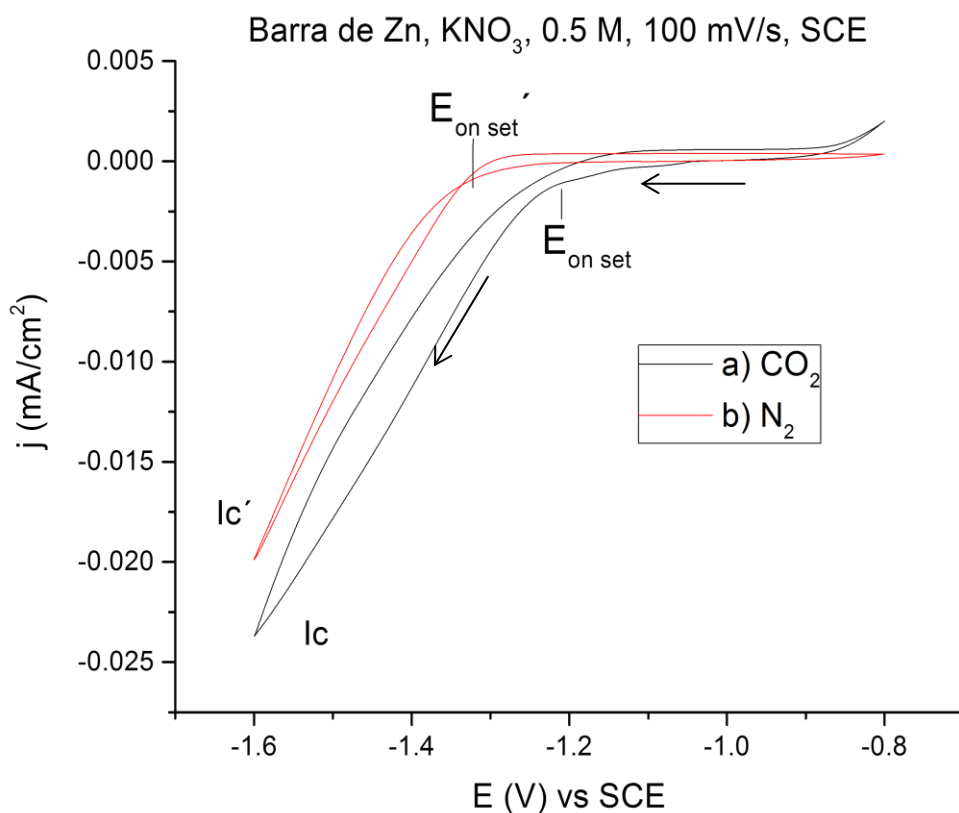
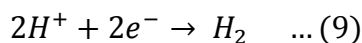


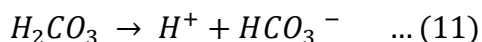
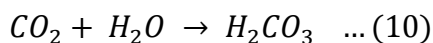
Figura 4. Voltamperograma cíclico del sistema barra de Zn° como electrodo de trabajo, KNO_3 0.5 mol L^{-1} y SCE como electrodo de referencia. Después de ser saturado durante 5 minutos con a) CO_2 y b) N_2 ; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV/s.

En el caso del sistema en presencia de N_2 , es posible atribuir la señal de reducción I_c' como la evolución de hidrógeno ^[25].

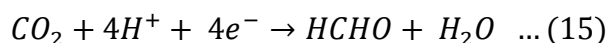
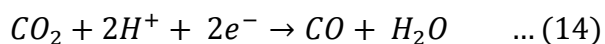


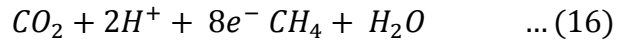
Para verificar esto se realiza un análisis de Tafel a partir de los datos de la voltamperometría cíclica, ver figura 5b. En este caso se obtiene una corriente de intercambio de $i_0=10^{-4.89}$ mA cm⁻² y una pendiente de Tafel que implica 117 mV/década, típico para este sistema [25]

Así mismo, el análisis de Tafel para el sistema en presencia de CO₂, permite calcular una corriente de intercambio de $i_0=10^{-3.93}$ mA cm⁻² y una pendiente de Tafel de 164 mV/década. Este resultado indica un aumento en la electrocatálisis del proceso de reducción observado, así como un aumento en el número de electrones y/o un cambio en el factor de simetría (α), atribuido probablemente a la presencia de varias reacciones paralelas. Considerando la solubilidad del CO₂ en agua 0.034 mol L⁻¹ [23] y sus equilibrios acido-base, conllevan a una disminución del pH de 7.0 a 5.65, lo que pudiera explicar los cambios en la respuesta voltamperométrica.



Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico una disminución del pH implica un decremento en el valor del potencial redox del sistema 2H⁺/H₂ (-0.42 a pH=7), contrario a lo observado en la figura 4. Dejando así la posibilidad en el incremento de j_0 por efectos cinéticos para la reducción de hidrógeno o su reducción simultánea con la de CO₂ dando como productos H₂, formiatos, CO o CH₄, tal como se ha descrito en la literatura para electrodos de Zn [25].





En la tabla 10, se muestran un resumen de los valores del análisis de Tafel para el sistema acuoso ilustrado en la figura 5.

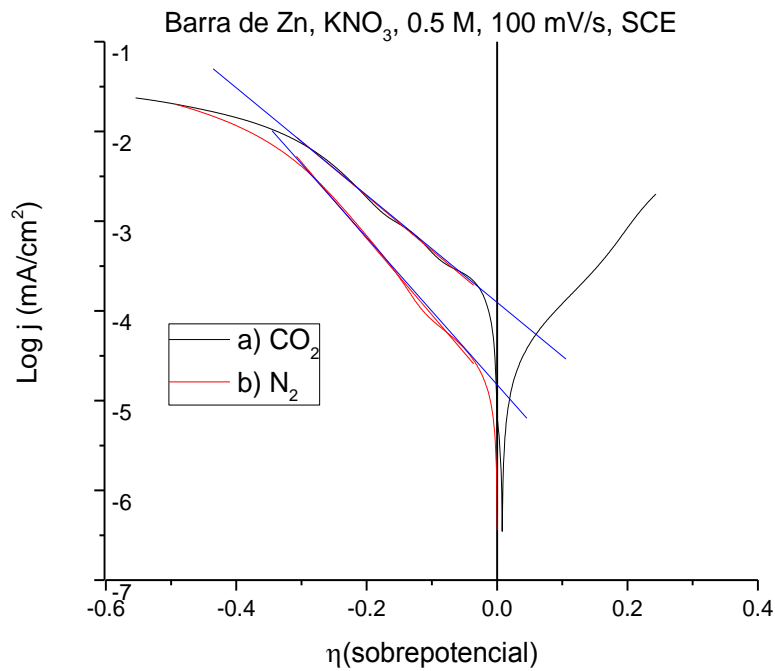


Figura 5. Análisis de Tafel del sistema barra de Zn⁰ como electrodo de trabajo, KNO₃ 0.5 mol L⁻¹ y SCE como electrodo de referencia. Después de ser saturado durante 5 minutos con a) CO₂ y b) N₂; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV/s.

Tabla 10. Análisis de Tafel para el sistema KNO₃ con barra de Zn,

Electrodo, electrolito y gas de saturación	E _{on set} (V)	Log j _o (mA cm ⁻²)	Pendiente, m	mV/década	r ²
Barra de Zn, KNO ₃ , CO ₂	-1.25	-3.93	-6.07	164	0.997
Barra de Zn, KNO ₃ , N ₂	-1.32	-4.89	-8.51	117	0.998

Boiadjieva Tz. et al., trabajan en un medio electrolítico acuoso con Na_2SO_4 0.5 M, a una velocidad de barrido de 25 mV/s y la pendiente de Tafel obtenida de dicho sistema es de 118 mV/década, que comparada con el valor obtenido en este trabajo es muy parecido (164 mV/década)^[27].

Cabe resaltar que puede surgir que la reducción de CO_2 compite de manera directa con la reacción de evolución de hidrógeno (REH), dado los cambios en pendientes de Tafel, corrientes de intercambio y E_{onset} .

3.1.2 NaHCO_3 y barra de Zn

En la figura 6 se presenta el estudio electroquímico utilizando como electrodo de trabajo una barra de Zn° y NaHCO_3 0.5 M en medio acuoso, en presencia de a) CO_2 y b) N_2 . En este caso es difícil establecer los valores de ($E_{\text{on set}}$) de manera adecuada. Sin embargo, en presencia de CO_2 , se aprecian valores mayores de densidad de corriente al incrementar el barrido de potencial hacia valores más negativos. En esta misma figura se observa que al final del barrido de potencial -1.6V vs SCE las corrientes I_c y I_c' presentan valores de densidad de corriente (j) máxima de $-0.006 \text{ mA cm}^{-2}$ y $-0.003 \text{ mA cm}^{-2}$ respectivamente, siendo estos menores a los obtenidos en KNO_3 0.5 M, atribuido probablemente a una mayor pasivación del electrodo dada la posible formación de hidróxidos, óxidos o carbonatos de zinc en la superficie del electrodo.

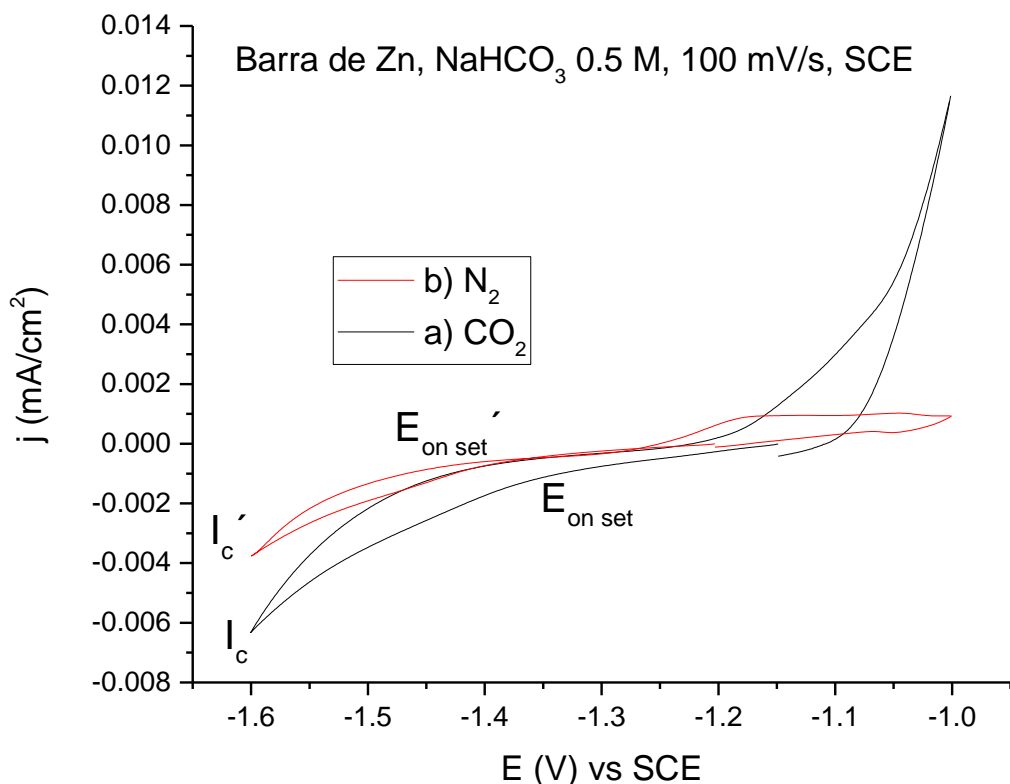


Figura 6. Voltamperograma cíclico del sistema con barra de Zn como electrodo de trabajo, NaHCO₃ 0.5 mol L⁻¹ y SCE como electrodo de referencia. Después de ser saturado durante 5 minutos con a) CO₂ y b) N₂; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV/s.

De la misma manera que para KNO₃, se utiliza la ecuación de Tafel para determinar el valor de las variables Log j_0 y de la pendiente m , para el sistema donde se usa NaHCO₃ 0.5 M, ver figura 7. Se obtuvieron valores de $i_0=10^{-3.66}$ mA cm⁻² y $i_0=10^{-4.06}$ mA cm⁻² en presencia de CO₂ y de N₂ respectivamente. En cuanto a las pendientes se establece un cambio de 279 mV/década para el sistema con CO₂ y 210 mV/década para el sistema con N₂. Estos valores son mayores a los obtenidos para el sistema acuoso KNO₃ 0.5 M, Este resultado indica un aumento en la electrocatálisis asociado al aumento en el número de electrones, favoreciendo especies más reducidas y/o a un cambio en el factor de simetría (α).

Es de interés mencionar que tanto en este medio como en el que se usa KNO_3 , se propone la reducción de CO_2 con una contribución importante de la reacción de evolución de hidrógeno (REH)

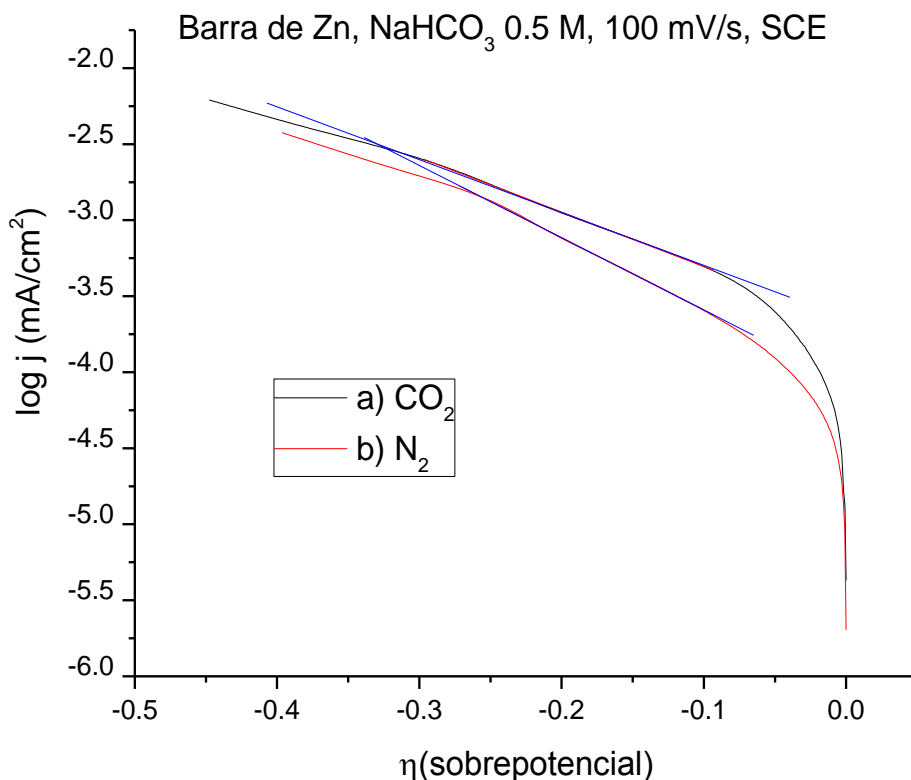


Figura 7. Análisis de Tafel del sistema con barra de Zn como electrodo de trabajo, NaHCO_3 0.5 mol L^{-1} y SCE como electrodo de referencia. Después de ser saturado durante 5 minutos con a) CO_2 y b) N_2 ; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV/s.

Tabla 11. Análisis de Tafel para el sistema NaHCO_3 con barra de Zn.

Electrodo, electrolito y gas de saturación	$E_{\text{on set}}$ (V)	Log j_0 (mA cm^{-2})	Pendiente, m	mV/década	r^2
Barra de Zn, NaHCO_3 , CO_2	-1.37	-3.66	-3.58	279	0.999
Barra de Zn, NaHCO_3 , N_2	-1.38	-4.06	-4.75	210	0.999

Morlanés N. et al., en su artículo de reducción simultánea de CO₂, utilizan un sistema acuoso con electrocatalizador de ftalocianina de cobalto inmovilizado, con selectividad hacia la producción de CO. Ellos trabajaron con 0.5 M NaHCO₃, pH de 7.2. Dichos autores reportan un valor de 270 mV/década ^[28].

3.2 Sistemas no acuosos

Tal como se ha presentado en las secciones anteriores, la presencia de un medio acuoso tiene como desventaja la reacción de evolución de hidrógeno (REH) en competencia con la reducción electroquímica de CO₂. Por lo cual decidimos realizar estudios de voltamperometría cíclica en CH₃CN como medio de reacción con TBAPF6 0.1 M como electrolito de soporte. Los experimentos se realizan con una barra de Zn y de manera separada en presencia de ZnCl₂ 1 mM, para realizar una electrodeposición de Zn metálico con la reducción simultánea de CO₂.

3.2.1 CH₃CN y barra de Zn

Retomando el análisis de resultados ahora en sistemas no acuosos, en la figura 8 se presenta el sistema no acuoso compuesto por CH₃CN y CV como electrodo de trabajo, en presencia de a) CO₂ y b) N₂. Lo primero que se observa es que la ventana de potencial es más amplia con respecto a los medios acuosos, lo que nos permite ampliar la visión hacia potenciales más negativos; donde tiene lugar la REC. Se observa que al final del barrido de potencial -2.0 V vs SCE las corrientes I_c y I_{c'} presentan valores de densidad de corriente (*j*) de -0.0016 mA cm⁻² y -0.0018 mA cm⁻² respectivamente. Una inspección de los voltamperogramas en presencia de N₂ y de CO₂ indica que estos no presentan cambios significativos. Este hecho junto con la ausencia de donadores de protones, sugieren reacciones de reducción distintas a las registradas en medios acuosos, asociadas probablemente a la reducción especies oxidadas de Zinc (II) en la superficie del electrodo, hecho que provoca la pasivación del electrodo.

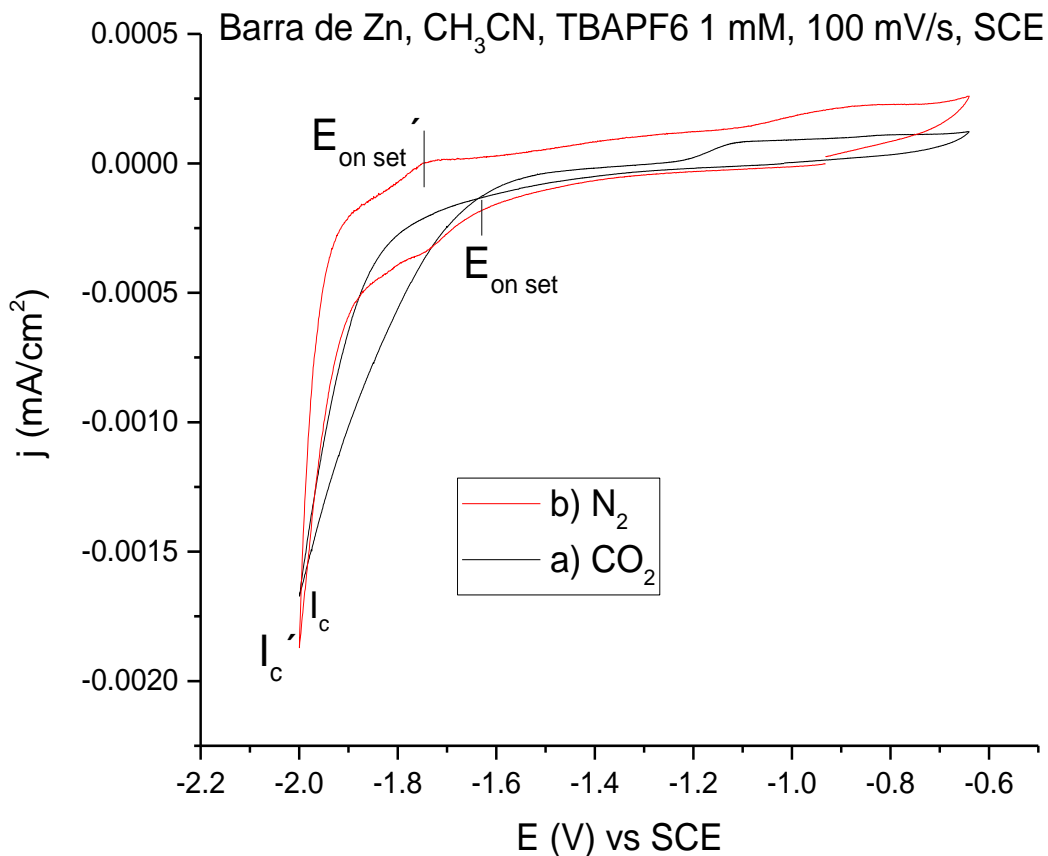


Figura 8. Voltamperograma cíclico del sistema con barra de Zn como electrodo de trabajo, CH₃CN, electrolito de soporte TBAPF6, y SCE como electrodo de referencia. Después de ser burbujeadado durante 5 minutos con a) CO₂ y b) N₂; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV s⁻¹.

Es importante mencionar que el análisis de Tafel se hizo en la zona lineal (líneas azules) ya que si se toman los datos que están en la zona cercana al origen (potenciales menos negativos); lo único que estaríamos analizando sería el cargado de la doble capa.

De la misma manera que para los sistemas acuosos, se utiliza la ecuación de Tafel para determinar el valor de las variables $\log j_0$ y de la pendiente m , para el sistema donde se usa TBAPF6 0.1 M en CH₃CN, ver figura 9.

Se obtuvieron valores de $i_0 = 10^{-4.96} \text{ mA cm}^{-2}$ y $i_0 = 10^{-5.06} \text{ mA cm}^{-2}$ en presencia de CO_2 y de N_2 respectivamente. En cuanto a las pendientes se establece un cambio de 568 mV/década para el sistema con CO_2 y 529 mV/década para el sistema con N_2 .

El incremento en el valor de corriente de intercambio en presencia de CO_2 , con respecto al sistema con N_2 , indica su reducción electroquímica en competencia con la reducción de las posibles especies de Zn (II) sobre el electrodo, ya antes mencionado.

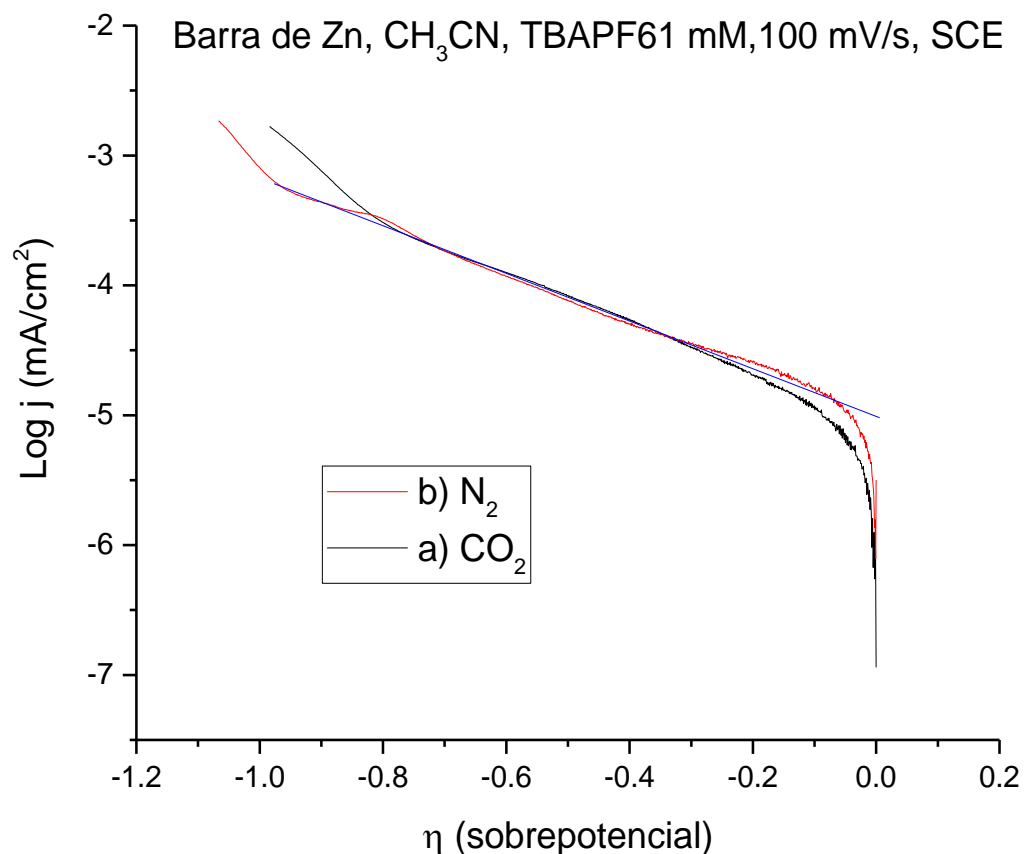
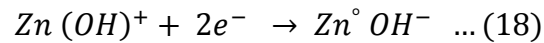
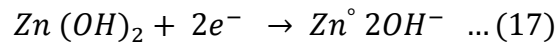


Figura 9. Análisis de Tafel del sistema con barra de Zn como electrodo de trabajo, CH_3CN , electrolito de soporte TBAPF6, y SCE como electrodo de referencia. Después de ser burbujeado durante 5 minutos con a) CO_2 y b) N_2 ; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} .

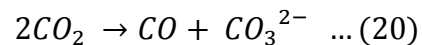
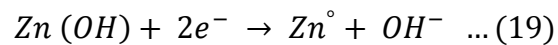
Tabla 12. Análisis de Tafel para el sistema CH₃CN con barra de Zn,

Electrodo, electrolito y gas de saturación	E _{on set} (V)	Log j _o (mA cm ⁻²)	Pendiente, m	mV/década	r ²
Barra de Zn, CH ₃ CN, CO ₂	-1.69	-4.96	-1.76	568	0.9992
Barra de Zn, CH ₃ CN, N ₂	-1.85	-5.06	-1.89	529	0.999

Lo antes expuesto permite proponer en presencia de N₂, las siguientes reacciones para el sistema de estudio (CH₃CN con barra de Zn^o)



Ahora cuando en el mismo sistema se tienen los dos gases de saturación, se proponen las siguientes reacciones:



Diversos autores afirman que al trabajar en sistemas no acuosos y con un electrodo metálico de Zn como electrodo de trabajo los productos principales obtenidos de la REC son CO y CO₃⁻² [4]. En este sistema se presenta la desventaja de la oxidación del bulk de Zn en la superficie haciendo que la eficiencia de la REC disminuya.

De acuerdo al comportamiento que se acaba de describir, en los sistemas de KNO_3 0.5 M y NaHCO_3 , resulta que se está realizando la REH y no permite ver la REC, y que la barrera llega hasta un valor de -1.6 V. En cambio, en este sistema como no se tiene H^+ , eso no sucede; y además la influencia del cambio de solvente la ventana de potencial se vuelve más amplia, donde existe una competencia entre la REC y la reducción de las especies de Zn (II) a Zn^0 .

3.2.2 CH_3CN y Carbón vítreo

En la figura 10 se presenta el estudio electroquímico utilizando como electrodo de trabajo una de carbón vítreo en CH_3CN más TBAPF6 0.1 M como electrolito de soporte en presencia de a) CO_2 y b) N_2 . Si observamos con atención esta figura podemos ver que en ausencia de CO_2 , la actividad electrocatalítica es menor que cuando se satura el solvente (CH_3CN) con CO_2 , tal como se ilustra en la figura 10a. Al trabajar con CH_3CN como disolvente garantizamos que la ventana de potencial es más amplia además de que la solubilidad del CO_2 es mayor, hecho importante ya que aumenta la eficiencia de su reacción de reducción. Se observa que la densidad de corriente catódica (j_c) empieza a presentar incrementos considerablemente significativos para el CO_2 , denominado potencial onset (E_{onset}). Para el caso en presencia de CO_2 , ver figura 10a, se observa el valor de E_{onset} en -1.95 V vs SCE, mientras que el caso en presencia de N_2 , figura 4b, el E_{onset} no se aprecia de una manera clara. En cuanto a las densidades de corriente de las señales I_c y I_c' , en la barrera catódica $E = -1.95\text{V}$ vs SCE, los valores de densidades de corriente para las señales I_c ($j = -4.65 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$) y I_c' ($j = -1.51 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$), lo que indica una mayor electrocatalisis donde se utilizó CO_2 como gas de saturación.

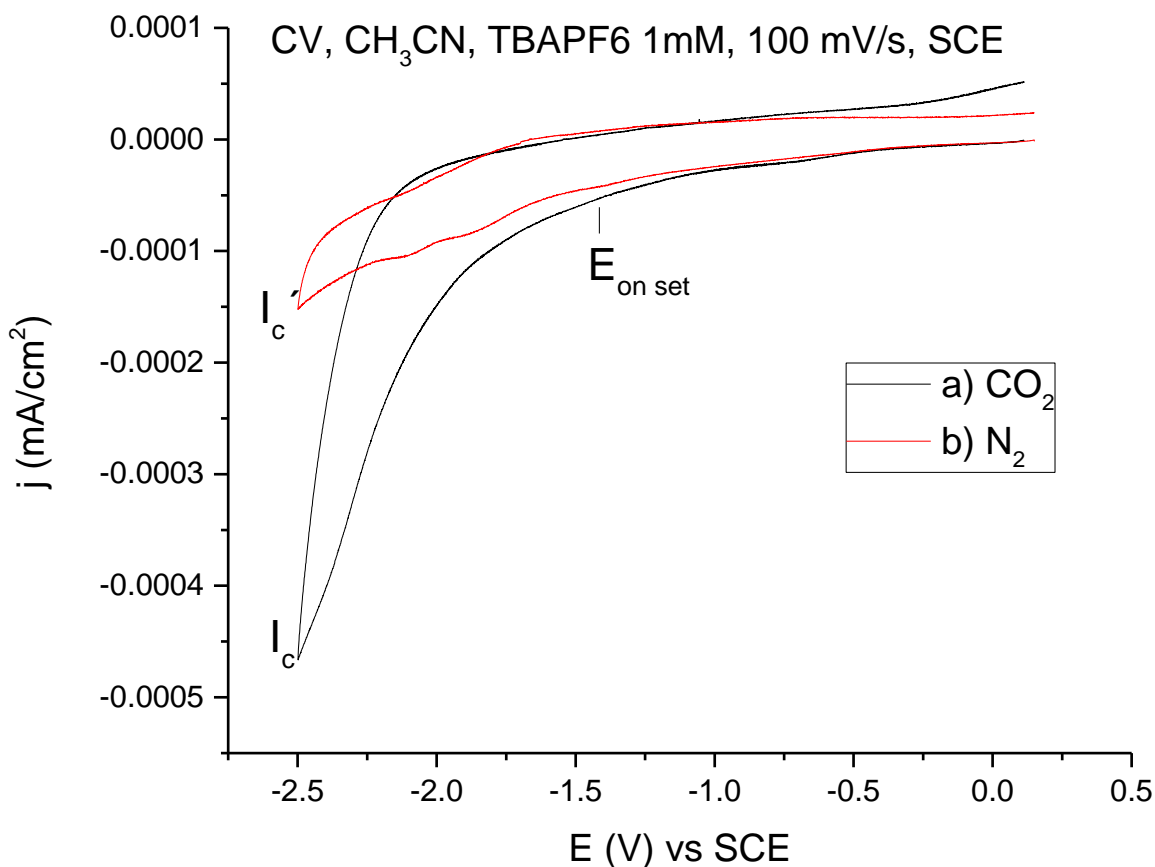


Figura 10. Voltamperograma cíclico del sistema con CV como electrodo de trabajo, CH₃CN, electrolito de soporte TBAPF₆ y SCE como electrodo de referencia. Después de ser burbujeado durante 5 minutos con a) CO₂ y b) N₂; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV s⁻¹.

Vitaly V. et. al. reportaron un valor de potencial termodinámico con respecto al electrodo de Calomel, para la generación del radical CO₂⁻ $E^{\circ}_{\text{CO}_2/\text{CO}_2^-} = -2.246 \text{ V SCE}$ [26]. Con este valor podemos definir el sobrepotencial como:

$$\eta = E_{ap} - E^{\circ}_{\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2^-}} \dots (24)$$

A partir de este valor usando el análisis de Tafel se determinan los valores de las variables $\log j_0$ y de la pendiente m , para el sistema donde se usa TBAPF6 0.1 M en CH_3CN con electrodo de CV. Se obtuvo el valor de $i_0=10^{-3.91} \text{ mA cm}^{-2}$ en presencia de CO_2 ; y en cuanto a la pendiente de Tafel, esta es igual a 943 mV/década. Lo que representa un valor más alto que los obtenidos hasta ahora y refleja una mejor electrocatálisis comparado con el bulk de Zn^0 en CH_3CN .

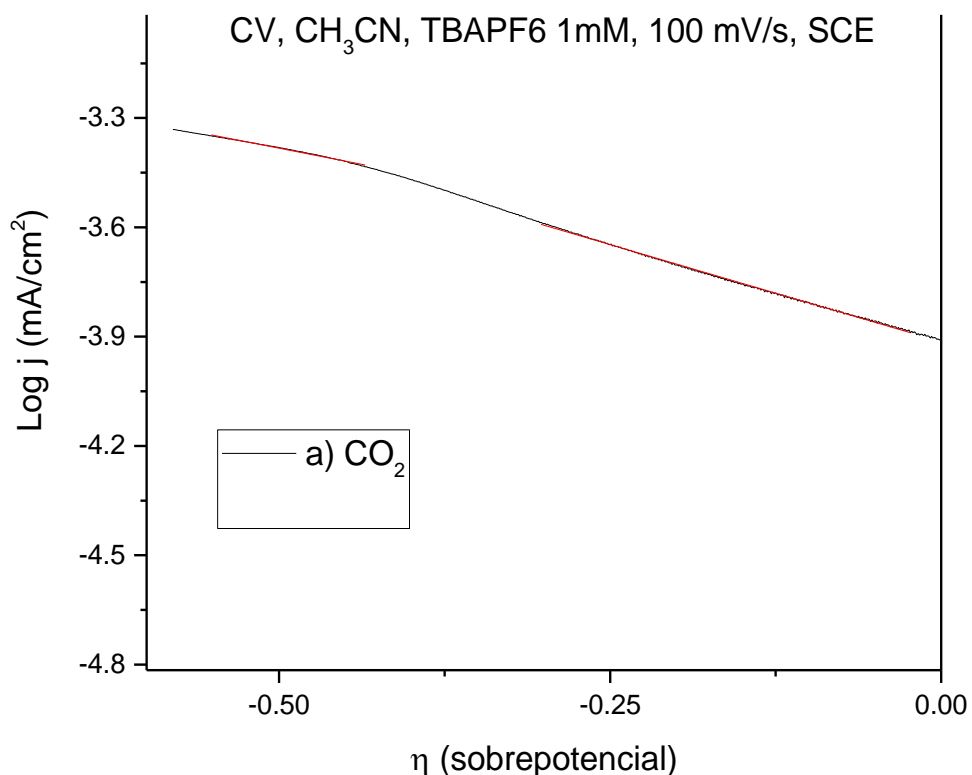


Figura 11. Análisis de Tafel del sistema con CV como electrodo de trabajo, CH_3CN , electrolito de soporte TBAPF6 y SCE como electrodo de referencia. Después de ser burbujado durante 5 minutos con a) CO_2 y b) N_2 ; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} .

En la tabla 13, se muestran los resultados para el CO_2 , que se discutieron anteriormente.

Tabla 13. Análisis de Tafel para el sistema CH_3CN con Carbón vítreo

Electrodo, electrolito y gas de saturación	$E_{\text{on set}}$ (V)	Log j_0 (mA cm^{-2})	Pendiente, m	mV/década	r^2
CV, CH_3CN , CO_2	-1.95	-3.91	-1.06	943	0.999

3.2.3 CH₃CN, Electrodeposición de Zn sobre carbón vítreo

En la figura 12 se presenta el estudio electroquímico de una disolución 1mM de ZnCl₂, a partir de potencial de circuito abierto en dirección catódica, utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo en CH₃CN más TBAPF6 0.1 M en usencia de CO₂.

Este gráfico se observan un procesos de reducción I_c con valor de potencial de pico de -1.22 V vs SCE. Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica se observa un proceso de sobrecruce y un proceso de oxidación, con valores de potenciales de sobrecruce y de pico anódico de -2.08 V vs SCE y -0.511 V vs SCE respectivamente.

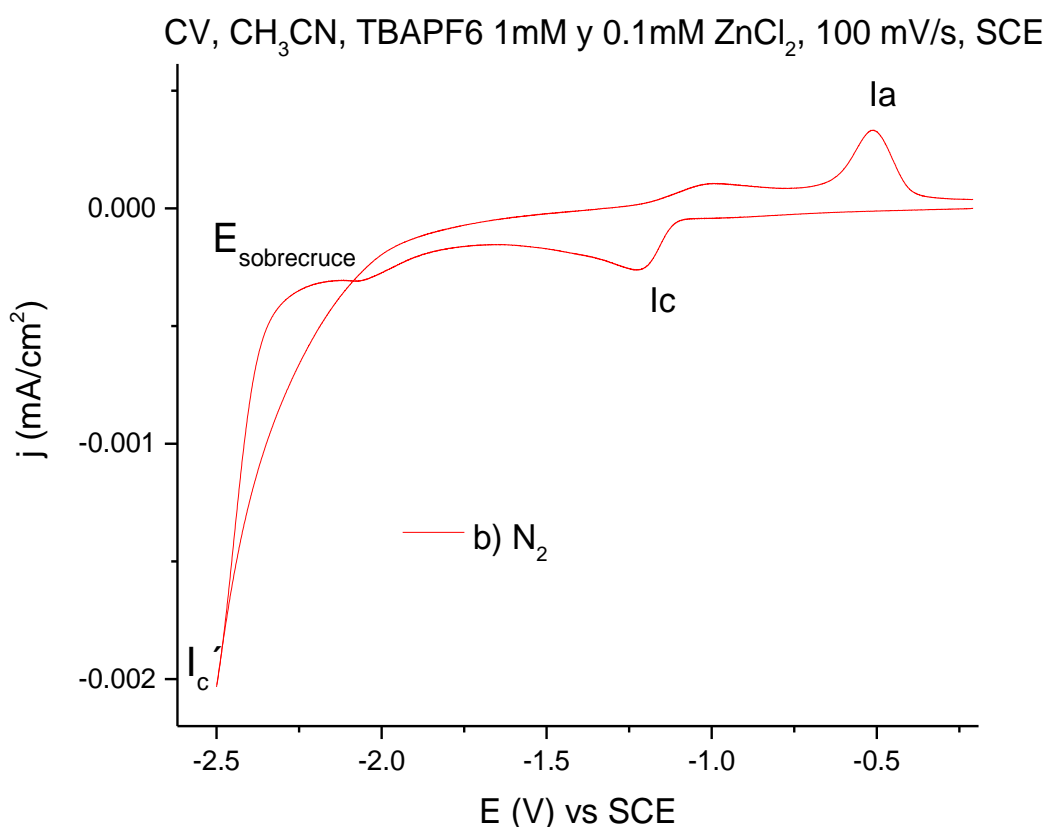
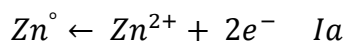
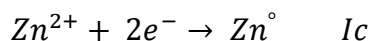


Figura 12. Voltamperograma cíclico del sistema con CV más electrodeposición de sal Zn (ZnCl₂ 1mmol L⁻¹) como electrodo de trabajo, CH₃CN, electrolito de soporte TBAPF6 y SCE como electrodo de referencia. Después de ser burbujado durante 5 minutos con b) N₂; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV s⁻¹.

Con base a la literatura es posible proponer en el pico I_c un proceso de reducción de Zn (II) a Zn controlado por difusión sobre el electrodo de carbón vítreo. De la misma forma el pico I_a se atribuye a la redisolución del depósito de Zn sobre la superficie del electrodo. [27]. Por otro lado la presencia del sobrecruce, se atribuye a un proceso de nucleación.



3.2.4 CH₃CN, Reducción electroquímica de CO₂ en presencia de Zn electrodepositado sobre carbón vítreo

En la figura 13 se presenta el estudio electroquímico de una disolución 1mM de ZnCl₂ utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo en CH₃CN más TBAPF6 0.1 M como electrolito de soporte en presencia de a) CO₂ y b) N₂. De esta figura es posible afirmar que en ausencia de CO₂, no hay procesos farádicos significativos en comparación con la condición donde si hay CO₂ disuelto. Esto queda confirmado con los valores de densidad de corriente en las barrera catódica (E= -2.5 V vs SCE), $I_c = -0.0105 \text{ mA cm}^{-2}$ y $I_c' = -0.00202 \text{ mA cm}^{-2}$ para CO₂ y N₂ respectivamente. El valor de potenciales onset (E_{on set}) para el sistema con CO₂ tiene un valor de -1.80 V vs SCE. Este hecho indica la electrocatálisis en la reducción del CO₂ empleando un electrodeposito formado *in-situ*.

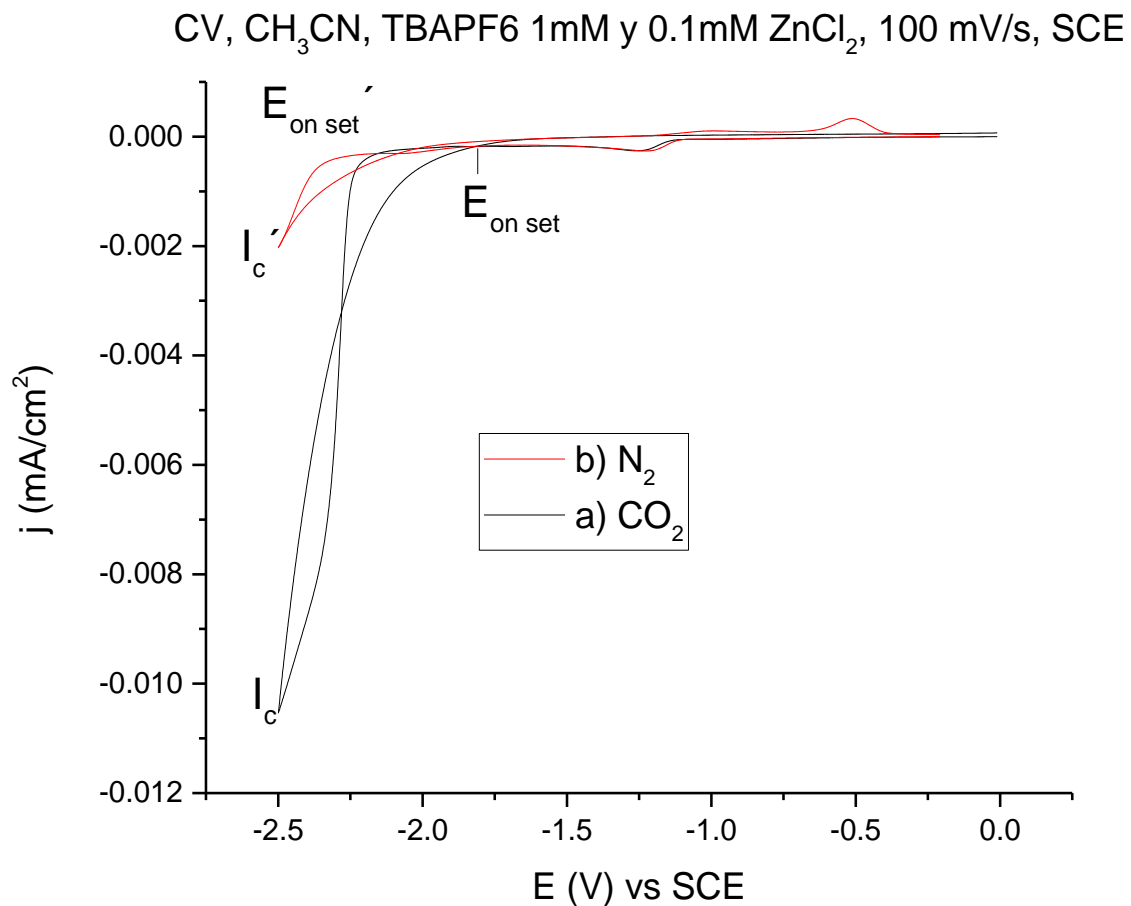


Figura 13. Voltamperograma cíclico del sistema con CV más electrodeposición de sal Zn ($\text{ZnCl}_2 1 \text{ mmol L}^{-1}$) como electrodo de trabajo, CH_3CN , electrolito de soporte TBAPF6 y SCE como electrodo de referencia. Después de ser burbujeado durante 5 minutos con b) CO_2 ; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1}

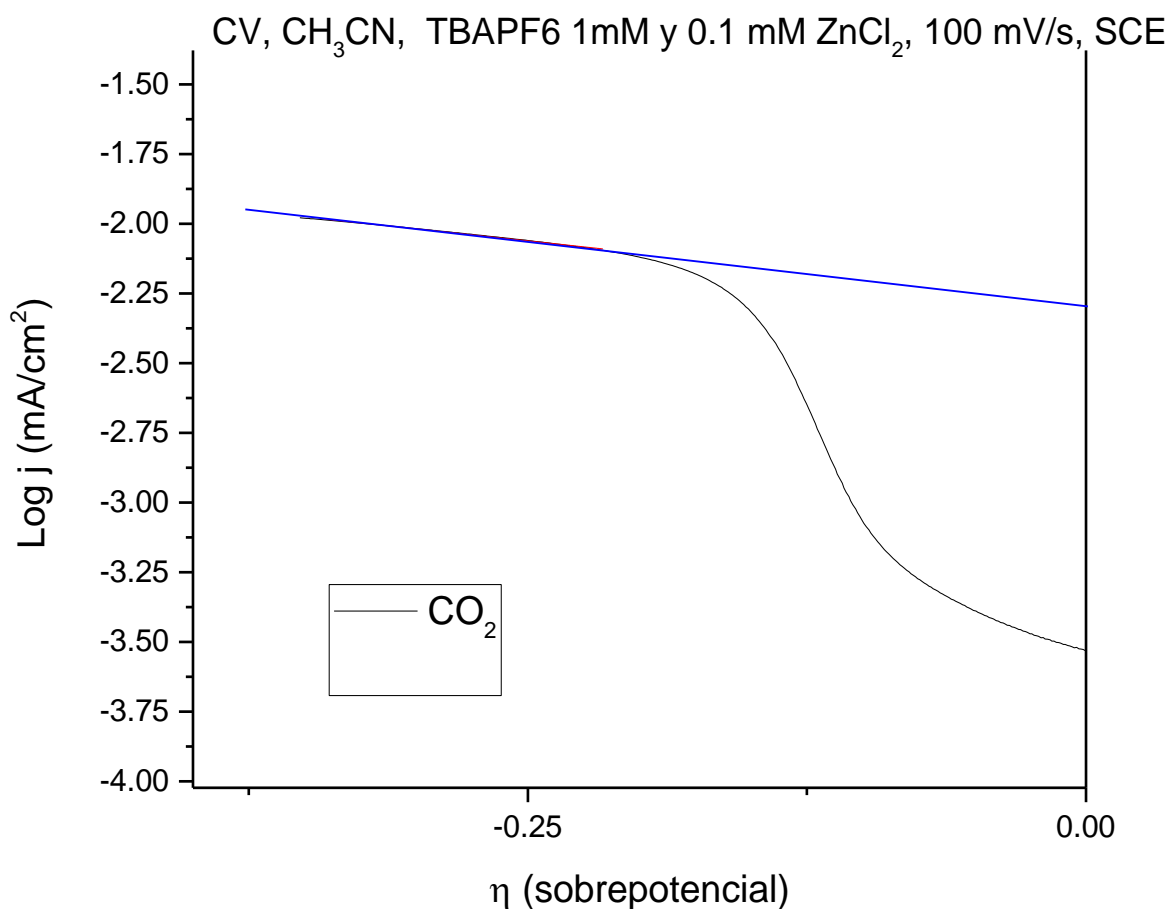
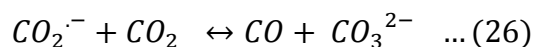
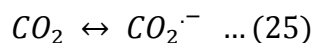


Figura 14. Análisis de Tafel del sistema con CV más electrodeposición de sal Zn (ZnCl₂ 1mmol L⁻¹) como electrodo de trabajo, CH₃CN, electrolito de soporte TBAPF6 y SCE como electrodo de referencia. Después de ser burbujeado durante 5 minutos con b) CO₂; en el cual la velocidad de barrido fue de 100 mV s⁻¹



La REC trae consigo la reacción inicial de transformar el CO₂ en un radical anión intermediario CO₂^{·-}, el cual reacciona con otra molécula de CO₂ para generar CO y carbonatos.

Las ventajas que presenta el sistema no acuoso con respecto al acuoso, es que en primer lugar la REH es inhibida, segunda, que la concentración de H₂O en un reactivo puede ser regulada con precisión y esto influye en la facilidad del estudio del mecanismo de la reacción y por último, que la solubilidad del CO₂, en solventes orgánicos, es mucho mayor que en H₂O

Ahora retomando todos los análisis realizados durante este trabajo, se muestra la tabla 15, con un concentrado de los resultados.

Tabla 15. Resumen del análisis de Tafel para todos los sistemas anteriores

Tipo de electrodo, electrolito y gas de saturación	E _{on set} (V)	Log j _o (mA cm ⁻²)	Pendiente, m	mV/década
Barra de Zn, KNO ₃ , CO ₂	-1.25	-3.93	-6.07	164
Barra de Zn, KNO ₃ , N ₂	-1.32	-4.89	-8.51	117
Barra de Zn, NaHCO ₃ , CO ₂	-1.37	-3.66	-3.58	279
Barra de Zn, NaHCO ₃ , N ₂	-1.38	-4.06	-4.75	210
Barra de Zn, CH ₃ CN, CO ₂	-1.69	-4.96	-1.76	568
Barra de Zn, CH ₃ CN, N ₂	-1.85	-5.06	-1.89	529
CV, CH ₃ CN, CO ₂	-1.95	-3.91	-1.06	943
CV + ZnCl ₂ , CH ₃ CN, CO ₂	-2.24	-2.27	-0.86	1162

El análisis de Tafel para los cuatro sistemas anteriores se muestra en la Tabla 15; donde, el mejor sistema es el del electrodo de carbón vítreo con el electrolito no acuoso CH₃CN con sal de Zn (1mmol L⁻¹ de ZnCl₂), electrolito de soporte TBAPF₆ y CO₂. Se obtuvo una densidad de corriente de intercambio mayor.

La corriente de intercambio (i_0) nos indica la velocidad donde un par redox está intercambiando electrones (e^-) al equilibrio, es decir el punto donde la velocidad de oxidación y reducción son iguales.

Por lo cual el sistema de trabajo del electrodo de CV, CH_3CN , CO_2 , es el que resulta ser más viable ya que posee una mayor velocidad de intercambio.

3.3 CH_3CN , Caracterización del electrodeposito de Zn sobre carbón vítreo

A continuación se presentan los resultados de la caracterización del electrodo obtenido por electrodeposición de Zn sobre un electrodo de carbón vítreo, utilizado en la REC en medio no acuoso (Figura 16).

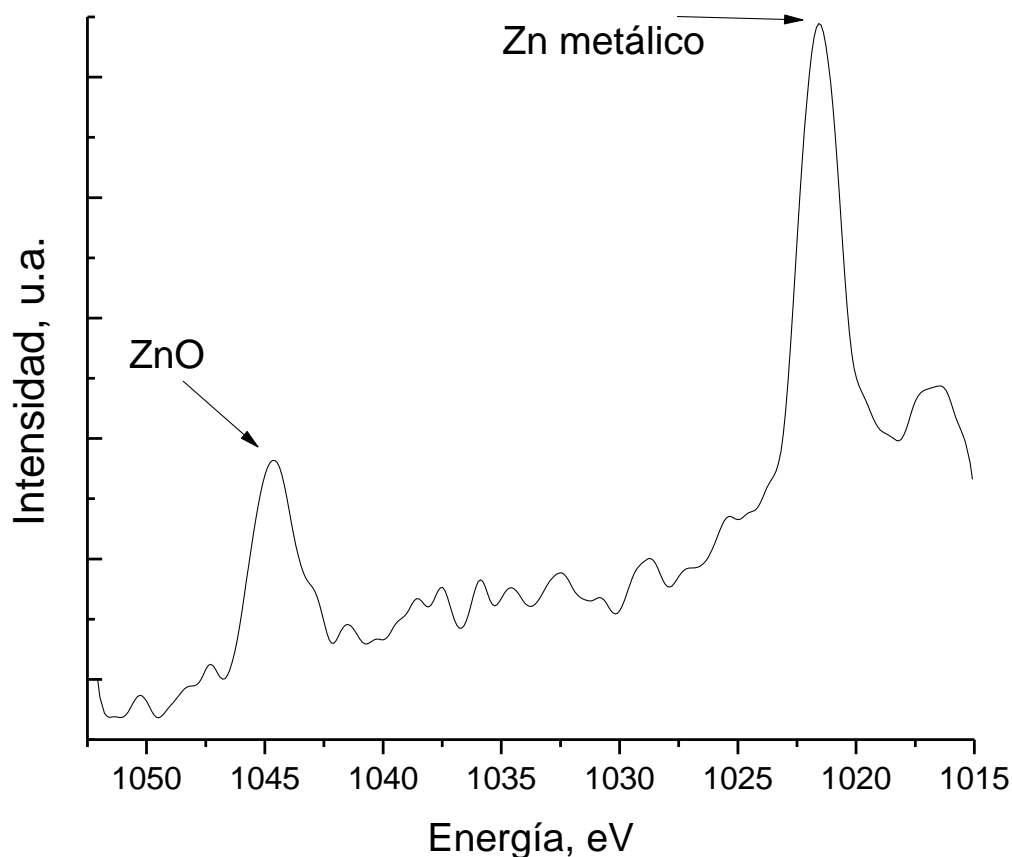


Figura 16. Espectro de XPS del Zn sobre el electrodo de carbón vítreo.

Se observa, a aproximadamente 1022 eV la señal característica de Zn metálico y, a 1045 eV, la de ZnO. De acuerdo al área bajo la curva, de Zn metálico corresponde un 73.85 y, para ZnO un 26.15%. De acuerdo al análisis semicuantitativo realizado mediante XPS (Tabla 15), la cantidad de Zn en el electrodo es de aproximadamente del 1%.

Tabla 16. Análisis semi cuantitativo del electrodo carbón vítreo con partículas de Zn utilizado de en la REC en medio no acuoso.

Elemento	Abundancia, %
C	86.55
O	12.5
Zn	0.95

Considerando el área bajo la curva para cada una de las señales presentadas en la Figura 16 y, el análisis semi cuantitativo de la Tabla 16, la cantidad de Zn metálico en el electrodo fue de aproximadamente 0.7% y de ZnO de 0.25%.

Se realizó el análisis semi cuantitativo por EDS para verificar la presencia de Zn en el electrodo. El resultado se muestra en la Tabla 17. El análisis se realizó por duplicado.

Tabla 17. Resultados de EDS del electrodo de carbón vítreo con partículas de Zn.

Elemento	Abundancia, % (p/p)	
	Medición 1	Medición 2
C	62.71	59.17
F	31.16	33.39
P	5.94	7.27
Zn	0.19	0.18

La abundancia del Zn en el electrodo determinada por EDS fue menor respecto a la determinada por XPS. La diferencia radica en que, mediante EDS se analiza aproximadamente los elementos contenidos en un espesor de aproximadamente 1 μm , mientras que, por medio de XPS, se analizan los elementos presentes en un espesor máximo de 10 nm. Por otro lado, la presencia de F y P en el análisis realizado mediante EDS se debe posiblemente a los restos del electrolito de TBAPF6.

IV. CONCLUSIONES

La reducción electroquímica de CO_2 (REC), con electrodeposición simultánea de Zn° en disolventes no acuosos, se llevó a cabo de una manera exitosa; ya que presentó una mayor corriente de intercambio (i_0) en comparación con sistemas con electrodos másicos (barra de Zn°) en medios acuosos y no acuosos.

Se demostró que la REC no resulta del todo factible en medios acuosos (KNO_3 y NaHCO_3), con Zn° o bulk de Zn ; ya que este sistema no alcanzó a dar la catálisis necesaria para que la REC sea exitosa, a pesar de que algunos autores así lo afirman.

Además de que para este sistema la REH compite de manera directa con la REC.

V. TRABAJOS FUTUROS Y CONSIDERACIONES

Análisis de los productos resultantes de la REC, y ello se lograría con el acoplamiento de los equipos de análisis; es decir, acoplar el potencióstato a un cromatógrafo de gases y tomar las muestra para su análisis posterior en un cromatógrafo de líquidos.

Resultaría atractivo estudiar la REC a una velocidad de barrido menor a 100 mV/s (velocidad considerada en este estudio), posiblemente considerar 25 mV/s ^[27], ó 50 mV/s ^[28].

Además de que sería interesante estudiar la selectividad de los productos que se obtendrían de la REC, utilizando metales abundantes en la tierra, como Ni, Zn y Cu.

VI. ANEXOS

Tabla 17. Resultados de la corriente de intercambio calculada con la ecuación de Tafel.

KNO₃	
Barra N ₂	Barra CO ₂
-2.9636	-2.3583
-4.8797	-3.9947
-3.2574	-2.6064
-4.848	-4.0615
-5.3319	-4.5102
NaHCO₃	
Barra N ₂	Barra CO ₂
-3.5771	-3.3851
-4.6519	-3.7092
-4.2738	-3.4026
-2.0346	-3.6543
-2.5249	-4.0731
-3.3143	

Para el análisis de los resultados se realizó un análisis de Tafel el cual se muestra en la Figura 17. El análisis clásico de Tafel se llevó a cabo mediante la extrapolación de la curva de polarización y la linealización de la ecuación por medio de la aplicación de logaritmo base 10 a la corriente. Con esto se obtuvo la densidad de corriente en el eje de las ordenadas.

En la Tabla 17 se muestran los valores de las corrientes de intercambio calculadas para cada electrodo en diferente electrolito soporte y, burbujeo de N₂ y CO₂. Se presenta un análisis de las pendientes mediante la ecuación de Tafel. En particular, se calcularon las corrientes de intercambio para cada una de las n_i corridas en cada sistema. Estos valores fueron analizados mediante el método estadístico de contrastes. En la Tabla 18 se presentan las combinaciones de condiciones que resultaron estadísticamente diferentes.

Tabla 18. Pares de combinaciones estadísticamente diferentes para los diferentes electrodos evaluados, barra de Zinc, grafito, electrodo modificado y sin modificar, en los diferentes electrolitos, NaOH, KNO₃, K₂HCO₃ y K₂CO₃, con burbujeo de N₂ y CO₂.

Contraste sistema de NaOH	Contraste sistema KNO ₃	Contraste sistema K ₂ HCO ₃	Contraste sistema K ₂ CO ₃
Barra CO ₂ - Graf CO ₂	Barra CO ₂ - Graf CO ₂	Barra CO ₂ - Graf CO ₂	Barra CO ₂ - Graf N ₂
Barra CO ₂ - Graf N ₂	Barra CO ₂ - Graf N ₂	Barra CO ₂ - Graf N ₂	Barra CO ₂ - Mod CO ₂
Barra CO ₂ - Mod N ₂	Barra N ₂ - Mod CO ₂	Barra CO ₂ - Mod CO ₂	Barra CO ₂ - Mod N ₂
Barra N ₂ - Graf CO ₂	Barra N ₂ - Mod N ₂	Barra CO ₂ - Mod N ₂	Barra CO ₂ - Sin mod N ₂
Barra N ₂ - Graf N ₂	Barra N ₂ - Sin mod CO ₂	Barra CO ₂ - Sin mod CO ₂	Barra N ₂ - Graf N ₂
Barra N ₂ - Mod N ₂	Barra N ₂ - Sin mod N ₂	Barra CO ₂ - Sin mod N ₂	Barra N ₂ - Mod CO ₂
Graf CO ₂ - Mod CO ₂	Graf CO ₂ - Mod CO ₂	Barra N ₂ - Graf CO ₂	Barra N ₂ - Mod N ₂
Graf CO ₂ - Mod N ₂	Graf CO ₂ - Mod N ₂	Barra N ₂ - Graf N ₂	Graf N ₂ - Mod CO ₂
Graf CO ₂ - Sin mod CO ₂	Graf CO ₂ - Sin mod CO ₂	Barra N ₂ - Mod CO ₂	Graf N ₂ - Mod N ₂
Graf CO ₂ - Sin mod N ₂	Graf CO ₂ - Sin mod N ₂	Barra N ₂ - Mod N ₂	Graf N ₂ - Mod NaOH CO ₂
Graf N ₂ - Mod CO ₂	Graf N ₂ - Mod CO ₂	Graf CO ₂ - Mod CO ₂	Graf N ₂ - Sin mod CO ₂
Graf N ₂ - Mod N ₂	Graf N ₂ - Mod N ₂	Graf CO ₂ - Mod N ₂	Graf N ₂ - Sin mod N ₂
Graf N ₂ - Sin mod CO ₂	Graf N ₂ - Sin mod CO ₂	Graf CO ₂ - Sin mod CO ₂	Mod CO ₂ - Mod NaOH CO ₂
Graf N ₂ - Sin mod N ₂	Graf N ₂ - Sin mod N ₂	Graf CO ₂ - Sin mod N ₂	Mod CO ₂ - Sin mod CO ₂
		Graf N ₂ - Mod CO ₂	Mod N ₂ - Mod NaOH CO ₂
		Graf N ₂ - Mod N ₂	Mod N ₂ - Sin mod CO ₂
		Graf N ₂ - Sin mod CO ₂	Mod N ₂ - Sin mod N ₂
		Graf N ₂ - Sin mod N ₂	

electrodo cambiando el gas de burbujeo. Es decir, la corriente de intercambio que resulta al realizar la electrólisis cuando se burbujea N₂ es la misma para cuando se burbujeó CO₂. Lo anterior indica que no se logró la electroreducción de CO₂ en medio acuoso utilizando los diferentes electrolitos y electrodos. A manera de ejemplo, en la Figura 4 se presenta el voltamperograma donde se observa la respuesta electroquímica del sistema acuoso conformado por KNO₃ como electrolito y como electrodo de trabajo la barra de Zinc.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Stuart Licht, et al. (2010). A new solar capture Carbon Process. *American Chemical Society*, 2363-2368.
- [2] Santos R. M., et al. (2013). Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17 32–45.
- [3] Hori, Y. et al. (2008). Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, 89-110.
- [4] Aresta M., et al. (2015). Reaction mechanism in the Carbon dioxide conversion. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016.1-50.
- [5] Quan F., et al. (2015). A highly efficient zinc catalyst for selective electroreduction of carbon dioxide in aqueous NaCl solution. *Royal society of chemistry*. 16409-16413.
- [6] Shyam V., et al. (2015). Electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH using Zinc and cobalt as electrocatalysts. *Royal Society of Chemistry*. 7348-7354.
- [7] Albo J., et al. (2103) .Usos del CO₂, un camino hacia la sostenibilidad. Plataforma Tecnológica Española del CO₂ (pteCO₂).
- [8] Zhen-Zhen Yang, et al. (2011). CO₂ chemistry: task-specific ionic liquids for co₃ capture/activation and subsequent conversion. *The Royal Society of Chemistry*, 546-567.
- [9] Hernández A., et al. (2015). CO₂ sequestration by natural zeolite for greenhouse effect control.

- [10] Quiroz K., et al. (2016). Comparación de la capacidad de secuestro de CO₂ en Clinoptilolita, Epistilbita, Erionita, Mordenita y Caolinita como constituyentes del suelo.
- [11] Cabello j., et al. (2007). El uso del CO₂ como refrigerante en centrales frigoríficas.
- [12] Romero C., et al. (2004). Extracción del aceite esencial de albahaca (*Ocimum basilicum* L.) con CO₂ supercrítico. 310-315.
- [13] Gattrell M., et al. (2006). A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (594). 1-19.
- [14] Saeki T., et al., (1995). Electrochemical Reduction of CO₂ with High Current Density in a CO₂-Methanol Medium. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 8440-8446
- [15] Koya Otake, et al. (2013). CO₂ gas decomposition to carbon by electroreduction in molten salts. *Electrochemical Acta*. 293-299.
- [16] Sánchez C. M. et al. Reducción electroquímica de CO₂ para obtener gas de síntesis sobre electrodos de difusión de gas. Capítulo IV. 60-90.
- [17] Lv. W. et al. (2014). Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode. *Journal of Power Sources*. 277-281.
- [18] A. Lavacchi et al. (2013). Nanotechnology in Electrocatalysis for Energy. *Nanostructure Science and Technology*. Springer Science Business Media New York. Chapter two. 25-58.
- [19] S. Onofrio., et al. (2016). Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid at a tin cathode in divided and undivided cells: effect of carbon dioxide pressure and other operating parameters. *Electrochemical Acta*. 332-341.
- [20] http://www.daily-gold-price.com/es/gold-price-in-united_states.php

- [21] Yin H., et al. (2013). Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis. *Energy & Environmental Science*. 1538-1544.
- [22] Lu Q., et al. (2016). Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism and process engineering. *Nano Energy* 29 (2016) 439–456
- [23] <http://www.lenntech.es/dioxido-de-carbono.htm>
- [24] Valencia J. et al. (2012). Cálculo de la solubilidad del dióxido de carbono e sistemas iónicos acuosos. *Investigación en Ingeniería Vol. 9 Núm.1*. 82-86
- [25] Bard A. et al. (1944). *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2nd edition.
- [26] Vitaly V. et al. (2000). Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorganica Chimica Acta* 298. 97–102
- [27] Boiadjieva-Scherzer et al. (2016). Hydrogen evolution reaction on electrodeposited Zn-Cr alloy coatings. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 68-75.
- [28] Morlanés N. et al. (2016). Simultaneous Reduction of CO₂ and Splitting of H₂O by a Single Immobilized Cobalt Phthalocyanine Electrocatalyst. *American Chemical Society*. 3092-3095.



MicroEchem 2016 / Energy Storage Discussions

Certificate of Attendance



This is to Certify that

Gabriela Hernández Padilla - CIDETEQ

Attended "MicroEchem 2016 – Energy Storage Discussions", presenting the work
entitled

*Modified electrodes with dispersed particles of Zn for the electroreduction of
carbon dioxide*

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'CF'.

Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez

Regional Representative for Mexico - International Society of Electrochemistry

MicroEchem 2016 / Energy Storage Discussions. Queretaro, Mexico. November 7th – 9th, 2016