



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA**

**"ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN ELECTROCATALÍTICA
DE CO₂ EN MEDIO NO ACUOSO MEDIANTE
ELECTRODOS SEMICONDUCTORES MODIFICADOS
CON NANOARREGLOS BIMETÁLICOS DE Ag|Cu"**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. JORGE ALBERTO BANDA ALEMÁN

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

JULIO, 2018

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR: M. en EQ. JORGE ALBERTO BANDA ALEMÁN

DIRIGIDA POR: DR. JUAN MANRIQUEZ ROCHA

SINODALES

Dr. Luis Arturo Godinez Mora Tovar
Presidente

Firma

Dra. Erika Bustos Bustos
Secretario

Firma

Dr. Fabricio Espejel Ayala
Vocal

Firma

Dr. German Orozco Gamboa
Vocal

Firma

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Vocal

Firma

Dr. Adrián Rodríguez García
Vocal

Firma

RESUMEN

El CO_2 es un recurso potencial de carbono abundante en la tierra. Es también un gas de efecto invernadero con una concentración atmosférica en rápido aumento durante los dos últimos siglos y su concentración actual supera las 400 ppm. El uso de energías renovables y la disminución en el consumo de combustibles fósiles son algunas de las acciones implementadas por la sociedad para detener el incremento de la concentración atmosférica de CO_2 . Otra alternativa atractiva, que ha generado tanto interés como controversia es la reducción electroquímica de CO_2 . Los métodos electroquímicos para la reducción de CO_2 , son simples y menos costosos que otros reportados en la literatura, esto es debido a que son generalmente llevados a cabo a temperatura ambiente, disminuyendo el consumo de energía, el método minimiza el consumo de reactivos y permite el uso de fuentes de energía renovables para impulsar la reacción, lo que significa que no hay producción adicional de CO_2 . Los últimos avances en el campo buscan el desarrollo de catalizadores capaces de reducir el CO_2 a bajos sobrepotenciales y mayores eficiencias faradaicas. El gran reto que se afronta, es la gran dependencia a la naturaleza del solvente, en un medio acuoso los potenciales de reducción de CO_2 son muy cercanos al potencial de reducción del medio (produciendo la evolución de H_2). Una estrategia viable para afrontar este problema ha sido explorada en medios apróticos ya que estos tienen mayores regiones electroquímicas de estabilidad, y también disuelven muchos catalizadores moleculares facilitando así los estudios del mecanismo de reacción. En este sentido, el presente trabajo está enfocado a la evaluación del efecto electrocatalítico de depósitos bimetalicos de Ag y Cu nanoestructurados sobre la reacción de reducción de CO_2 en medio de bajo contenido protico. El proyecto está desarrollado en tres etapas: (1) investigación sobre el estado del arte, (2) preparación y caracterización de cátodos de óxido de estaño dopado con indio (ITO) con arreglos bimetalicos de Ag|Cu, mediante la técnica de doble pulso de potencial y (3) la evaluación de los catodos ITO|Ag|Cu en la electroreduccion de CO_2 .

ABSTRACT

CO₂ is a potential carbon resource abundant in the earth. It is also a greenhouse gas with a rapidly increasing atmospheric concentration during the last two centuries and its current concentration exceeds 400 ppm. The use of renewable energies and the decrease in the consumption of fossil fuels are some of the actions implemented by the society to stop the increase of atmospheric concentration of CO₂. Another attractive alternative that has generated both interest and controversy is the electrochemical reduction of CO₂. Electrochemical methods for the reduction of CO₂ are simple and less expensive than others reported in the literature, this is because they are generally carried out at room temperature, decreasing energy consumption, the method minimizes the consumption of reactants and allows The use of renewable energy sources to drive the reaction, which means that there is no additional production of CO₂. The latest advances in the field seek the development of catalysts capable of reducing CO₂ to low overpotentials and greater faradaic efficiencies. The great challenge is the great dependence on the nature of the solvent, in an aqueous medium the CO₂ reduction potentials are very close to the medium reduction potential (producing H₂ evolution). A viable strategy to address this problem has been explored in aprotic media as these have higher electrochemical stability regions, and also dissolve many molecular catalysts thus facilitating studies of the reaction mechanism. In this sense, the present work is focused on the evaluation of the electrocatalytic effect of silver and Cu bimetallic nanostructures on the CO₂ reduction reaction in an aprotic medium, using semiconductor electrode substrates modified by the double pulse technique.



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

Dr. Juan Manríquez Rocha

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT, por el apoyo financiero otorgado. Especialmente a todos los contribuyentes, gracias a su esfuerzo y sacrificio existen los apoyos económicos que permiten desarrollar ciencia de calidad en nuestro país.

A todo el personal del CIDETEQ, especialmente a mi director de tesis el Dr. Juan Manríquez Rocha por transmitirme su conocimiento, experiencia e impulsar este trabajo.

Al CONCYTEQ, por su apoyo para la presentación de este trabajo en foros de ciencia internacionales y nacionales.

A la UANL, particularmente a la Dra. Selene Sepúlveda, por permitirme colaborar con ella, por su guía y supervisión en parte de mi experimentación.

A mi comité tutorial, los Doctores Erika, Selene, Fabricio, German y Luis, por sus pertinentes observaciones y considerados consejos respecto a mi trabajo.

A mis amigos en CIDETEQ, Mónica, Irma, Gustavo y Rolando. A mis hermanos Abraham, Ángel, J. Abraham y Mario.

A mi familia, por todo su cariño. A Nicolás, John y Dany. A mis hermanos Argenis y Alejandra, a mi abuelita Bertha. A Luna, por su sonrisa, por ser fuerte motivación. A mis padres Rita y Raúl, por darme siempre su amor.

A Alhelí, por ser todo para mí, por su amor.

JUAN 3-16

Abreviatura	Significado
AN	Acetonitrilo
CA	Cronoamperometria de doble pulso
CO ₂	Dioxido de carbono
CO ₂ ER	Electroreduccion de dioxido de carbono
CV	Voltamperometria ciclica
DMF	N, N'-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E _C	Pulso de crecimiento
E _N	Pulso de nucleacion
GCE	Glassy carbon electrode
GEI	Gas de efecto invernadero
HER	Reaccion de evolucion de hidrogeno
HR-SEM	Microscopía electrónica de barrido de alta resolución
ITO	Óxido de estaño dopado con indio
LSV	Voltamperometria de barrido lineal
Np	Nanoparticulas
ocp	Potencial a circuito abierto
OTES	Electrodos ópticamente transparentes
PC	Carbonato de propileno
pDPD	Depósito potenciostatico por doble pulso de potencial
t _c	Tiempo de crecimiento
TEAP	Perclorato de tetrabutil amonio
THF	Tetrahidrofurano (THF)
t _n	Tiempo de nucleacion
A _e	Area electroactiva
rds	Paso limitante de la velocidad del mecanismo de reacción
OHP	Plano exterior de Helmholtz
IHP	Plano interior de Helmholtz

ÍNDICE GENERAL

Justificación	1
Hipótesis	2
Objetivos	2
Objetivo general.....	2
Objetivos Específicos	2
Capítulo I. Fundamentos teóricos generales	3
1.1 Introducción	4
1.2 La molécula de CO ₂	4
1.3 La contaminación atmosférica	6
1.3.1 El efecto invernadero.....	7
1.4 Utilización de dióxido de carbono.	9
1.5 Reducción electroquímica del dióxido de carbono.....	12
1.5.2 Reducción electroquímica de dióxido de carbono en medios no acuosos .	20
Capítulo 2. Modificación y caracterización de OTE's con nanopartículas metálicas por medio de doble pulso de potencial	23
2.1 Introducción	24
2.1.1. Nanopartículas de metales nobles.....	24
2.1.2 Reduccion electroquímica de CO2 con nanomateriales.	24
2.1.3 Técnicas de preparación de electrodos modificados con metales nanométricos para la reducción de CO2.	26
2.1.3.1 Electrodeposición de nanopartículas metálicas mediante la técnica de doble pulso de potencial.	27
2.2. Metodología para el depósito de arreglos bimetálicas Ag Cu por pDPD.....	30
2.2.1 Determinación de parámetros de depósito de Ag sobre ITO por pDPD	30
2.2.1.1 Estudio voltamperometrico del electrodeposito de Ag en cátodos de ITO	30

2.2.1.2 Selección de condiciones experimentales para realizar la pDPD de nanopartículas de Ag sobre cátodos ITO	32
2.2.2 Determinación de parámetros de depósito de Cu sobre ITO por pDPD	35
2.2.2.1 Estudio voltamperométrico del electrodeposición de Cu en cátodos de ITO	35
2.2.3 Depósito de nanopartículas de Ag sobre cátodos de ITO por pDPD.....	36
2.2.4 Depósito de nanopartículas de Cu sobre cátodos de ITO por pDPD.....	37
2.2.5. Depósito de nanoarreglos de Ag Cu sobre cátodos de ITO por pDPD	37
2.3 Caracterización de cátodos de ITO que contienen Ag, Cu y arreglos bimetalicos de nanopartículas de Ag Cu.....	38
Capítulo III. Estudio de la reducción electroquímica de CO₂ mediante cátodos de ITO con nanoarreglos bimetalicos de Ag Cu	46
3.1 Estudio de la reducción electroquímica de CO ₂ en cátodos de ITO arreglos bimetalicos de Ag Cu por voltamperometría cíclica en un medio no acuoso	47
Conclusiones.....	60
Anexos	63
Anexo 1. Estimación del nivel de electrones de Fermi ($\Delta\phi_{F,redox}$) en Ag, Cu y arreglos bimetalicos Ag•Cu en equilibrio con soluciones de carbonato de propileno saturadas con CO ₂ que contienen Bu ₄ NPF ₆ como electrolito de soporte.....	63
Anexo 2. Deducción matemática de las ecuaciones 22, 23 y cálculo de sus parámetros fisicoquímicos.	66
Bibliografía	¡Error! Marcador no definido.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Publicaciones por año en reducción electroquímica de CO ₂	1
Figura 2. Estructuras resonantes de la molécula de CO ₂	4
Figura 3. Representación orbital del CO ₂	5
Figura 4. Diagrama energético de orbitales moleculares para la molécula de CO ₂	5
Figura 5. Ciclo del carbono. Tomada y modificada de [6].	6
Figura 6. Concentración promedio mensual de CO ₂ . Medido en el observatorio Mauna Loa, Hawái (la línea roja indica los valores medios mensuales, la línea de color negro representa la misma, previa corrección del ciclo estacional promedio). Tomada y modificada de [8]......	7
Figura 7. Vibraciones del CO ₂	8
Figura 8. Total de emisiones de gases de efecto invernadero en México 2010. Tomada y modificada de [12]. USCUSS se refiere a: uso de suelo, cambio de uso del suelo y silvicultura.	8
Figura 9. Contribución de emisiones de GEI por gases (2010). Tomada y modificada de [12].	9
Figura 10. Algunas transformaciones químicas de CO ₂ . Tomada de [15]......	11
Figura 11. Reducción polarográfica del CO ₂ en 0.1 M de bromuro de tetrametilamonio: la curva más baja es solo electrolito soporte; las curvas superiores son dos concentraciones ligeramente diferentes de CO ₂ . Tomada de [24].	13
Figura 12. Curva de publicaciones por año de 1948 a 2018, referentes a la reducción electroquímica de CO ₂ . Tomada de [1].	14
Figura 13. Tabla periódica de los productos de reducción de CO ₂ a -2.2 V vs SCE a baja temperatura y 0.05 M KHCO ₃ . Tomada de [30]......	15
Figura 14. (a) Gráfico de volcano de densidad de corriente parcial para la CO ₂ ER a -0.8 V frente a la energía de enlace del CO. (b) potencial de inicio de distintos versus energía de enlace de CO. Tomada de [40]	17
Figura 15. Diagrama de Pourbaix de CO ₂ y sus especies relacionadas [43].	19
Figura 16. Respuestas voltamperometricas de electrodos de ITO/AuNp para diversos tamaños y formas. Tomada y modificada de [59]......	24

Figura 17. Voltametrías lineales de la electroreducción de CO ₂ en: (A) GCE/CuNp y (B) GCE/AuNp. Tomadas de [60,61].....	25
Figura 18. Eficiencias faradaicas en la reducción de CO ₂ con sistemas C/PdNp. Tomada de [62].	26
Figura 19. Densidad de corriente para la formación de CO y H ₂ como función del tamaño de partícula. Tomada de [63].....	26
Figura 20. Parámetros termodinámicos en la técnica de doble pulso de potencial.....	27
Figura 21. Relación espacial del crecimiento de núcleos metálicos [70].....	28
Figura 22. Efecto del potencial sobre la dispersión de tamaños de partícula metálicas como función del tiempo [70].	28
Figura 23. Dendritas de Ag. Tomada de [76].	29
Figura 24. Micrografías SEM de las AgNp depositadas por pDPD sobre pasta de carbono [77]	29
Figura 25. CVs obtenidos para el electrodeposito de Ag en ITO en una solución de 0.1 M de KNO ₃ más 1 mM de AgNO ₃ (25 °C) a 25 mV·s ⁻¹	31
Figura 26. Diagrama de Pourbaix para el sistema acuoso Ag ⁺ Ag a 25 °C, donde [Ag ⁺]=1 mM y la fuerza iónica=0.1.....	32
Figura 27. Carga normalizada obtenida para un set de electrodos de ITO modificados con AgNp a diferentes tiempos de nucleación.	33
Figura 28. Respuesta voltamperometrica obtenida para la redisolución anódica de Ag en ITO con diferentes tiempos de crecimiento en su depósito. Experimento en 1mM de KNO ₃ a 25 mV s ⁻¹	34
Figura 29. Carga normalizada obtenida para un set de electrodos de ITO modificados con AgNp a diferentes tiempos de crecimiento.	35
Figura 30. CVs obtenidos para el electrodeposito de Cu en ITO en una solución de 0.1 M de KNO ₃ más 1 mM de CuSO ₄ (25 °C) a 25 mV·s ⁻¹	36
Figura 31. Diagrama de Pourbaix para el sistema acuoso Cu ²⁺ Cu a 25 °C, donde [Cu ²⁺]=1 mM y la fuerza iónica=0.1	36
Figura 32. Representación del pDPD de Ag (Procedimiento 1)	37
Figura 33. Representación del pDPD de Cu (Procedimiento 2).....	38
Figura 34. Imágenes HR-SEM obtenidas para las superficies de un cátodo de ITO desnudo (A), y cátodos ITO que contienen nanopartículas de Ag (B), Cu (C) y bimetalicas de nanopartículas Ag Cu (D). Voltaje de aceleración de 10kV y 80kX - aumento.	39

Figura 35. Análisis EDS de los elementos clave (Ag, Cu, Sn, In) contenidos en la superficie de los cátodos ITO Ag.....	40
Figura 36. Análisis EDS de los elementos clave (Ag, Cu, Sn, In) contenidos en la superficie de los cátodos ITO Cu	41
Figura 37. Análisis EDS de los elementos clave (Ag, Cu, Sn, In) contenidos en la superficie de los cátodos ITO Ag Cu	42
Figura 38. Respuestas LSV obtenidas para la redisolución electroquímica de Ag y Cu de las superficies de cátodos (A) ITO Ag, (B) ITO Cu y (C) ITO Ag Cu a 25 ° C. En todos los casos $d(\Delta\phi)/dt = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	45
Figura 39. CV experimentales (líneas continuas) obtenidos para la CO_2ER en cátodos de ITO Ag (A), ITO Cu (B) e ITO Ag Cu a 25 ° C ($d(\Delta\phi)/dt = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en todos los casos). CV simulados (líneas discontinuas) para el mecanismo de la CO_2ER (reacciones 1 a 3). (^a , ^b) Calculados por medio de las Relaciones 9 y 10, respectivamente. Todos los datos ajustados y calculados ($\Delta\phi^{\circ}$, α , k° , K and C_{dl}) se tabularon respectivamente en las tablas de las Figuras 39A a 39C.....	49
Figura 40. Representación comparativa de la posición de energía para el nivel de Fermi de los electrones ($\Delta\phi_{F,redox}$), potencial de circuito abierto ($\Delta\phi_{eq}$ o potencial de equilibrio) y energía de reorganización (λ_3), asociada a los cátodos de ITO Ag, ITO Cu e ITO Ag Cu inmersos en PC que contenía CO_2 saturado más 0.1 M Bu_4NPF_6 a 25 ° C	53
Figura 41 Representación de cationes adsorbidos en el IHP y sus contra-aniones en el OHP de cátodos de ITO recubiertos con Ag, Cu y Ag Cu (A); aproximación del equilibrio interfacial de CO_2 neutro (B); primera transferencia electrónica (Reacción 1) (C); formación química de dímeros (CO_2) ₂ ^{•-} Reacción 2) (D); segunda transferencia de electrones para producir CO y CO_3^{2-} (E).....	56
Figura 42. Representación semilogarítmica de las densidades corriente de intercambio ($i_{o,rds}$) a 25 ° C en función del potencial OHP ($ \Delta\psi_{OHP,rds} $) para los rds de la CO_2ER en los cátodos de ITO Ag, ITO Cu e ITO Ag Cu).....	58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. CO ₂ en la industria de síntesis de compuestos orgánicos. Tomada y modificada de [14].	10
Tabla 2. Productos de la electroreducción de CO ₂ en 0.1M KHCO ₃ a 18.5°C. Tomada de [31].	16
Tabla 3. Energía de enlace de CO y CO ₂ para las superficies cristalinas de Ag y Cu .	18
Tabla 4 Reacciones químicas y constantes de equilibrio del sistema CO ₂ -H ₂ O.	18
Tabla 5. Algunas reacciones de reducción del CO ₂ [6].	20
Tabla 6. Eficiencias faradaicas de la CO ₂ ER llevadas a cabo en electrodos Ag y Cu inmersos en PC + 0.1M TEAP. Potencial de electrólisis de -2.8 V vs. (Ag AgCl, 0.01M LiCl + 0.1M TEAP en PC). Todos los datos fueron tomados de las referencias [39,42]	21
Tabla 7. Cargas calculadas de los procesos de redisolución anódica para los electrodos de ITO modificados con Ag, variando tiempos de nucleación.	33
Tabla 8. Cargas calculadas de los procesos de redisolución anódica para los electrodos de ITO modificados con Ag, variando tiempos de crecimiento.	34
Tabla 9. Recopilación de valores para las relaciones $A_e \cdot (A_{geom})^{-1}$ y las cargas de desorción (Q_{LSSV}) asociadas al contenido de Ag y Cu en cátodos ITO con nanopartículas de Ag y Cu. A_e es el área electroactiva de Ag o Cu electrodepositadas, y A_{geom} es el área superficial efectiva de ITO. Los parámetros a_o , δ , M_a son parámetros de red, densidad y masa atómica de los cristales de Ag y Cu respectivamente (fcc = cúbica centrada en las caras).	44
Tabla 10. Compilación de parámetros clave ajustados experimentalmente (α_3 , C_{dl}), y calculados ($\Delta\phi_{F,redox}^\circ$, λ_3 , $\Delta\psi_{OHP,rds}$, $C_{dl} \cdot C_d^{-1}$, $i_{o,rds}$) todos asociados a la CO ₂ ER.	53

Justificación

En la actualidad existe un incremento considerable en el número de publicaciones científicas relacionadas a la conversión electroquímica de CO_2 , de acuerdo a la base de datos de Scopus® de la editorial Elsevier®, en las últimas dos décadas, existen más de 2700 publicaciones (más de 480 en 2017) directamente ligadas al tema (Figura1)[1]. Evidentemente, existe una tendencia a reducir los niveles de emisión de CO_2 y simultáneamente producir combustibles o compuestos orgánicos de valor agregado. Particularmente, los métodos electroquímicos para la reducción de CO_2 en medio acuoso muestran pobre eficiencia por los altos sobrepotenciales requeridos, baja selectividad y competitividad con la reacción de evolución de H_2 . En consecuencia, una vertiente experimental que sigue explorándose consiste en el desarrollo y evaluación de combinaciones novedosas de metales nobles nanométricos y superficies semiconductoras, que a su vez permitan diseñar materiales de electrodos selectivos y eficaces para la electroreducción de CO_2 en electrolitos no acuosos apróticos para inhibir la reacción de evolución de H_2 y reducir el número de productos de reacción con la intención de incrementar la selectividad de la superficie de electrodo.

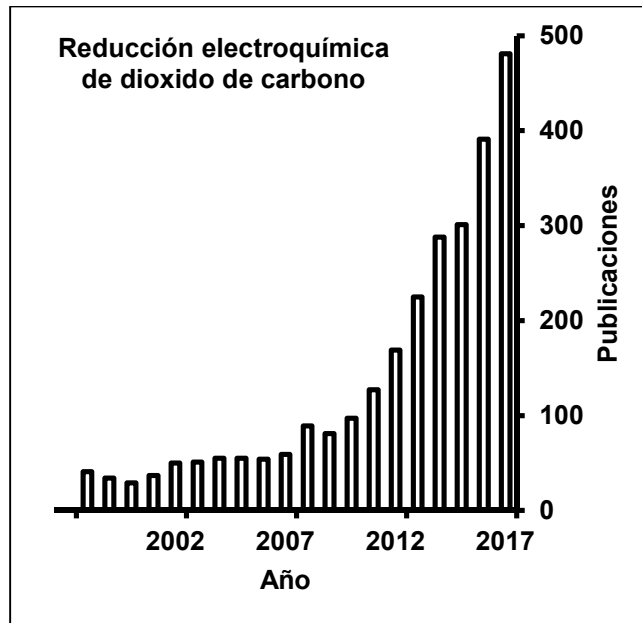


Figura 1. Publicaciones por año en reducción electroquímica de CO_2

Hipótesis

La velocidad de reacción y la selectividad de los productos obtenidos durante la reducción electrocatalítica de CO_2 serán simultáneamente regulados sobre electrodos modificados con nanoarreglos bimetálicos de Ag/Cu en comparación con electrodos modificados con Ag o Cu por separado, si se logra obtener una unión eléctrica efectiva entre los materiales bimetálicos Ag/Cu y con la superficie del electrodo soporte.

Objetivos

Objetivo general

Preparar electrodos semiconductores modificados con Ag|Cu nanométricos que permitan estudiar la electroreducción de CO_2 en medio no acuoso aprótico.

Objetivos Específicos

- Depositar secuencialmente Ag y Cu nanoestructurados sobre electrodos ópticamente transparentes (OTEs, por sus siglas en inglés optically transparent electrodes) recubiertos con SnO_2 dopado con In (ITO, por sus siglas en inglés indium-doped tin oxide).
- Caracterizar los electrodos obtenidos por técnicas electroquímicas, ópticas, espectroscópicas y de microscopía electrónica.
- Evaluar los electrodos modificados frente a la reducción electrocatalítica de CO_2 en electrolito no acuoso aprótico para inhibir la evolución de H_2 .
- Obtener datos cinéticos mediante simulación de voltamperometría cíclica para proponer un mecanismo de reacción de la reducción electroquímica de CO_2 .

Capítulo I. Fundamentos teóricos generales

“...Et qu'est-ce qu'on brûlera à la place du charbon?” “L'eau. Oui, mes amis. L'eau décomposée, sans doute, par l'électricité. Je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables.

“... ¿Y que se quemara en vez de carbón?” “Agua. Si amigos míos. Agua descompuesta, sin duda, por la electricidad. Creo que el agua se usará un día como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, utilizados aislada y simultáneamente, producirán una fuente de calor y luz inagotable.”

Jules Verne, *L'île mystérieuse* (La isla misteriosa), 1874

1.1 Introducción

La perturbación ambiental más grave que ha causado el hombre en su entorno se encuentra en la atmósfera y su nombre es dióxido de carbono (CO_2), las concentraciones cada vez mayores de este gas de efecto invernadero (GEI) están alterando el equilibrio energético del planeta y encontrar soluciones para este problema se ha convertido en un desafío. La búsqueda de energías alternativas a las producidas por combustibles fósiles, tecnologías para la disminución, control, captura y almacenamiento de CO_2 y procesos donde el CO_2 sea transformado a productos de valor agregado, son algunas de las soluciones propuestas por la sociedad para mitigar el gran problema de contaminación atmosférica que enfrentamos.

El presente capítulo, tiene por objeto hacer un sumario sobre el CO_2 , su química, origen, repercusiones en el ambiente y métodos que se llevan a cabo para mitigar sus efectos., haciendo especial énfasis en la reducción electroquímica de CO_2 , método que ha adquirido popularidad en la última década por reducir el CO_2 y simultáneamente producir combustibles o compuestos orgánicos. Así pues, se presentarán los trabajos pioneros en la reducción electroquímica de CO_2 resaltando aquellos trabajos donde se desarrollaron materiales nanométricos novedosos para la reducción electrocatalítica de CO_2 .

1.2 La molécula de CO_2

El dióxido de carbono (CO_2) es una molécula triatómica con un peso molecular de 44 Dalton, que a condiciones normales de temperatura y presión se encuentra en estado gaseoso, sus estructuras canónicas se presentan en la Figura 2.

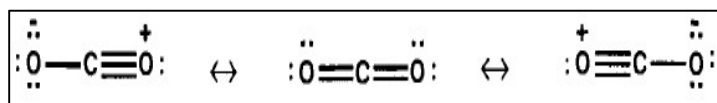


Figura 2. Estructuras resonantes de la molécula de CO_2 .

El CO_2 es un gas relativamente inerte que tiene una densidad de 1.98 kg/m^3 , su molécula tiene una estructura lineal en la que cada oxígeno tiene dos enlaces con el carbono, un enlace σ y uno π , cuyas longitudes son de 116.3 pm. En su estructura, los dos enlaces π son ortogonales entre sí y, como cualquier enlace C-O, están polarizados de manera que el átomo de carbono porta una carga positiva parcial de

+0.592 y los átomos de oxígeno llevan una carga negativa parcial de -0.296, siendo así una molécula de carácter no polar (Figura 3) [2].

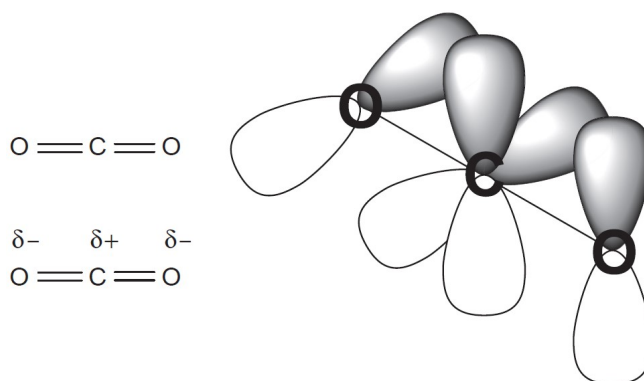


Figura 3. Representación orbital del CO₂.

Esta simetría y naturaleza no polar global de la molécula, la vuelven extremadamente estable, con un $\Delta G^\circ = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$, una fuerza del enlace C-O de $D = 532 \text{ kJ mol}^{-1}$ y una afinidad electrónica de $-0.6 \pm 0.2 \text{ eV}$ [3,4], por lo que se puede esperar cierta reactividad química asociada a la presencia de enlaces π , a los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno y al carácter electrofílico del átomo de carbono, el diagrama energético de los orbitales moleculares se presenta en la Figura 4 [3,5].

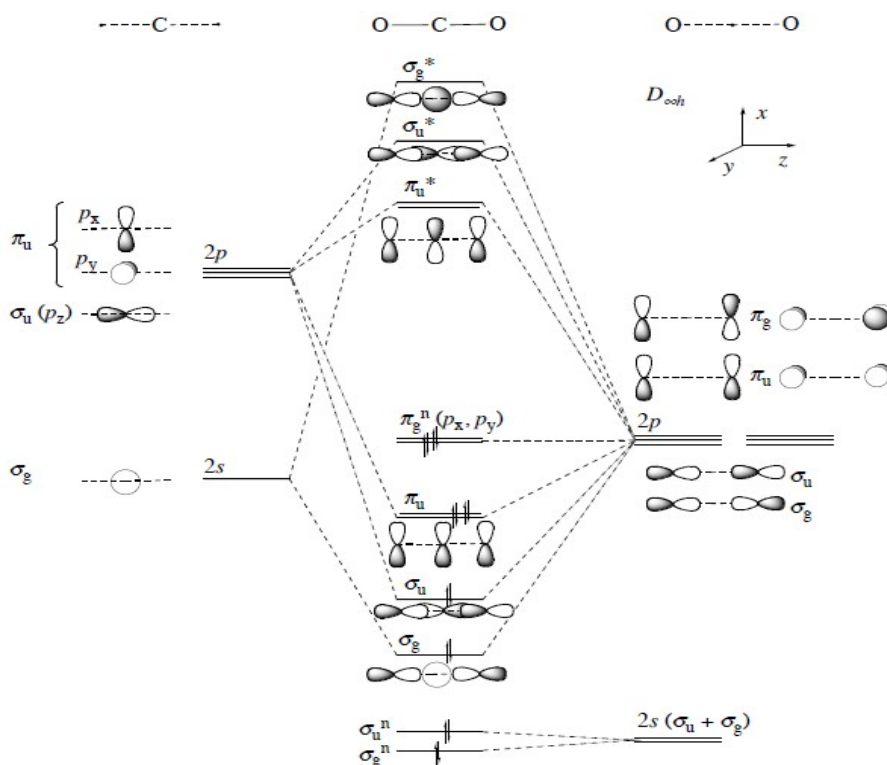


Figura 4. Diagrama energético de orbitales moleculares para la molécula de CO₂.

Es importante resaltar que esta molécula tiene un carácter anfótero: por un lado, los átomos de oxígeno pueden presentar un carácter de base de Lewis, la afinidad de protones de esta molécula tiene valores medidos que oscilan alrededor del valor teórico de 540.5 ± 2 kJ/mol (este valor es apreciablemente menor que los encontrados para otras moléculas que contienen O, como, por ejemplo, H_2O , $MeOH$, entre otros); mientras que el átomo de carbono puede desempeñar el papel de un centro ácido de Lewis.

1.3 La contaminación atmosférica

La concentración natural de CO_2 en la atmósfera terrestre es alrededor de 250 ppm. Este CO_2 natural permite, junto con la luz, el crecimiento de plantas, y con ello, la generación de nuestro oxígeno. El CO_2 se produce naturalmente en la atmósfera de la como resultado de erupciones volcánicas, incendios forestales y la respiración de plantas y animales. Estas son partes clave del ciclo natural del carbono que controla el nivel de CO_2 en la atmósfera de la Tierra y por lo tanto la temperatura superficial del planeta (Figura 5).



Figura 5. Ciclo del carbono. Tomada y modificada de [6].

Este grado de CO_2 no causa problemas, de hecho, no seríamos capaces de vivir aquí sin él, sin embargo, con el comienzo de la era industrial (siglo XIX), ha habido un aumento atmosférico de la concentración de este gas, alcanzando concentraciones de

400 ppm en el último año (Figura 6), [7,8]. Este CO₂ adicional (llamado antropogénico), surge claramente de la actividad del hombre en el uso de carbón, petróleo y gas natural para hacer funcionar sus máquinas. Durante alrededor de un siglo, este CO₂ antropogénico no nos preocupó porque era muy pequeño. Sin embargo, a finales del siglo XIX, el científico laureado con un Nobel, Svante Arrhenius [9], fue el primero en reportar los efectos negativos que el CO₂ podrían causar en la atmósfera. El trabajo de Arrhenius fue el primero en cuantificar la contribución del dióxido de carbono al efecto invernadero y especular sobre si las variaciones en la concentración atmosférica de este gas contribuirían a las variaciones climáticas a largo plazo (en la siguiente sección se detalla el efecto invernadero). Si no restringimos la entrada de CO₂ antropogénico, omitimos el uso de combustibles fósiles y encontramos nuevas formas de crear energía que no produzcan CO₂, entonces la temperatura del mundo eventualmente se hará incómoda y, hacia fines de este siglo, habrá lugares en la tierra que serán demasiado calientes para la vida humana [10].

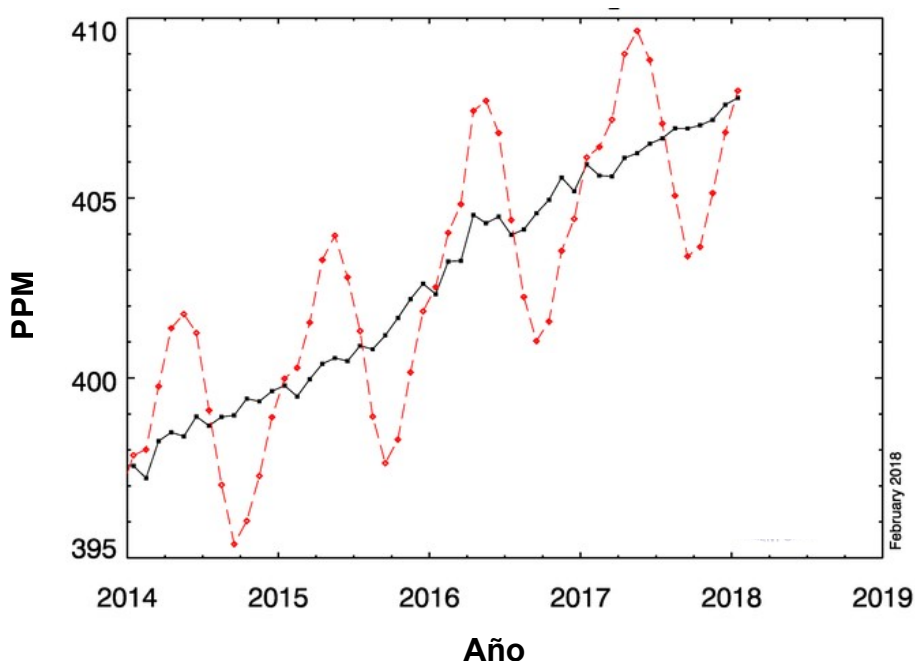


Figura 6. Concentración promedio mensual de CO₂. Medido en el observatorio Mauna Loa, Hawái (la línea roja indica los valores medios mensuales, la línea de color negro representa la misma, previa corrección del ciclo estacional promedio). Tomada y modificada de [8].

1.3.1 El efecto invernadero

La molécula de dióxido de carbono tiene tres modos de vibración: dos de estiramiento (simétrico y antisimétrico) y uno de flexión (Figura 7); el estiramiento simétrico (1286-1388 cm⁻¹) no implica un cambio en el momento dipolar y por lo tanto la

molécula es inactiva en el infrarrojo, sin embargo, el estiramiento asimétrico (2349 cm^{-1}) y de flexión (667 cm^{-1}) implican un cambio en el momento dipolar molecular y, por lo tanto, son activos en el infrarrojo. Las vibraciones infrarrojamente activas del CO_2 son directamente responsables de su papel como un GEI. La atmósfera de la Tierra es transparente a la luz visible proveniente del sol, la cual golpea la superficie de la Tierra y se reemite como radiación infrarroja. Los principales componentes de la atmósfera de la Tierra (oxígeno y nitrógeno) también son transparentes a la radiación infrarroja, sin embargo, el CO_2 (y otros gases atmosféricos como el vapor de agua, el metano y el óxido nitroso) absorben parte de la radiación infrarroja, atrapándola dentro de la atmósfera de la Tierra y causando el calentamiento global. El CO_2 no es en absoluto el GEI más potente; sin embargo, tiene una concentración atmosférica mucho más alta que otros gases de efecto invernadero y es responsable de alrededor de las tres cuartas partes del calentamiento global [2].



Figura 7. Vibraciones del CO_2 .

Los efectos que provoca el calentamiento global por la deficiente disipación de luz infrarroja hacia el espacio, son cambios ambientales dramáticos tales como: aumentos en el nivel del mar causado por derretimiento del hielo de los polos, tormentas más frecuentes y de mayor intensidad, extremas sequías, así como afecciones a la salud humana [11]. De acuerdo al inventario nacional de emisiones de GEI, en el 2010 se emitieron 748 millones de toneladas de GEI estimadas en unidades de dióxido de carbono equivalente ($\text{CO}_2\text{ eq.}$), La contribución de las emisiones de GEI en 2010 por categoría en términos de $\text{CO}_2\text{ eq.}$ se presenta en la Figura 8 [12].

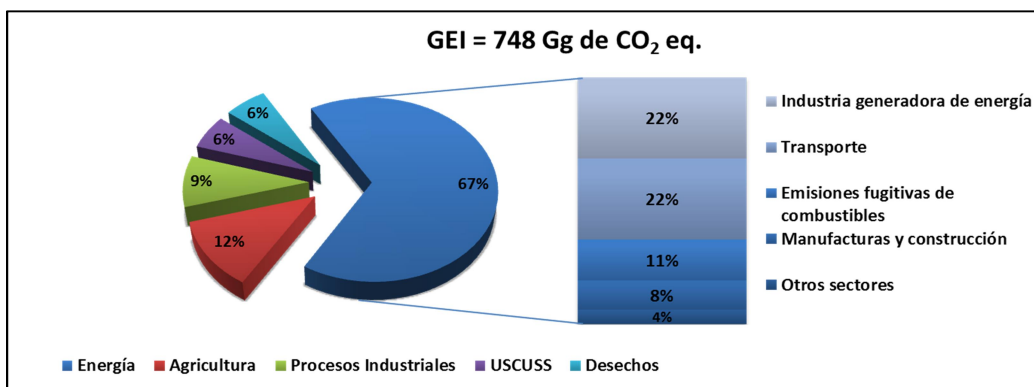


Figura 8. Total de emisiones de gases de efecto invernadero en México 2010. Tomada y modificada de [12]. USCUS se refiere a: uso de suelo, cambio de uso del suelo y silvicultura.

Como se puede observar en la Figura 8, la categoría de energía predomina en el total de emisiones de GEI en México, principalmente por las emisiones de las industrias generadoras de la energía y el transporte, que representan 44% del total del inventario nacional. En lo que respecta al tipo de contaminante, las emisiones de CO₂ en 2010 fueron 493,450.6 miles de toneladas, lo que lo convierte en el principal contribuyente con un 65.9% del total del inventario (Figura 9) [12].

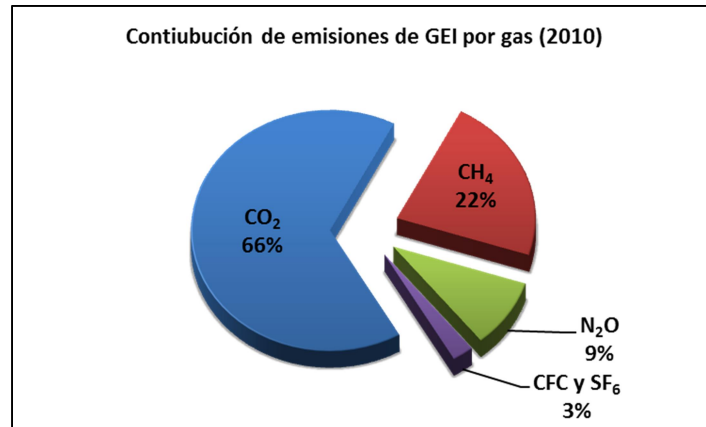


Figura 9. Contribución de emisiones de GEI por gases (2010). Tomada y modificada de [12].

De acuerdo a predicciones de Aresta y col.[13], los combustibles fósiles continuarán proporcionando 80-85% de la energía que se consume en el planeta hasta 2030, lo que significa el incremento de CO₂ atmosférico día con día. Como respuesta obvia, para evitar eventos ambientales catastróficos, es necesario que se reduzcan las emisiones de CO₂. Al respecto, surgen como opciones el uso de energías alternativas, biocombustibles, el desarrollo de tecnologías para la captura y almacenamiento de carbono (CCS, de sus siglas en ingles que significan carbón capture and storage) y el uso del CO₂ como materia prima, esta última estrategia, representa una técnica atractiva para la utilización de recursos de carbono que significarían la reducción de CO₂ atmosférico [13].

1.4 Utilización de dióxido de carbono.

El CO₂, ya sea originado en procesos industriales o extraído de depósitos naturales, es utilizado principalmente con dos propósitos industriales: (i) aplicaciones tecnológicas y (ii) transformación en productos químicos. En el caso (i), se incluyen los usos industriales donde el CO₂ se aprovecha por sus múltiples propiedades que lo vuelven importante para diversas aplicaciones: es efervescente, inerte, buen refrigerante, tiene alta densidad, eléctricamente no conductor, es un disolvente,

bacteriostático, pesticida, sublimable, entre otros. Sus principales usos industriales al respecto son: procesamiento de alimentos, bebidas carbonatadas, extintores, soldadura, moldeo, fabricación de metales, agricultura, procesamiento de plásticos, tratamiento de agua, refrigerante, entre otros. El caso (ii) incluye todas las posibles conversiones del CO₂:

a) Fijación de toda la molécula en productos orgánicos: síntesis de las especies en las que el radical -COO- está presente: RCOOH, RCOOR', ROC(O)OR', RHCOOR', policarbonatos, poliuretanos, entre otros. La urea, H₂NCONH₂, y sus derivados también están incluidos en esta lista.

b) Fijación en carbonatos inorgánicos: síntesis de elementos del Grupo 1 y 2, Na₂CO₃, K₂CO₃, BaCO₃, y la interacción de CO₂ con silicatos básicos naturales que produce carbonatos.

c) Reducción a otras moléculas C1 (HCOOH, CO, H₂CO, CH₃OH, CH₄) o la fijación de una forma reducida (síntesis de alcoholes e hidrocarburos, formamidas, entre otros).

Los casos (a) y (b) no requieren de hidrógeno, mientras que el caso (c) exige una fuente externa de hidrógeno para la conversión de CO₂. Esta diferencia es de crucial importancia, ya que el uso de hidrógeno puede representar una limitación a la aplicación de un proceso [13]. En el 2003, aproximadamente 110 MT (megatoneladas) de CO₂ fueron usadas en la síntesis química de sustancias (Tabla 1).

Tabla 1. CO₂ en la industria de síntesis de compuestos orgánicos. Tomada y modificada de [14].

Proceso Industrial que utiliza CO ₂ como materia prima	Producción anual mundial	CO ₂ utilizado
Urea	95 MT	54 MT
Acido Salicílico	70 KT	25 KT
Metanol	20 MT	2 MT
Carbonatos cíclicos	80 KT	40 KT
Poli(carbonatos de propileno)	70 KT	30 KT

En la Figura 10 se esquematizan algunas de las rutas de productos químicos que pueden sintetizarse a partir del CO₂, tales como: urea (1), ácido salicílico (2), carbonatos cíclicos (3), policarbonatos (4), uretanos (5), inserción en enlaces Sn-C para formar derivados alílicos carboxilados (6), ácido acético (7), carbonatos (8),

polipirones (9), lactonas (10), poliuretanos (11), ácido propanoico (12), el acoplamiento reductivo de CO₂ con estireno (13) catalizados por benzonitrilo, bromoarenos también pueden ser carboxilados para formar el ácido carboxílico correspondiente (14), butadieno (15), etileno (16), estireno (17) [15].

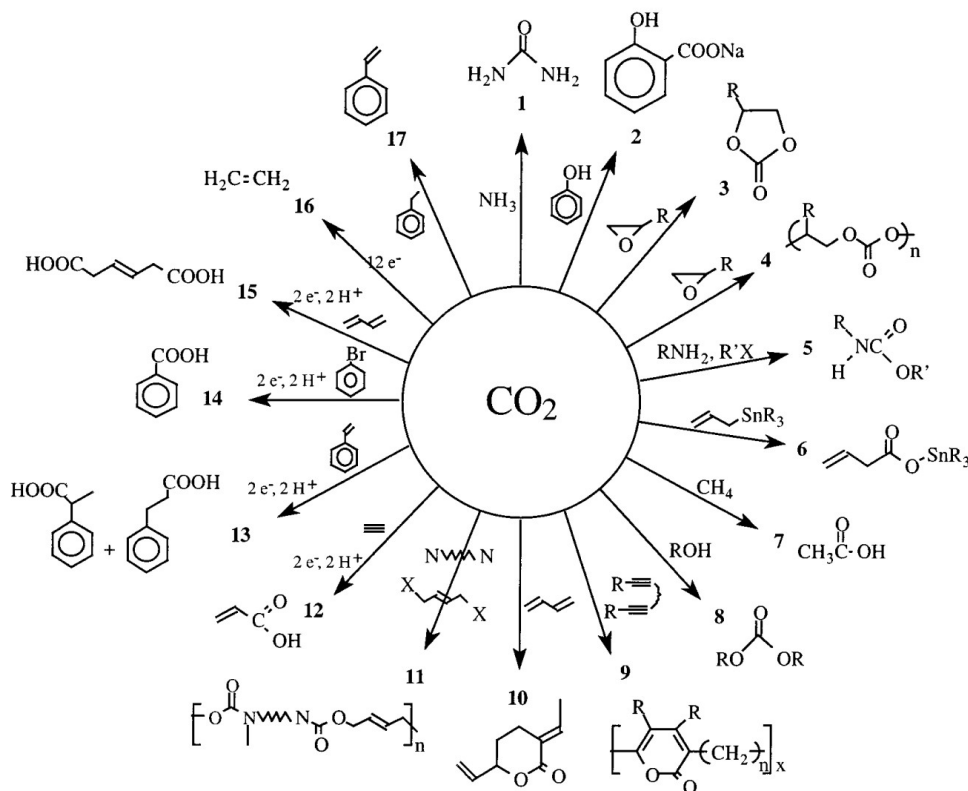


Figura 10. Algunas transformaciones químicas de CO₂. Tomada de [15].

Una gran línea de investigación al respecto del uso de CO₂ como materia prima, es la reducción de este recurso para la producción de combustibles sintéticos como el metanol y otros compuestos orgánicos, al respecto, existen numerosos métodos utilizados para la reducción de CO₂, tales como químicos, radioquímicos, termoquímicos, bioquímicos, fotoquímicos, electroquímicos y fotoelectroquímicos [4]. Los métodos electroquímicos para la reducción de CO₂, son simples y menos costosos que los antes mencionados, entre sus ventajas se encuentran: (i) la electroreducción es generalmente llevada a cabo a temperatura ambiente, disminuyendo el consumo de energía, (ii) el método minimiza el consumo de reactivos y permite reutilizar componentes del sistema electrolítico, (iii) permite el uso de fuentes de energía renovables para impulsar la reacción, lo que significa que no hay producción adicional de CO₂, (iv) la reacción electroquímica de CO₂ se puede personalizar para generar un producto deseado mediante la selección efectiva del electrocatalizador, electrolito y

potenciales aplicados, (v) las celdas electroquímicas usadas para ejecutar la de reacción suelen ser compactas y modulares, lo que permite su fácil manejo y uso. Por lo tanto, la explotación de electroreducción de CO_2 en el futuro, dependerá en gran medida de los aspectos tecnológicos como el diseño y construcción de dispositivos electroquímicos, la estabilidad y las condiciones operativas [16]. La gran desventaja que presenta la reducción de CO_2 , y tal vez por la que no se ha incorporado a procesos industriales importantes, es que se trata de una de las moléculas de carbono más estables del planeta, las eficiencias de las celdas electroquímicas para la reducción de CO_2 a metanol y otros productos químicos líquidos, como el ácido fórmico, siguen siendo relativamente pobres. El propósito de la ciencia que se desarrolla en este tema, es lograr el desarrollo de catalizadores altamente eficientes y soluciones tecnológicas avanzadas para el diseño de celdas electroquímicas para lograr una operación de alta eficiencia farádica. Los esfuerzos de investigación sobre la reducción electroquímica de CO_2 han crecido rápidamente en las últimas décadas y el potencial es enorme. Sin embargo, los desafíos son aún mayores. En primer lugar, como ya se mencionó el CO_2 es una molécula extremadamente estable, muy difícil de activar. La activación de la molécula de CO_2 en su estado útil por reducción requiere no solo un aporte de energía significativo sino también catalizadores altamente activos. En segundo lugar, la solubilidad de CO_2 en medios acuosos es relativamente baja y si a esto sumamos la alta interferencia causada por la reducción electroquímica de H_2O , es mejor proponer el desarrollo de tecnologías que trabajen en medios no acuosos. Estas limitaciones plantean desafíos fundamentales relacionados con la catálisis química, la electroquímica y la ingeniería de celdas electroquímicas. A continuación, se explica primero el concepto básico de la reducción electroquímica del CO_2 y se abordan los desafíos más fundamentales, sus propiedades cinéticas y termodinámicas.

1.5 Reducción electroquímica del dióxido de carbono.

Teóricamente, los productos de reducción del CO_2 son solo dos: monóxido de carbono (CO) y alguna forma alotrópica de carbón, sin embargo, en la práctica no sucede de tal forma. Tal vez el primer trabajo del que se tiene registro sobre la reducción electroquímica de CO_2 , fue el realizado por E. Royer [17] en 1870, aunque su investigación se centraban en la reducción mediante una corriente eléctrica del ácido oxálico en ácido fórmico, como resultado de su trabajo, comenzó a estudiar al “ácido carbónico” (previo a la nomenclatura IUPAC, así se denominaba a la molécula de CO_2)

para demostrar que bajo la influencia de una batería, podía presentarse una reducción análoga a la experimentada por el ácido oxálico; su hipótesis fue confirmada posteriormente por otros grupos de investigación que trabajaron con sistemas galvanostáticos [18–21].

Fue hasta 1944, cuando Pierre Van Rysselberghe (científico pionero de la electroquímica y primer presidente de la ISE) [22–24], reportó los primeros polarogramas (obtenidos por medio de un polarógrafo Heyrovsky) para la reducción de CO_2 (Figura 11) con electrodos de Hg, pero contrario a los trabajos previos, este decidió trabajar en un medio orgánico de bromuro de tetrametilamonio (0.1 molar), lo que le permitió llegar a los siguientes hallazgos: (1) el CO_2 es la especie electroactiva y no así los iones carbonato y bicarbonato presentes en los electrolitos de los medios acuosos, tal como se creía de los trabajos previos [18–21], (2) el CO_2 presenta una onda de reducción bien definida con un potencial de media celda que se puede medir, (3) la presencia de fenómenos de adsorción de los productos de reacción sobre el cátodo y (4) la variación de los potenciales de los picos de reducción de CO_2 por la presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno.

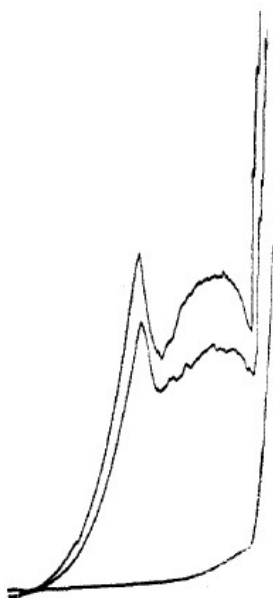


Figura 11. Reducción polarográfica del CO_2 en 0.1 M de bromuro de tetrametilamonio: la curva más baja es solo electrolito soporte; las curvas superiores son dos concentraciones ligeramente diferentes de CO_2 . Tomada de [24].

Contrario a lo que pudiera creerse, pareciera que los resultados de Rysselberghe desalentaron las investigaciones sobre la reducción de CO_2 , ya que durante las dos décadas siguientes no se reportaron trabajos en el área (Figura 12), y

fue hasta 1977 cuando los trabajos de Srinivasan et al.[25] volvieron a retomar este tema que continua en boga de acuerdo a la base de datos de Elsevier® Scopus [1], crecimiento que seguramente se debe a la promesa de que los métodos electroquímicos, puedan aplicarse a escala industrial, por lo que muchos de estos procedimientos actualmente están siendo patentados o se encuentran en desarrollo. Todas estas técnicas de electroreducción de CO₂ (CO₂ER) necesitan superar la dificultad de encontrar electrodos con una alta actividad electrocatalítica y una vida útil satisfactoria. Además, dada la solubilidad relativamente baja de CO₂ en soluciones acuosas, se deben encontrar métodos para mejorar la solubilidad del CO₂. Una posible solución a este problema es realizar la electroreducción a alta presión o en soluciones no acuosas, y mediante electrodos que sean: (i) electrodos metálicos en bulto con actividad electrocatalítica apropiada, (ii) electrodos químicamente modificados, y (iii) electrodos metálicos en presencia de electrocatalizadores disueltos en el electrolito soporte; la discusión del estado del arte al respecto se discutirá en las siguientes secciones.

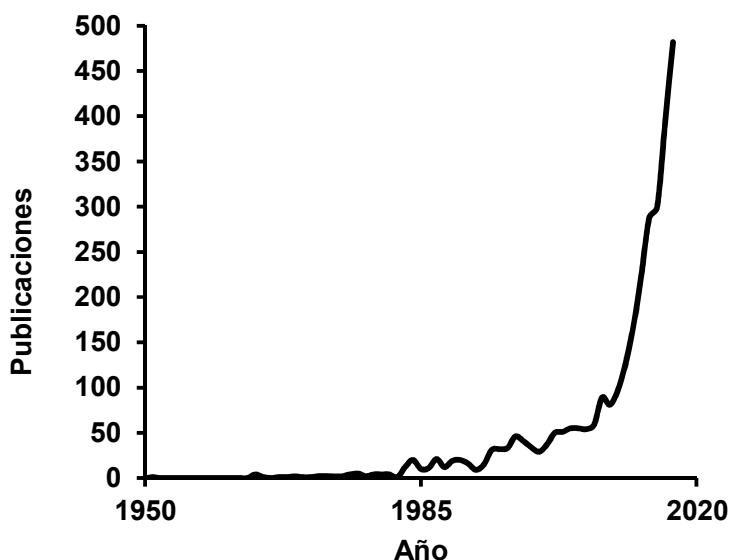


Figura 12. Curva de publicaciones por año de 1948 a 2018, referentes a la reducción electroquímica de CO₂. Tomada de [1].

1.5.1 Reducción electroquímica del dióxido de carbono en cátodos metálicos.

Las investigaciones pioneras de Srinivasan et al. (electrodo de Hg) [25], Hori et al. (electrodos de Cd, In, Sn, Pb, Ag y Au) [26] y Cook et al. (electrodo de Cu) [27], mostraron que la CO₂ER en electrodos metálicos se puede llevar a cabo, sin embargo como se mencionó previamente, es difícil encontrar las condiciones para la CO₂ER

directa a hidrocarburos con una alta eficacia farádica y altas densidades de corriente debido a la limitada región potencial para su reducción y la evolución de hidrogeno presente en los medios acuosos. En este contexto en soluciones acuosas de hidrogenocarbonato de HCO_3^- , la mayoría de los cátodos de trabajo han mostrado serias deficiencias para controlar la velocidad de CO_2ER y la selectividad en los productos deseados [28,29]. En consecuencia, Watanabe y col. [30], decidieron trabajar con 32 electrodos diferentes, y en base a sus resultados clasificaron en una tabla periódica los productos de reducción del CO_2 (Figura 13).

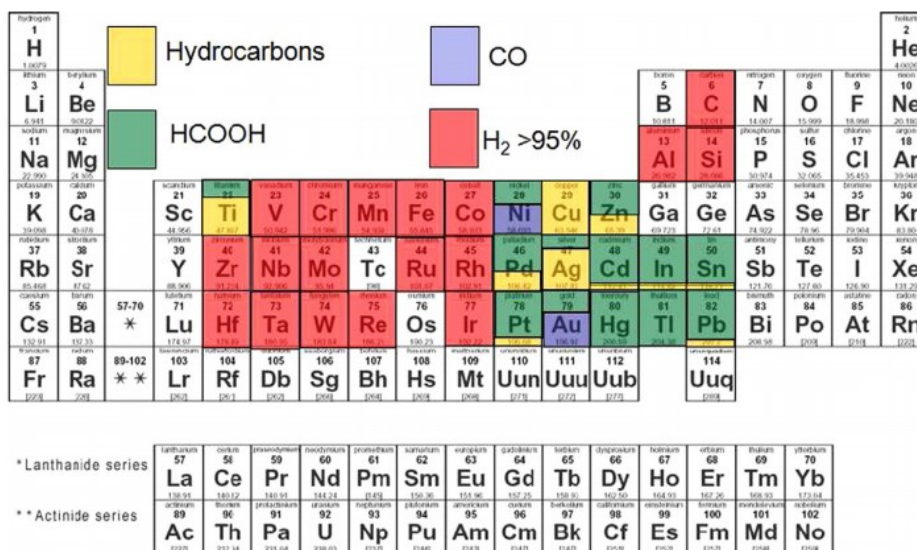


Figura 13. Tabla periódica de los productos de reducción de CO_2 a -2.2 V vs SCE a baja temperatura y 0.05 M KHCO_3 . Tomada de [30].

Otro ejemplo es el de Hori y col. [31], que dividieron los principales materiales metálicos electrocatalíticos en dos principales grupos de acuerdo a sus productos de reducción: (I) Electrodo de Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni, Pt producen mayoritariamente CO , (II) Pb, Hg, In, Sn, Cd y Tl, producen ion formiato y pequeñas cantidades de H_2 . Las eficiencias faradaicas encontradas por Hori y col., se muestran en la Tabla 3. En este contexto, también se observó que el CO se producía en presencia de radicales carboxilo, CO_2^- , altamente adsorbidos en el Grupo I de electrodos, mientras que el radical formiato, HCOO^- , se generaba preferentemente a partir de radicales o débilmente adsorbidos de CO_2^- en el Grupo II de electrodos.

Tabla 2. Productos de la electroreducción de CO₂ en 0.1M KHCO₃ a 18.5°C. Tomada de [31].

Electrode	Potential (V) vs. <i>nhe</i>	Current density (mA cm ⁻²)	Faradaic efficiency/%							
			CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH	PrOH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Cu	-1.44	5.0	33.3	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	23.2	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	0.5	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	tr.	0.0	99.7	99.7

En consecuencia, Hori y colaboradores reportaron que la conversión electroquímica de CO₂ en hidrocarburos de bajo peso molecular en los electrodos de Cu está precedida por la reducción de los intermediarios de CO adsorbidos en la superficie de Cu [26,31–33]. Por su parte, Noda et al. [34] encontraron que la electrólisis de CO₂ en los cátodos de Pb (electrodo del Grupo II) produce HCOO⁻, mientras que la generación de CO sigue siendo insignificante. Esta tendencia está razonablemente respaldada por la semireacción estudiada previamente por Koppenol y Rush [35]:



y el equilibrio ácido-base del radical formoxil, recientemente explorado por Janik et al [36]:



Además, Kokoh et al. [37] confirmaron la existencia de radicales de CO₂^{•-} débilmente adsorbidos en la superficie de los cátodos de Pb inmersos en soluciones acuosas y no acuosas [38], confirmando así el comportamiento electroquímico del grupo II de cátodos ya propuesto por Hori et al. [39].

Podemos considerar a los trabajos antes mencionados, como aquellos que reabrieron esta gran línea de investigación, por lo que se les considera un parteaguas, sin embargo, existen trabajos recientes como el realizado por Jaramillo et. al. [40] que

contrario a estos reportes, demostró que gran parte de los metales del grupo I, son capaces de producir metano o metanol. El aporte más relevante consistió en el reporte de gráficas de volcano de: (a) la corriente catódica parcial y (b) el potencial de inicio de la CO₂ER en electrodos polarizados (-0.80±0.05V vs. ENH) de Pt, Ni, Cu, Au, Ag y Zn (es decir, metales que forman CO) en medio acuoso. Si bien la selectividad hacia el metano o el metanol es baja para la mayoría de estos metales, el hecho de que todos ellos sean capaces de producir estos productos, aunque sea en menor concentración es un descubrimiento muy importante (Figura 14).

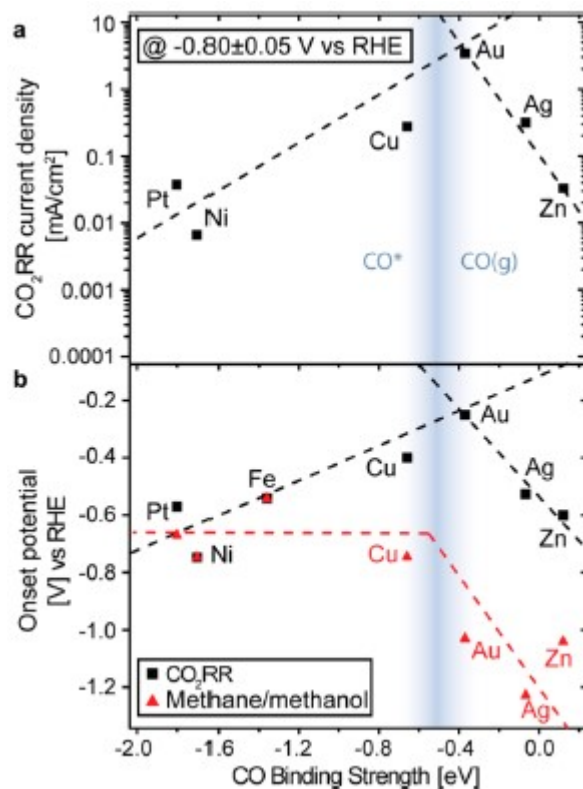


Figura 14. (a) Gráfico de volcano de densidad de corriente parcial para la CO₂ER a -0.8 V frente a la energía de enlace del CO. (b) potencial de inicio de distintos versus energía de enlace de CO. Tomada de [40]

Una comparación más detallada de los resultados obtenidos por Jaramillo et. al. Para cátodos de Cu (211) y Ag (211) inmersos en medio acuoso (ver Tabla 1), permitió observar que la fuerza de unión de CO en superficies de Cu (211) (-0.66eV) era 10 veces mayor que en superficies de Ag (211) (-0.07eV), mientras que sus densidades de corriente para la CO₂ER se mantuvieron muy similares. Además, la relación CH₄/CH₃OH de los productos de electrólisis en electrodos de Cu (211) fue 6 veces mayor que para electrodos Ag (211), lo que indica que la reducción de compuestos intermedios de CO fuertemente adsorbidos en los cátodos de Cu, preferentemente

produce hidrocarburos, mientras que los intermediarios de CO débilmente adsorbidos en cátodos de Ag genera principalmente alcoholes.

Tabla 3. Energía de enlace de CO y CO₂ para las superficies cristalinas de Ag y Cu

Cátodo	Energía de enlace (eV)	
	CO	CO ₂
Ag	0.05 ^a	-0.04 ^e
	-0.07 ^b	
Cu	-0.74 ^c	-0.25 ^f
	-0.66 ^d	

^{a,b} Tomada de [40] para Ag(111) y Ag(211), respectivamente

^{c,d} Tomada de [40] para Cu (100) y Cu(211), respectivamente

^e Tomada de [35] para Ag policristalina

^f Tomada de [41] para Cu (111)

Desafortunadamente, la reacción de evolución del hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés que significan hydrogen evolution reaction) se promueve rápidamente desde ambas superficies al mismo tiempo que se produce la CO₂ER, lo que provoca una fuerte competencia cinética entre el HER y la CO₂ER [42], problema ocasionado por trabajar en un medio acuoso (las especies en equilibrio del sistema CO₂-H₂O se presentan en la Tabla 2).

Tabla 4 Reacciones químicas y constantes de equilibrio del sistema CO₂-H₂O.

Nombre	Reacción	Cte. Equilibrio
Disolución de CO ₂	$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$	$K = \frac{C_{CO_{2(aq)}}}{p_{CO_{2(g)}}}$
Hidratación de CO ₂	$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}$	$K = \frac{C_{H_2CO_{3(aq)}}}{C_{CO_{2(aq}}}$
Disociación de ácido carbónico	$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$	$K = \frac{C_{HCO_3^-_{(aq)}} C_{H^+_{(aq)}}}{C_{H_2CO_{3(aq)}}}$
Disociación anión bicarbonato	$HCO_3^-_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$	$K = \frac{C_{CO_3^{2-}_{(aq)}} C_{H^+_{(aq)}}}{C_{HCO_3^-_{(aq)}}}$

Los potenciales de reducción del CO₂ son muy cercanos al potencial de reducción del agua, el potencial de estándar para la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés que significan hydrogen evolution reaction) es

de -0.414 V vs ENH, por lo tanto, resulta obvio decir que el potencial de equilibrio será función del pH del electrolito. Al respecto, el diagrama de potencial vs. pH (diagrama de Pourbaix, Figura 13) para la formación de HCOOH ha sido reportado por Hori y col. [43]. En el diagrama de Pourbaix de la Figura 15, se muestran los equilibrios termodinámicos de las especies relacionadas al CO₂ y HCOOH. Los límites de las regiones se determinan con la actividad de cada especie, o la relación de actividad de las unidades tales como HCO³⁻/CO₃²⁻ y así sucesivamente. El radical HCOO⁻ se produce predominantemente en la región de pH neutro. Las relaciones de equilibrio redox del H₂O también se representan en la Figura 15 con una línea punteada, estas se calculan a partir de a las presiones parciales de H₂ y O₂ en 1 atm.

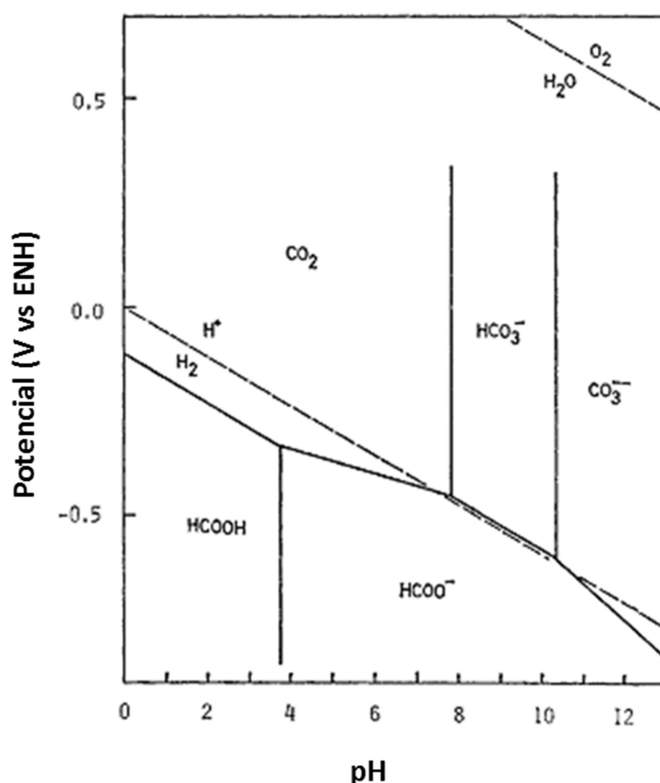


Figura 15. Diagrama de Pourbaix de CO₂ y sus especies relacionadas [43].

Lo interesante a observar en la Figura 15, es como el potencial de equilibrio de la reducción de CO₂ está en el mismo intervalo que la HER en medios acuosos, de aquí que, la CO₂ER no se presente con facilidad, se vuelva competitiva y de pobre eficiencia, a esto se suma el alto potencial al que se producen los intermediarios de reacción de la reducción de CO₂, los cuales se discutirán en la siguiente sección.

En la Tabla 5 se enlistan los potenciales de reducción de $\text{CO}_{2(g)}$ en solución acuosa para diversas transferencias electrónicas, se muestran aquellas reacciones que involucran procesos de transferencia de dos, cuatro, seis y ocho electrones.

Tabla 5. Algunas reacciones de reducción del CO_2 [6].

Reacción	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	E° (V vs ENH)
$2\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+91.8	-0.475
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}_{(aq)}$	+38.4	-0.199
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO}_g + \text{H}_2\text{O}$	+19.9	-0.103
$\text{CO}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	+27.5	-0.071
$\text{CO}_{2(g)} + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	-17.3	+0.030
$\text{CO}_{2(g)} + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-130.8	+0.169

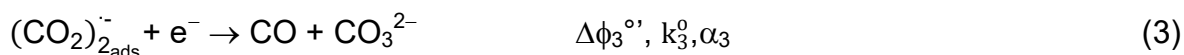
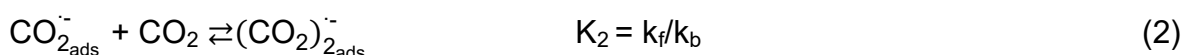
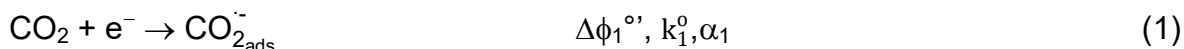
1.5.2 Reducción electroquímica de dióxido de carbono en medios no acuosos

La CO_2ER en los electrodos metálicos sumergidos en medios electrolíticos no acuosos se lleva a cabo bajo la inhibición de la HER, promoviendo así la electrogeneración de un número reducido de productos orgánicos de electrólisis [38,39,42]. Particularmente, disolventes de baja contenido protico tales como carbonato de propileno (PC), acetonitrilo (AN), N, N'-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y tetrahidrofurano (THF) se han empleado para la preparación de electrolitos no acuosos [38,39,44–47]. Pero, entre los solventes mencionados, la mejor solubilidad de CO_2 se observa en AN (280 mM a 25 ° C) [48]. Sin embargo, establecer una concentración estacionaria de CO_2 en este solvente podría ser complicado en la práctica, debido a su alta volatilidad (presión de vapor de 13.2 kPa a 25 ° C) [49]. Por otro lado, la buena solubilidad de CO_2 en PC (140 mM a 25 ° C [38], es decir, 4 veces mayor que en el agua, donde la solubilidad del CO_2 es de 33 mM a 25 ° C [50]) y su muy baja volatilidad (0.003kPa a 25 ° C) [51], han hecho que este solvente sea el más elegido para estudiar la cinética de activación de la CO_2ER en medios electrolíticos de bajo contenido protico [52].

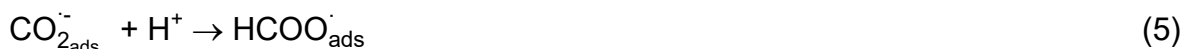
Específicamente, se ha reportado que el CO es el producto principal obtenido de la electrólisis de CO_2 en cátodos de Ag y Cu inmersos en soluciones electrolíticas de PC [39,42]. En consecuencia, una comparación detallada entre las eficiencias faradaicas reportadas en la Tabla 6 permite proponer un mecanismo adecuado (Reacciones 1 a 3) para la CO_2ER en electrodos de Ag y Cu inmersos en electrolitos de PC [39,42,53–56] [22,23,33-36] .

Tabla 6. Eficiencias faradaicas de la CO₂ER llevadas a cabo en electrodos Ag y Cu inmersos en PC + 0.1M TEAP. Potencial de electrólisis de -2.8 V vs. (Ag|AgCl, 0.01M LiCl + 0.1M TEAP en PC). Todos los datos fueron tomados de las referencias [39,42]

Cátodo	Eficiencia faradaica (%)					
	oxalato	formiato	CO	hidrogeno	glioxalato	total
Ag	1.4	2.1	77.4	1.9	trazas	82.8
Cu	0.6	trazas	74.9	trazas	0.0	75.5



Una revisión detallada de estas reacciones revela dos rutas electroquímicas (reacciones 1 y 3) que se definen por sus respectivos potenciales de reducción estándar ($\Delta\phi_1^{\circ'}$ y $\Delta\phi_3^{\circ'}$), sus constantes heterogéneas de velocidad de transferencia electrónica (k_1^0 y k_3^0) y sus coeficientes de transferencia (α_1 y α_3). Complementariamente, la vía química (Reacción 2) se define por las constantes de velocidad homogénea directa e inversa (k_f y k_b , respectivamente), conformando así la constante de equilibrio termodinámico respectiva (k_2). En PC, se puede suponer razonablemente que vías de reacción alternativas, como la generación de HCOO^- (Reacciones 5 y 6) [56] y la HER [39,42], no contribuyen significativamente a la cinética de activación de la CO₂ER (Reacciones 1. a 3) porque la autoprotólisis de PC es demasiado débil ($\text{p}K_S = 29$, $\text{p}K_{\text{SH}} = -7.5$ vs $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) [55–58]. Además, la generación de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Reacción 7), contribuye de manera mínima a la electroactivación de CO₂ porque este proceso ocurre predominantemente en la región de la capa de difusión, haciendo que el efecto del potencial interfacial sea prácticamente nulo [54,56].]



En esta investigación reportamos la preparación de electrodos de vidrio conductor de óxido de estaño dopado con indio (ITO) modificados con nanopartículas bimetálicas Ag|Cu, para llevar a cabo el estudio voltamperométrico de la CO₂ER para demostrar el mecanismo de reacción propuesto (Reacción 1 a 3). La preparación de estos electrodos, y su desempeño como electroreductor de CO₂ se estudian en los siguientes capítulos.

Capítulo 2. Modificación y caracterización de OTE's con nanopartículas metálicas por medio de doble pulso de potencial

“There's Plenty of Room at the Bottom”

“Hay mucho espacio en el fondo”

Richard Feynman, 1959

2.1 Introducción

2.1.1. Nanopartículas de metales nobles.

El tamaño, la forma, la composición y las estructuras cristalinas de las nanopartículas de metales nobles son los parámetros clave en la determinación de su rendimiento. Las investigaciones en el campo de los nanomateriales, se han enfocado a evaluar los efectos en el comportamiento catalítico causado por las diferentes formas y estructuras de las nanopartículas. Las partículas hechas a la medida, como Au, Pt, Pd y Ag, han mostrado excelentes actividades electrocatalíticas hacia diversos tipos de analitos. Al respecto, Tang y Cheng [59] inmovilizaron nanopartículas de oro (AuNp) sobre electrodos de ITO para investigar la dependencia de la electrocatálisis al tamaño y forma de la nanopartícula. Mediante la reacción de oxidación de metanol y la reacción de reducción de oxígeno, demostraron que aquellas partículas con forma similar, es el tamaño el que determina las densidades de corriente: tamaños de partícula más pequeños llevaron a mayores densidades de corriente, debido a la mayor proporción de densidad electrónica por unidad de volumen. Para partículas con tamaños comparables, la forma o estructura cristalina rige la selectividad de las reacciones electrocatalíticas (Figura 16).

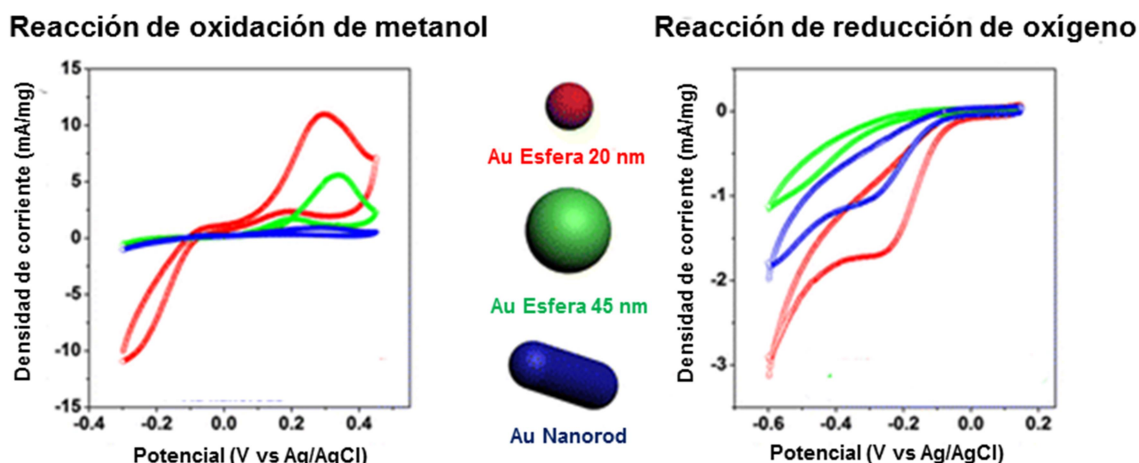


Figura 16. Respuestas voltamperometricas de electrodos de ITO/AuNp para diversos tamaños y formas. Tomada y modificada de [59].

2.1.2 Reducción electroquímica de CO₂ con nanomateriales.

En lo particular, para la reducción de CO₂ se ha estudiado el impacto de los tamaños de partícula para algunos metales como el Cu, Au, Pd y Ag. Tal es el caso de lo reportado por Strasser y col. [60,61] quienes estudiaron el efecto del tamaño de

nanopartículas (Np) de Cu y Au (CuNp y AuNp) con dimensiones de 2 a 15 nm y 1 a 8nm respectivamente (preparadas vía encapsulación micelica inversa), depositadas sobre electrodos de carbón vítreo (vía la técnica de dip coating) (GCE, de sus siglas en ingles que significan glassy carbon electrode). En concordancia con el trabajo de Tang y Cheng, una revisión detenida de la Figura 17 confirma que las nanopartículas de menor tamaño resultaron ser más electrocatalíticas que las de tamaño superior, y también resultaron ser más electrocatalíticas que una placa de los metales másicos.

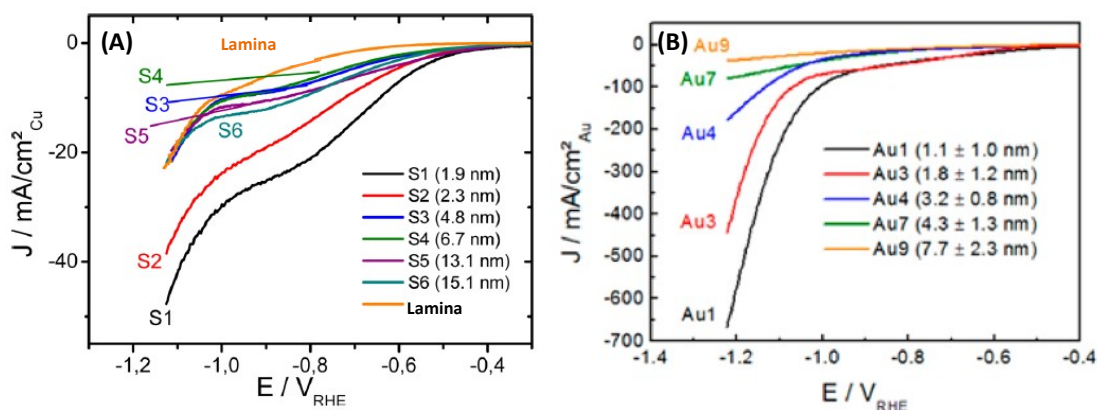


Figura 17. Voltametrías lineales de la electroreducción de CO₂ en: (A) GCE/CuNp y (B) GCE/AuNp. Tomadas de [60,61].

El mismo efecto fue observado por Gao y col. [62] cuando modificaron sustratos de carbono con nanopartículas de paladio (PdNp) obtenidas por síntesis química, reportando una sobresaliente dependencia entre el tamaño de las PdNp y la actividad en la electroreducción de CO₂. Una revisión de la Figura 18 revela que en un conjunto de electrodos con PdNp de 2.4 a 10.3 nm, la eficiencia faradaica para la producción de CO varió de 5.8% (a -0.089 V vs RHE) para PdNp de 10.3 nm hasta 91.2% para PdNp de 3.7 nm.

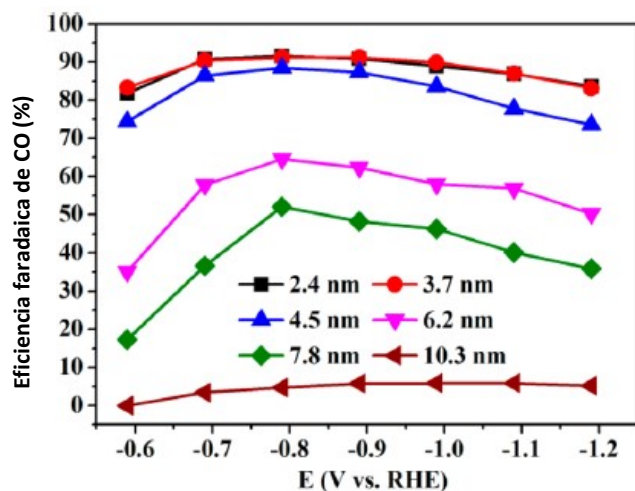


Figura 18. Eficiencias faradaicas en la reducción de CO₂ con sistemas C/PdNp. Tomada de [62].

Por su parte, Salehi-Khojin y col. [63] demostraron que la razón de conversión de CO₂ por unidad de área superficial es cerca de 10 veces mayor en sustratos de Ag modificados con nanopartículas de Ag (AgNp) que un sustrato de Ag másica o “bulk” (Figura 19).

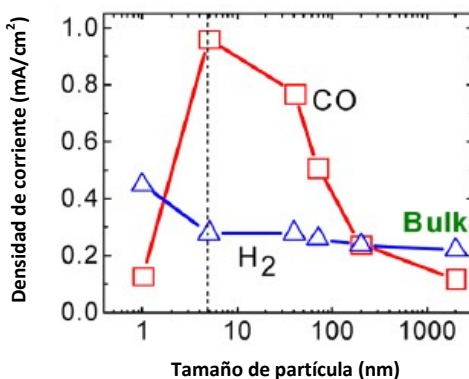


Figura 19. Densidad de corriente para la formación de CO y H₂ como función del tamaño de partícula. Tomada de [63]

2.1.3 Técnicas de preparación de electrodos modificados con metales nanométricos para la reducción de CO₂.

En lo que respecta al proceso de la modificación de electrodos con metales nobles, se reportan en la literatura protocolos experimentales difíciles de desarrollar entre los que se incluyen: técnicas ultrasónicas, métodos de impregnación, fotoquímicas, fotoelectroquímicas, síntesis química, sol-gel [64–68]. Estos métodos generalmente requieren un tiempo largo de preparación, consumo excesivo de reactivos y algunos post-tratamientos que incluyen altas temperaturas. Un buen control

del tamaño y distribución de las nanopartículas se puede conseguir empleando la técnica potencioestática de depósito por doble pulso de potencial (pDPD, por sus siglas en inglés que significan potentiostatic double-pulse deposition).

2.1.3.1 Electrodeposición de nanopartículas metálicas mediante la técnica de doble pulso de potencial.

La técnica de doble pulso de potencial, separa los potenciales de nucleación y crecimiento durante el depósito electroquímico de metales. En la Figura 20A, se muestran los parámetros termodinámicos que se involucran en esta técnica, donde en primera instancia es necesario determinar un pulso de potencial catódico (E_1) ubicado en la zona de control faradaico con la intención de promover la nucleación en un periodo de tiempo (t_1) muy corto (en el orden de ms) y posteriormente se determina un segundo pulso de potencial catódico (E_2) ubicado en la zona de control cinético que permita regular el crecimiento de los núcleos en un periodo de tiempo (t_2) largo (en el orden de s) [68].

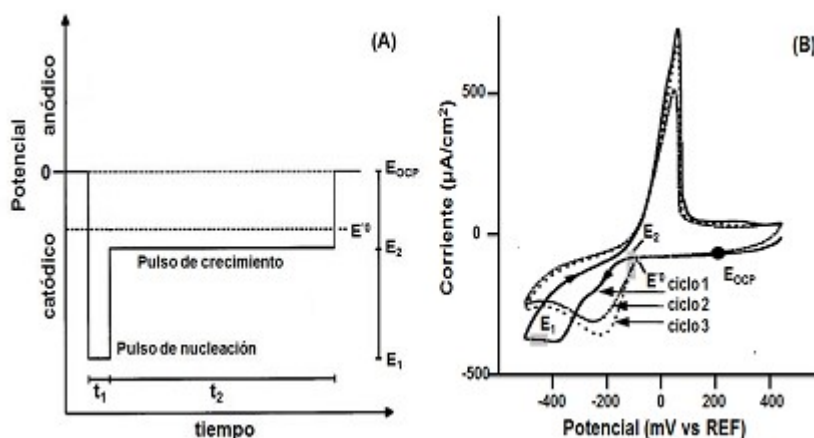


Figura 20. Parámetros termodinámicos en la técnica de doble pulso de potencial.

A) Esquema de potenciales y tiempos involucrados en la técnica de doble-pulso de potencial, y B) voltamperograma típico para un electrodeposición metálico donde se remarcan los potenciales necesarios en la técnica de doble-pulso de potencial. Se muestran tres ciclos de barrido de potencial [68,69].

Estos parámetros pueden obtenerse mediante voltamperometría cíclica (Figura 20B), a partir de la cual podremos analizar los siguiente: potencial a circuito abierto (E_{ocp}), potencial termodinámico estándar (E^0), potencial de nucleación (E_1) y potencial de crecimiento (E_2) [68].

El empleo de esta técnica, permite depósitos de metales en condiciones de no apareamiento (situación en la que cada partícula metálica crece a una velocidad que es independiente del número y proximidad de otras partículas vecinas, Figura 21), ya que la nucleación es instantánea o independiente del tiempo, debido a que el proceso ocurre en la zona de control por transferencia de masa (independiente del tiempo).

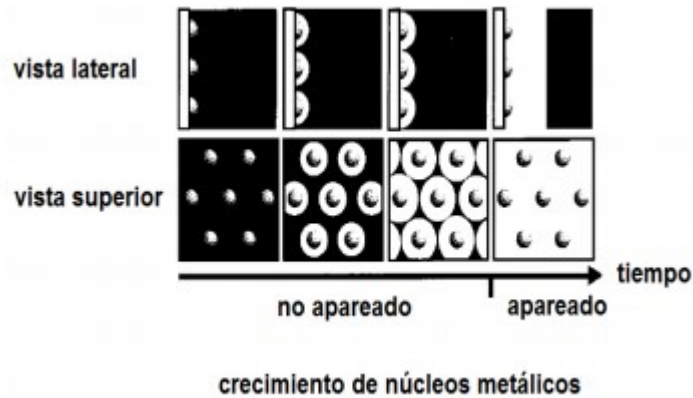


Figura 21. Relación espacial del crecimiento de núcleos metálicos [70].

En contraste el crecimiento de los núcleos recién formados (Figura 22) debe ser controlado cinéticamente para evitar el fenómeno de apareamiento. De lo contrario, la dispersión del tamaño de partícula recién creada durante el proceso de nucleación sería independiente del tiempo de crecimiento, pudiendo acabar rápidamente en el apareamiento de partículas [69].

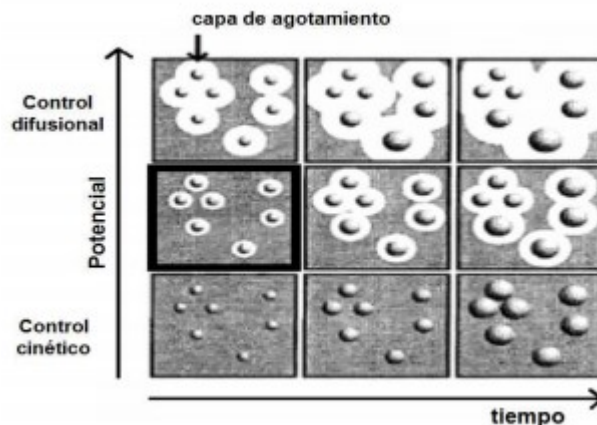


Figura 22. Efecto del potencial sobre la dispersión de tamaños de partícula metálicas como función del tiempo [70].

En contraste con otras técnicas electroquímicas, la pDPD permite inhibir la formación de dendritas metálicas [71,72], que de lo contrario se promovería si se utilizara la técnica tradicional de electrodeposición de un solo pulso [73–75]. Al respecto,

en nuestro grupo de investigación se han publicado trabajos, como el reportado por Banda-Aleman et. al. [76] que demuestran la presencia de estas formas dendríticas bien descritas en la literatura (Figura 23).

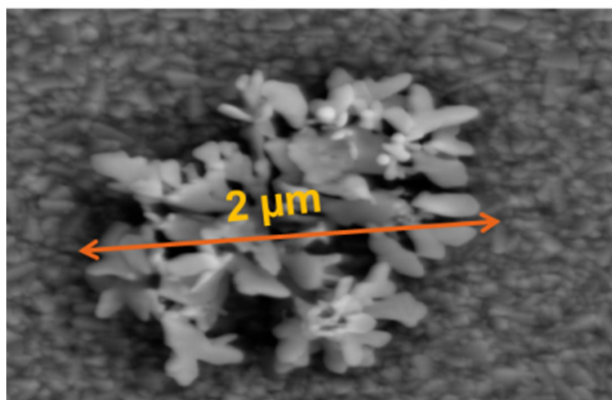


Figura 23. Dendritas de Ag. Tomada de [76].

Por su parte, la pDPD ha demostrado que consigue depositar nanopartículas con formas esféricas, como ejemplo el trabajo reportado sobre la modificación de superficies realizado por Ortiz y col. [70] donde electrodos de ITO|TiO₂ fueron modificados con AgNp depositadas vía pDPD con el fin de evaluar sus propiedades fotovoltaicas en una celda solar Grätzel, demostrando que la eficiencia de conversión global de las celdas modificadas con AgNp aumentaba significativamente en comparación con aquellas que no contenían AgNp. Así mismo, Banda y col. [77], modificaron superficies de pasta de carbono con AgNp (Figura 24) depositadas por la misma técnica para el estudio electroanalítico de moléculas con actividad biológica.

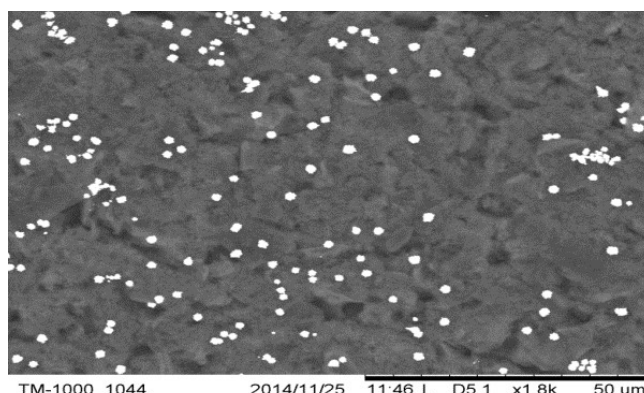


Figura 24. Micrografías SEM de las AgNp depositadas por pDPD sobre pasta de carbono [77]

Por lo tanto, en este proyecto desarrollamos el procedimiento para la preparación de cátodos de ITO modificados por doble pulso de potencial con matrices

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

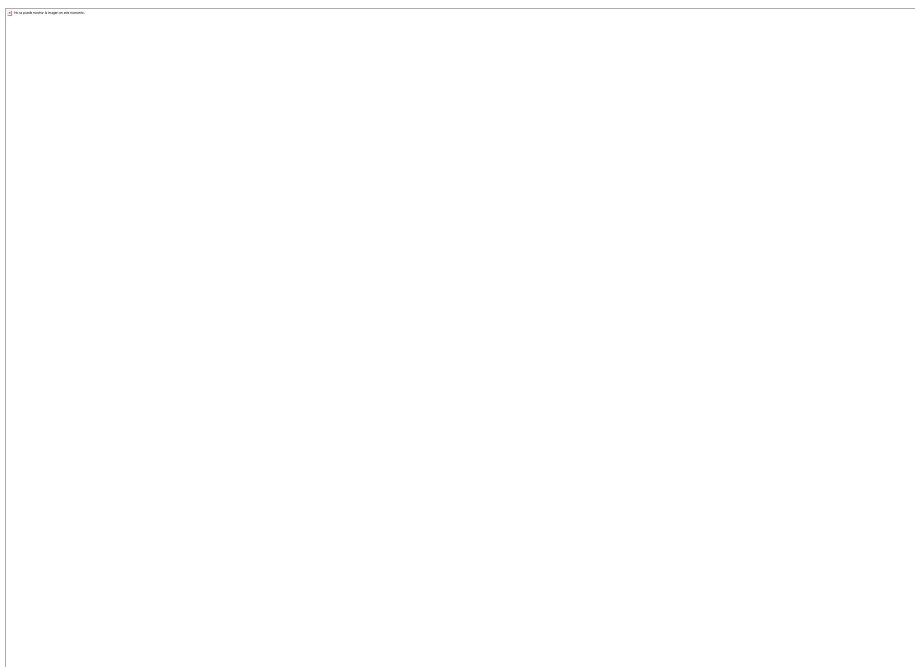
Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Conclusiones

The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not “Eureka!” (I found it!) but “That’s funny ...”

La frase más excitante que se puede oír en ciencia, la que anuncia nuevos descubrimientos, no es "¡Eureka!" (¡Lo encontré!) sino 'Es extraño'

Conclusiones



Los cátodos de SnO₂ dopados con indio (ITO) que contienen arreglos bimetalico de nanopartículas de Ag y Cu se prepararon con éxito mediante la técnica potencioestática de depósito por doble pulso y se caracterizaron por SEM de alta resolución y voltamperometría de barrido lineal. Posteriormente, estos cátodos se emplearon para estudiar la cinética de transferencia de carga de múltiples pasos de la reducción electroquímica de CO₂ en solución de carbonato de propileno, con la ayuda de la técnica de voltametría cíclica y la simulación digital de las respuestas. Nuestros resultados demostraron, por un lado, que la densidad de intercambio actual de los *rds* para la reducción electroquímica de CO₂ depende predominantemente de los valores alcanzados por el potencial del plano externo de Helmholtz (OHP) en los tres sistemas de cátodo aquí explorados. Además, estos resultados mostraron que un gran potencial OHP (-647 mV) promovió una gran densidad de intercambio de corriente (1.35×10^{-2} A·cm⁻²) para la reducción de CO₂ en los cátodos de ITO|Cu, mientras que un potencial pequeño de OHP (-168 mV) produjo una pequeña densidad de corriente de intercambio (2.05×10^{-4} A·cm⁻²) para la reducción de CO₂ en los cátodos ITO|Ag. En contraste, se encontraron valores intermedios de potencial OHP y densidad de corriente de intercambio (-333 mV, 1.09×10^{-3} A·cm⁻²) para la reducción de CO₂ en cátodos de ITO|Ag|Cu, lo que demuestra que las propiedades electrocatalíticas individuales de Ag y Cu se pueden acoplar en una matriz bimetalica para ajustar intencionadamente la

velocidad de reducción electroquímica de CO_2 en disolventes no acuosos que tienen baja disponibilidad de protones.

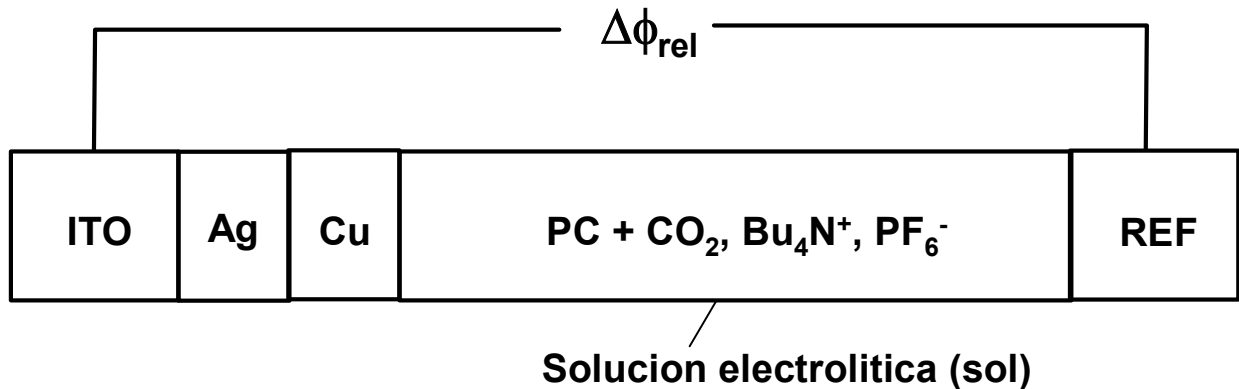
Finalmente, podemos afirmar nuestra hipótesis, ya que la velocidad de reacción y la selectividad de los productos obtenidos durante la reducción electrocatalítica de CO_2 se regulan sobre electrodos modificados con nanoarreglos bimetálicos de Ag/Cu en comparación con electrodos modificados con Ag o Cu por separado, además la buena unión de los materiales queda demostrada por el análisis de HR-SEM.

Anexos

Anexo 1. Estimación del nivel de electrones de Fermi ($\Delta\phi_{F,redox}$) en Ag, Cu y arreglos bimetálicos Ag•Cu en equilibrio con soluciones de carbonato de propileno saturadas con CO₂ que contienen Bu₄NPF₆ como electrolito de soporte.

El nivel de electrones de Fermi ($\Delta\phi_{F,redox}$) en las interfaces Ag|CO₂, Cu|CO₂ y el arreglo bimetálico Ag•Cu|CO₂ en las soluciones no acuosas de PC que contiene CO₂ y Bu₄NPF₆, se estimaron mediante la formulación de la segunda ley de Kirchhoff asociada a cada sistema aquí estudiado: (i) ITO|Ag, (ii) ITO|Cu, e (iii) ITO|Ag|Cu. Relaciones 1 a 16 se obtuvieron considerando los potenciales eléctricos correspondientes a las siguientes uniones: ITO|Ag ($\Delta\phi_{ITO|Ag}$), Ag|solución ($\Delta\phi_{Ag|sol}$), solución|electrodo de referencia ($\Delta\phi_{sol|REF}$), potencial relativo medido por el potenciómetro ($\Delta\phi_{rel}$), potencial de corriente cero ($\Delta\phi_{eq}$), ITO|Cu ($\Delta\phi_{ITO|Cu}$), Cu|solución ($\Delta\phi_{Cu|sol}$), Ag|Cu ($\Delta\phi_{Ag|Cu}$), y Ag•Cu|solución ($\Delta\phi_{Ag•Cu|sol}$). Finalmente, las funciones de trabajo de electrones reportadas para Ag ($\Phi^{Ag} = 4.33$ eV), Cu ($\Phi^{Cu} = 4.52$ eV) e ITO ($\Phi^{ITO} = 4.78$ eV) se insertaron en el mismo conjunto de ecuaciones [99].

(i) ITO|Ag



$$\Delta\phi_{ITO|Ag} + \Delta\phi_{Ag|sol} + \Delta\phi_{sol|REF} + \Delta\phi_{rel} = 0 \quad (1)$$

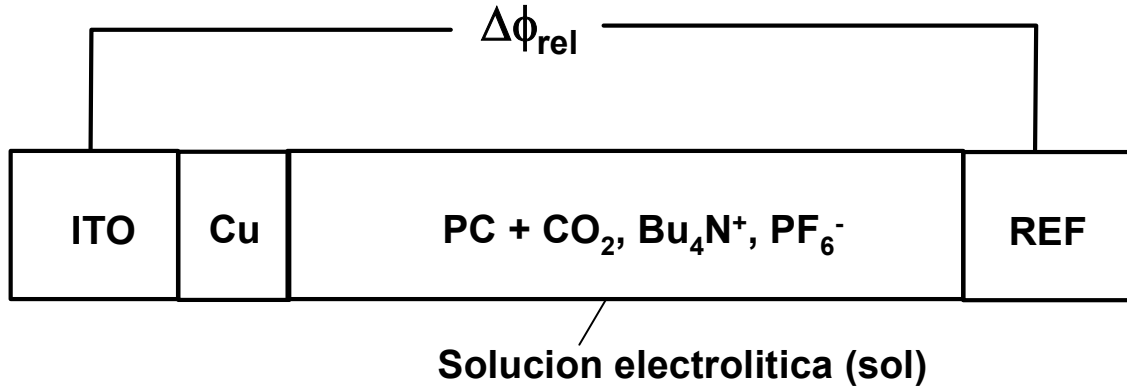
$$\Delta\phi_{ITO|Ag} + \Delta\phi_{Ag|sol} + \Delta\phi_{eq} = 0 \quad \text{donde} \quad \Delta\phi_{eq} \approx \Delta\phi_{sol|REF} + \Delta\phi_{rel} \quad (2)$$

$$\Delta\phi_{ITO|Ag} + \Delta\phi_{eq} = -\Delta\phi_{Ag|sol} \approx \Delta\phi_{F,redox} \quad (3)$$

$$\Phi^{Ag} - \Phi^{ITO} + \Delta\phi_{eq} \approx \Delta\phi_{F,redox} \quad \text{donde} \quad \Delta\phi_{ITO|Ag} \approx \Phi^{Ag} - \Phi^{ITO} \quad (4)$$

$$\Delta\phi_{F,redox} \text{ (eV)} \approx 4.33 - 4.78 - 5.32 \approx -5.77 \quad (5)$$

(ii) ITO|Cu



$$\Delta\phi_{\text{ITO|Cu}} + \Delta\phi_{\text{Cu|sol}} + \Delta\phi_{\text{sol|REF}} + \Delta\phi_{\text{rel}} = 0 \quad (6)$$

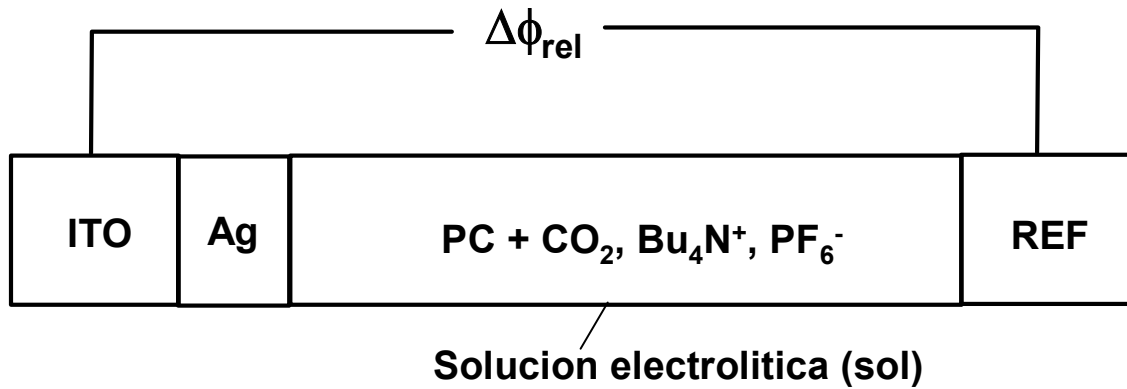
$$\Delta\phi_{\text{ITO|Cu}} + \Delta\phi_{\text{Cu|sol}} + \Delta\phi_{\text{eq}} = 0 \quad \text{donde} \quad \Delta\phi_{\text{eq}} \approx \Delta\phi_{\text{sol|REF}} + \Delta\phi_{\text{rel}} \quad (7)$$

$$\Delta\phi_{\text{ITO|Cu}} + \Delta\phi_{\text{eq}} = -\Delta\phi_{\text{Cu|sol}} \approx \Delta\phi_{\text{F,redox}} \quad (8)$$

$$\Phi^{\text{Cu}} - \Phi^{\text{ITO}} + \Delta\phi_{\text{eq}} \approx \Delta\phi_{\text{F,redox}} \quad \text{donde} \quad \Delta\phi_{\text{ITO|Cu}} \approx \Phi^{\text{Cu}} - \Phi^{\text{ITO}} \quad (9)$$

$$\Delta\phi_{\text{F,redox}} \text{ (eV)} \approx 4.52 - 4.78 - 5.74 \approx -6.00 \quad (10)$$

(iii) ITO|Ag|Cu



$$\Delta\phi_{\text{ITO|Ag}} + \Delta\phi_{\text{Ag|Cu}} + \Delta\phi_{\text{Ag•Cu|sol}} + \Delta\phi_{\text{sol|REF}} + \Delta\phi_{\text{rel}} = 0 \quad (11)$$

$$\Delta\phi_{\text{ITO|Ag}} + \Delta\phi_{\text{Ag|Cu}} + \Delta\phi_{\text{Ag•Cu|sol}} + \Delta\phi_{\text{eq}} = 0 \quad \Delta\phi_{\text{eq}} \approx \Delta\phi_{\text{sol|REF}} + \Delta\phi_{\text{rel}} \quad (12)$$

$$\Delta\phi_{\text{ITO|Ag}} + \Delta\phi_{\text{Ag|Cu}} + \Delta\phi_{\text{eq}} = -\Delta\phi_{\text{Ag•Cu|sol}} \approx \Delta\phi_{\text{F,redox}} \quad (13)$$

$$\Phi^{\text{Ag}} - \Phi^{\text{ITO}} + \Phi^{\text{Cu}} - \Phi^{\text{Ag}} + \Delta\phi_{\text{eq}} \approx \Delta\phi_{\text{F,redox}} \quad \text{donde} \quad \Delta\phi_{\text{ITO|Ag}} \approx \Phi^{\text{Ag}} - \Phi^{\text{ITO}} \quad (14)$$

$$\Delta\phi_{\text{Ag|Cu}} \approx \Phi^{\text{Cu}} - \Phi^{\text{Ag}} \quad (14)$$

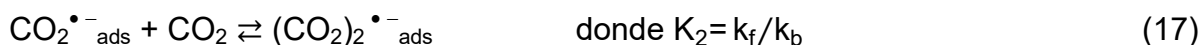
$$\Phi^{\text{Cu}} - \Phi^{\text{ITO}} + \Delta\phi_{\text{eq}} \approx \Delta\phi_{\text{F,redox}} \quad (15)$$

$$\Delta\phi_{\text{F,redox}} (\text{eV}) \approx 4.52 - 4.78 - 5.46 \approx -5.72 \quad (16)$$

Anexo 2. Deducion matemática de las ecuaciones 22, 23 y cálculo de sus parámetros fisicoquímicos.

Dedución de la ecuación 22.

Asumiendo en la reacción 17 (es decir, reacción 2 del mecanismo de reacción propuesto para la CO₂ER) que los recubrimientos efectivos ($\Gamma_{(CO_2)_2^{\bullet-}}$ y $\Gamma_{CO_2^{\bullet-}}$, respectivamente) de los radicales $(CO_2)_2^{\bullet-}$ y $CO_2^{\bullet-}$ adsorbidos, superan el recubrimiento efectivo de las moléculas de CO₂ adsorbidas en la superficie de electrodo, se puede escribir la ecuación 18 como una función de una pseudo constante de primer orden en el sentido directo de la reacción k_f ($\approx k'_f C_{CO_2}$) y una constante de primer orden en sentido inverso (k_b). Particularmente, $C_{CO_2}=0.14$ M y k'_f son la concentración molar de CO₂ en PC a 25°C en el bulbo de la disolución y la constante de segundo orden para la reacción directa, respectivamente.[37,100]. Además, los valores de la constante de equilibrio K_2 fueron compilados en las tablas adjuntas a la figura 39.



$$k_f \cdot \Gamma_{CO_2^{\bullet-}} = k_b \cdot \Gamma_{(CO_2)_2^{\bullet-}} \quad (18)$$

Así pues, la ecuación 18 puede es reescrita en la ecuación 19 como una función de $\Gamma_{m,(CO_2)_2^{\bullet-}}$ y $\Gamma_{m,CO_2^{\bullet-}}$ (es decir los recubrimientos superficiales de las monocapas de los radicales $(CO_2)_2^{\bullet-}$ y $CO_2^{\bullet-}$ respectivamente), y $\theta_{(CO_2)_2^{\bullet-}}$ (la fracción de la superficie de electrodo efectivamente recubierta por los radicales $(CO_2)_2^{\bullet-}$).

$$K_2 \cdot \Gamma_{m,CO_2^{\bullet-}} [\theta_{CO_2^{\bullet-}}] = \Gamma_{m,(CO_2)_2^{\bullet-}} [\theta_{(CO_2)_2^{\bullet-}}] \quad (19)$$

Finalmente, la ecuación 19 se puede expresar de acuerdo a la ecuación 20, asumiendo que se cumple el balance de masa $\theta_{CO_2^{\bullet-}} \approx 1 - \theta_{CO_2} - \theta_{(CO_2)_2^{\bullet-}}$ en la reacción 17 (donde θ_{CO_2} es la fracción de la superficie de electrodo efectivamente recubierta por las moléculas de CO₂).

$$\theta_{(CO_2)_2^{\bullet-}} \approx \frac{K_2 \Gamma_{m,CO_2^{\bullet-}}}{\Gamma_{m,(CO_2)_2^{\bullet-}} + K_2 \Gamma_{m,CO_2^{\bullet-}}} (1 - \theta_{CO_2}) \quad (20)$$

Deducción de la ecuación 23.

Asumiendo en la reacción 21 (donde M representa una superficie metálica como Ag, Cu o la unión Ag|Cu) que la constante de equilibrio (K_{CO_2}) asociada al fenómeno de adsorción \rightleftharpoons desorción de CO_2 puede ser escrita como función de la energía de activación (E_a) de este proceso para cada superficie de electrodo (es decir, $K_{CO_2} \approx e^{E_a/RT}$) [88], la ecuación 22 puede ser escrita en términos de θ_{CO_2} , así como de una pseudo constante de primer orden correspondiente a la adsorción de CO_2 (k_a), una constante de primer orden correspondiente a la desorción de CO_2 (k_d), y a la concentración de CO_2 en PC en el bulto de la disolución ($C_{CO_2}^* = \frac{0.14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$) a 25°C:



$$k_a C_{CO_2}^* (1 - \theta_{CO_2}) = k_d \theta_{CO_2} \quad (22)$$

La ecuación 23 fue obtenida para el cálculo de θ_{CO_2} como una función de los datos ajustados obtenidos para K_2 (Tabla A-1).

$$\theta_{CO_2} \approx \frac{K_{CO_2} C_{CO_2}^*}{1 + K_{CO_2} C_{CO_2}^*} \quad (23)$$

Particularmente el valor de $E_{a,Ag/Cu}$ para la unión bimetálica de Ag|Cu en el sistema ITO|Ag|Cu ($1.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) fue estimada a partir de la ecuación 24. En esta relación, los valores de $E_{a,Ag}$ ($1.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) [101] y $E_{a,Cu}$ ($1.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) [102] corresponden a las energías de activación de los procesos de adsorción \rightleftharpoons desorción de CO_2 (reacción 21) en superficies de Ag (sistema ITO|Ag) y Cu (sistema ITO|Cu) respectivamente. En este contexto, en la tabla 9 del presente documento, contiene los valores de las relaciones $A_{e,Ag}/A_{e,ITO}$ y $A_{e,Cu}/A_{e,ITO}$, que están asociados respectivamente a las áreas electroactivas de Ag y Cu en el sistema ITO|Ag|Cu.

$$E_{a,Ag/Cu} \approx E_{a,Ag} \left[\frac{A_{e,Ag}/A_{e,ITO}}{(A_{e,Ag}/A_{e,ITO}) + (A_{e,Cu}/A_{e,ITO})} \right] + E_{a,Cu} \left[\frac{A_{e,Cu}/A_{e,ITO}}{(A_{e,Ag}/A_{e,ITO}) + (A_{e,Cu}/A_{e,ITO})} \right] \quad (24)$$

Calculo de parámetros fisicoquímicos clave.

Finalmente, con datos encontrados en la literatura se obtuvieron valores aproximados de los siguientes parámetros: recubrimiento de una monocapa compacta

de los radicales $(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}$ adsorbidos en la superficie de los electrodos ($\Gamma_{m,(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}}$), grosor de esta monocapa ($\tau_{m,(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}}$), recubrimiento de una monocapa compacta de los radicales $\text{CO}_2^{\bullet-}$ adsorbidos en la superficie de los electrodos ($\Gamma_{m,\text{CO}_2^{\bullet-}}$), y la constante de equilibrio (K_{CO_2}) asociada al fenómeno de adsorción \rightleftharpoons desorción de CO_2 descrito en la reacción 21.

Los valores de $\Gamma_{m,(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}}$ y $\Gamma_{m,\text{CO}_2^{\bullet-}}$ fueron estimados a partir de los datos estructurales reportados respecto a la adsorción de los radicales $(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}$ y $\text{CO}_2^{\bullet-}$ sobre superficies metálicas [103,104], y los valores de radio covalente reportados para los átomos de oxígeno (73pm) y carbon (77pm) [105]. De acuerdo a la Figura Anexo-1A, las ecuaciones 25 y 26, (donde $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ molécula \cdot mol $^{-1}$ es el número de Avogadro) permiten el cálculo de valores aproximados de $\Gamma_{m,(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}}$ y $\Gamma_{m,\text{CO}_2^{\bullet-}}$ como función de las áreas especulares ocupadas por un solo radical $(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}$ ($a_{(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}}^* = 1.3 \times 10^{-15}$ cm 2 \cdot molecula $^{-1}$) o $\text{CO}_2^{\bullet-}$ ($a_{\text{CO}_2^{\bullet-}}^* = 5.7 \times 10^{-16}$ cm 2 \cdot molecula $^{-1}$) ambos confinados en los electrodos metálicos [106]. Es interesante resaltar que el valor del $a_{\text{CO}_2^{\bullet-}}^*$ corresponde al 35.6% del área especular ocupada por moléculas individuales de CO_2 ($a_{\text{CO}_2}^* = 1.6 \times 10^{-15}$ cm 2 \cdot molecula $^{-1}$) [98,107]. Además, la Figura Anexo 1-B, fue empleada para obtener el valor de 4.1×10^{-8} cm para $\tau_{m,(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}}$ en la ecuación. 27 [108].

$$\Gamma_{m,(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}} = \frac{1}{N_A \cdot a_{(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}}^*} \quad \text{donde } a_{(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}}^* \approx H(146\text{pm}) + L(154\text{pm}) \quad (25)$$

$$\Gamma_{m,\text{CO}_2^{\bullet-}} = \frac{1}{N_A \cdot a_{\text{CO}_2^{\bullet-}}^*} \quad \text{donde } a_{\text{CO}_2^{\bullet-}}^* \approx l(154\text{pm}) \quad (26)$$

$$\tau_{m,(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}} \approx (154+73)\text{pm} + 250\text{pm}(\sin 47^\circ) \quad (27)$$

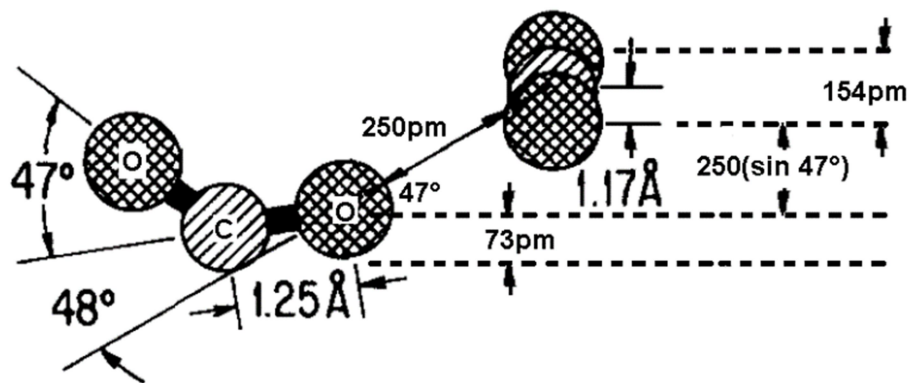
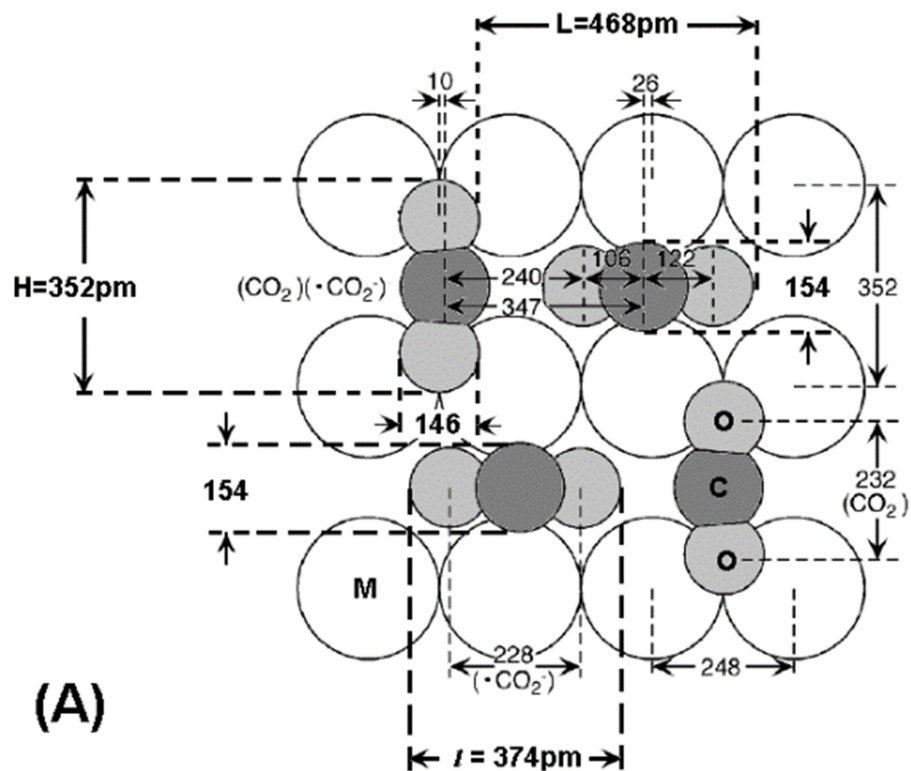


Figura-Anexo 1. (A) Vista espejular de especies individuales de CO_2 , $\text{CO}_2^{\bullet-}$, y $(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}$ confinadas en una superficie metálica M (basada en la Figura 1a de la referencia [103]). (B) Vista lateral de un radical $(\text{CO}_2)_2^{\bullet-}$ individual confinado en una superficie metálica (basada en la Fig. 8a reportada en la referencia [108]).

Así pues, con las ecuaciones aquí presentadas, se calcularon los diversos parámetros fisicoquímicos, tales como $\theta_{(\text{CO}_2)_2}$, θ_{CO_2} y la $C_{j,rds}$. Estos resultados se compilan en la Tabla A-1.

Tabla A-1. Compilación de los valores calculados para $C_{j,rds}$, $\theta_{(\text{CO}_2)_2}$ y θ_{CO_2} a 25°C

Cátodo de ITO con	$C_{j,rds}$ (mol·cm ⁻³)	$\theta_{(\text{CO}_2)_2}$	θ_{CO_2}
Ag	0.016	0.485	0.515
Cu	0.010	0.325	0.675
Ag/Cu	0.012	0.374	0.626

Bibliografía

- [1] Scopus - Document search, (n.d.). <http://www.scopus.com/> (accessed January 27, 2016).
- [2] P. Styring, K. Armstrong, Carbon Dioxide Utilisation Closing the Carbon Cycle, 1st ed., Elsevier, 2015.
- [3] B.P. Sullivan, Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide, 1993. doi:10.1016/B978-0-444-88316-2.50001-2.
- [4] O.J. Murphy, S. Srinivasan, B.E. Conway, eds., Electrochemistry in Transition, Springer US, Boston, MA, 1992. doi:10.1007/978-1-4615-9576-2.
- [5] M. Aresta, A. Dibenedetto, Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion, 1st ed., Springer, 2016.
- [6] Biogeochemical Cycles - Concepts of Biology - OpenStax CNX, (n.d.). <https://cnx.org/contents/s8Hh0oOc@9.10:1KV9fus6@4/Biogeochemical-Cycles> (accessed February 5, 2018).
- [7] Ipcc, Mitigation of climate change: Contribution of working group III to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- [8] N.E.S.R.L. US Department of Commerce, ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network, (n.d.). <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (accessed January 15, 2016).
- [9] S. Arrhenius, On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground, Philos. Mag. J. Sci. Ser. 5 (1896) 237–276. http://www.rsc.org/images/Arrhenius1896_tcm18-173546.pdf (accessed July 17, 2017).
- [10] J.O. Bockris, Would methanol formed from CO₂ from the atmosphere give the advantage of hydrogen at lesser cost?, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 5165–5172. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2010.03.060.
- [11] SEMARNAT, La ciencia del cambio climático, Inst. Nac. Ecol. Dir. Gen. Investig. Sobre La Contam. Urbana, Reg. Y Glob. (2007). <http://www.inecc.gob.mx/cpcc->

- ciencia (accessed January 15, 2016).
- [12] SEMARNAT, Inventario nacional de emisiones de gases de efecto invernadero 1990-2010, Mexico, 2013.
- [13] M. Aresta, ed., Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010. doi:10.1002/9783527629916.
- [14] M. Aresta, Carbon Dioxide Recovery and Utilization, 2003.
<http://www.springer.com/us/book/9781402014093> (accessed January 21, 2016).
- [15] H. Arakawa, M. Aresta, J.N. Armor, M. a Barteau, E.J. Beckman, Catalysis Research of Relevance to Carbon Management : Progress , Challenges , and Opportunities Catalysis Research of Relevance to Carbon Management : Progress , Challenges , and Opportunities, Chem. Rev. 101 (2001) 953.
doi:10.1021/cr000018s.
- [16] M. Bevilacqua, J. Filippi, H. a. Miller, F. Vizza, Recent Technological Progress in CO₂ Electroreduction to Fuels and Energy Carriers in Aqueous Environments, Energy Technol. 3 (2015) 197–210. doi:10.1002/ente.201402166.
- [17] E. Royer, Reduction of carbonic acid into formic acid, CR Acad Sci. (1870).
https://scholar.google.com/scholar_lookup?author=M. E.. Royer&journal=C. R. Hebd. S%25C3%25A9ances Acad. Sci.&volume=70&pages=731&publication_year=1870 (accessed September 13, 2017).
- [18] A. Coehn, S. Jahn, Ueber elektrolytische Reduction der Kohlensäure, Eur. J. Inorg. Chem. 37 (1904) 2836–2842. doi:10.1002/CBER.19040370358.
- [19] R. Ehrenfeld, Zur elektrolytischen Reduction der Kohlensäure, Eur. J. Inorg. Chem. 38 (1905) 4138–4143. doi:10.1002/CBER.19050380494.
- [20] F. Fischer, O. Prziza, Über die elektrolytische Reduktion von unter Druck gelöstem Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft. 47 (1914) 256–260. doi:10.1002/cber.19140470137.
- [21] M. Rabinowitsch, A. Maschowitz, Elektrochemische Gewinnung von Formiaten aus Kohlensäure, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie. 36 (1930)

846–850. doi:10.1002/BBPC.19300361004.

- [22] P. Van Rysselberghe, G.J. Alkire, POLAROGRAPHIC REDUCTION OF CARBON DIOXIDE, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1801–1801. doi:10.1021/ja01238a513.
- [23] P. VAN RYSSELBERGHE, Polarographic reduction of carbon dioxide; polymerization and adsorption at the dropping mercury cathode., *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 2047–9. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21001129> (accessed September 13, 2017).
- [24] P. VAN RYSSELBERGHE, G.J. ALKIRE, J.M. McGEE, Polarographic reduction of carbon dioxide; description and interpretation of the waves., *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 2050–5. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21001130> (accessed September 13, 2017).
- [25] P.G. Russell, N. Kovac, S. Srinivasan, M. Steinberg, The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, Formic Acid, and Formaldehyde, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1329. doi:10.1149/1.2133624.
- [26] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, PRODUCTION OF CO AND CH₄ IN ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO₂ AT METAL ELECTRODES IN AQUEOUS HYDROGENCARBONATE SOLUTION, *Chem. Lett.* 14 (1985) 1695–1698. doi:10.1246/cl.1985.1695.
- [27] R.L. Cook, Evidence for Formaldehyde, Formic Acid, and Acetaldehyde as Possible Intermediates during Electrochemical Carbon Dioxide Reduction at Copper, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1982. doi:10.1149/1.2097110.
- [28] R. Kortlever, J. Shen, K.J.P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4073–4082. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01559.
- [29] Y.H. Hu, ed., *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, American Chemical Society, Washington, DC, 2010. doi:10.1021/bk-2010-1056.
- [30] M. Azuma, Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO₃ Media, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1772. doi:10.1149/1.2086796.

- [31] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1833–1839. doi:10.1016/0013-4686(94)85172-7.
- [32] Y. Hori, A. Murata, S. Ito, Enhanced evolution of CO and suppressed formation of hydrocarbons in electroreduction of CO₂ at a copper electrode modified with cadmium., *Chem. Lett.* (1990) 1231–1234. doi:10.1246/cl.1990.1231.
- [33] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki, PRODUCTION OF METHANE AND ETHYLENE IN ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE AT COPPER ELECTRODE IN AQUEOUS HYDROGENCARBONATE SOLUTION, *Chem. Lett.* 15 (1986) 897–898. doi:10.1246/cl.1986.897.
- [34] H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Ito, Potential Dependencies of the Products on Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Copper Electrode, *Chem. Lett.* 18 (1989) 289–292. doi:10.1246/cl.1989.289.
- [35] W.H. Koppenol, J.D. Rush, Reduction potential of the carbon dioxide/carbon dioxide radical anion: a comparison with other C1 radicals, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4429–4430. doi:10.1021/j100300a045.
- [36] I. Janik, G.N.R. Tripathi, The nature of the CO₂⁻ radical anion in water, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 154307. doi:10.1063/1.4946868.
- [37] B. Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, F. Hahn, J.-M. Léger, K.B. Kokoh, FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 219–224. doi:10.1016/J.APCATB.2009.10.027.
- [38] B. Eneau-Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, J.-M. Léger, K.B. Kokoh, Electroreduction of carbon dioxide at a lead electrode in propylene carbonate: A spectroscopic study, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 65–71. doi:10.1016/J.APCATB.2010.05.003.
- [39] Y. Hori, Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes, in: *Mod. Asp. Electrochem.*, Springer New York, New York, NY, n.d.: pp. 89–189. doi:10.1007/978-0-387-49489-0_3.

- [40] K.P. Kuhl, T. Hatsukade, E.R. Cave, D.N. Abram, J. Kibsgaard, T.F. Jaramillo, Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 14107–14113. doi:10.1021/ja505791r.
- [41] F. Muttaqien, Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, Y. Shiozawa, K. Mukai, T. Koitaya, S. Yoshimoto, J. Yoshinobu, Y. Morikawa, CO₂ adsorption on the copper surfaces: van der Waals density functional and TPD studies, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 94702. doi:10.1063/1.4994149.
- [42] S. Ikeda, T. Takagi, K. Ito, Selective formation of formic acid, oxalic acid, and carbon monoxide by electrochemical reduction of carbon dioxide., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1987) 2517–2522. doi:10.1246/bcsj.60.2517.
- [43] Y. Hori, S. Suzuki, Electrolytic reduction of carbon dioxide at mercury electrode in aqueous solution., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 660–665. doi:10.1246/bcsj.55.660.
- [44] K. Ito, S. Ikeda, N. Yamauchi, T. Iida, T. Takagi, Electrochemical reduction products of carbon dioxide at some metallic electrodes in nonaqueous electrolytes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 3027–3028. doi:10.1246/bcsj.58.3027.
- [45] T.C. Berto, L. Zhang, R.J. Hamers, J.F. Berry, Electrolyte Dependence of CO₂ Electroreduction: Tetraalkylammonium Ions Are Not Electrocatalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 703–707. doi:10.1021/cs501641z.
- [46] M.L. Pegis, J.A.S. Roberts, D.J. Wasylenko, E.A. Mader, A.M. Appel, J.M. Mayer, Standard Reduction Potentials for Oxygen and Carbon Dioxide Couples in Acetonitrile and *N,N*-Dimethylformamide, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 11883–11888. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02136.
- [47] J. Shi, F. Shen, F. Shi, N. Song, Y.-J. Jia, Y.-Q. Hu, Q.-Y. Li, J. Liu, T.-Y. Chen, Y.-N. Dai, Electrochemical reduction of CO₂ into CO in tetrabutylammonium perchlorate/propylene carbonate: Water effects and mechanism, *Electrochim. Acta.* 240 (2017) 114–121. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2017.04.065.
- [48] J.D. Wadhawan, P.J. Welford, H.B. McPeak, C.E.W. Hahn, R.G. Compton, The

- simultaneous voltammetric determination and detection of oxygen and carbon dioxide: A study of the kinetics of the reaction between superoxide and carbon dioxide in non-aqueous media using membrane-free gold disc microelectrodes, *Sensors Actuators B Chem.* 88 (2003) 40–52. doi:10.1016/S0925-4005(02)00307-6.
- [49] M.B.E. and, J.C.S. Ochoa, Vapor Pressures of Acetonitrile Determined by Comparative Ebulliometry, (2004). doi:10.1021/JE034144F.
- [50] K. Ohta, M. Kawamoto, T. Mizuno, D. A.LOWY, Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at ambient temperature and pressure, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 717–724. doi:10.1023/A:1003298212137.
- [51] †,‡ Karamat Nasirzadeh, † and Roland Neueder, † Werner Kunz*, Vapor Pressures of Propylene Carbonate and N,N-Dimethylacetamide, (2004). doi:10.1021/JE049950G.
- [52] B.R. Eiggins, J. McNeill, Voltammetry of carbon dioxide: Part I. A general survey of voltammetry at different electrode materials in different solvents, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 148 (1983) 17–24. doi:10.1016/S0022-0728(83)80127-2.
- [53] C. Amatore, J.M. Saveant, Mechanism and kinetic characteristics of the electrochemical reduction of carbon dioxide in media of low proton availability, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5021–5023. doi:10.1021/ja00407a008.
- [54] C. Costentin, V. Hajj, M. Robert, J.-M. Savéant, C. Tard, Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2423–2436. doi:10.1039/C2CS35360A.
- [55] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2002. doi:10.1002/3527600655.
- [56] M.M. Halmann, *Chemical fixation of carbon dioxide : methods for recycling CO₂ into useful products*, CRC Press, 1993.
- [57] Y.E. Zevatskii, D. V. Samoilov, N.O. Mchedlov-Petrosyan, Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions, *Russ. J. Gen. Chem.* 79 (2009) 1859–1889.

doi:10.1134/S1070363209090138.

- [58] H.L. Yeager, J.D. Fedyk, R.J. Parker, Spectroscopic studies of ionic solvation in propylene carbonate, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2407–2410.
doi:10.1021/j100639a008.
- [59] Y. Tang, W. Cheng, Nanoparticle-modified electrode with size- and shape-dependent electrocatalytic activities., *Langmuir.* 29 (2013) 3125–32.
doi:10.1021/la304616k.
- [60] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO₂ on Cu Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6978–6986. doi:10.1021/ja500328k.
- [61] H. Mistry, R. Reske, Z. Zeng, Z.-J. Zhao, J. Greeley, P. Strasser, B.R. Cuenya, Exceptional Size-Dependent Activity Enhancement in the Electroreduction of CO₂ over Au Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16473–16476.
doi:10.1021/ja508879j.
- [62] D. Gao, H. Zhou, J. Wang, S. Miao, F. Yang, G. Wang, J. Wang, X. Bao, Size-dependent electrocatalytic reduction of CO₂ over Pd nanoparticles., *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4288–91. doi:10.1021/jacs.5b00046.
- [63] A. Salehi-Khojin, H.-R.M. Jhong, B.A. Rosen, W. Zhu, S. Ma, P.J.A. Kenis, R.I. Masel, Nanoparticle Silver Catalysts That Show Enhanced Activity for Carbon Dioxide Electrolysis, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 1627–1632.
doi:10.1021/jp310509z.
- [64] W. Zhou, T. Li, J. Wang, Y. Qu, K. Pan, Y. Xie, G. Tian, L. Wang, Z. Ren, B. Jiang, H. Fu, Composites of small Ag clusters confined in the channels of well-ordered mesoporous anatase TiO₂ and their excellent solar-light-driven photocatalytic performance, *Nano Res.* 7 (2014) 731–742. doi:10.1007/s12274-014-0434-y.
- [65] E. Liu, L. Kang, F. Wu, T. Sun, X. Hu, Y. Yang, H. Liu, J. Fan, Photocatalytic Reduction of CO₂ into Methanol over Ag/TiO₂ Nanocomposites Enhanced by Surface Plasmon Resonance, *Plasmonics.* 9 (2014) 61–70. doi:10.1007/s11468-013-9598-7.

- [66] S. Ma , Y. Lan , G.M.J. Perez, S. Moniri, P.J. a. Kenis , Silver Supported on Titania as an Active Catalyst for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction, *ChemSusChem*. 7 (2014) 866–874. doi:10.1002/cssc.201300934.
- [67] S.P. Lim, A. Pandikumar, N.M. Huang, H.N. Lim, Silver/titania nanocomposite-modified photoelectrodes for photoelectrocatalytic methanol oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 14720–14729. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.066.
- [68] G. Sandmann, H. Dietz, W. Plieth, Preparation of silver nanoparticles on ITO surfaces by a double-pulse method, *J. Electroanal. Chem.* 491 (2000) 78–86. doi:10.1016/S0022-0728(00)00301-6.
- [69] R.E. Dávila-Martínez, L.F. Cueto, E.M. Sánchez, Electrochemical deposition of silver nanoparticles on TiO₂/FTO thin films, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3427–3435. doi:10.1016/j.susc.2006.06.041.
- [70] Ortiz Euth, Electrodeposito de Ag nanometrica en electrodos de TiO₂ nanoparticulado mediante la técnica de doble pulso de potencial para la elaboración de celdas solares sensibilizadas con mesoporfirina, *CIDETEQ*, 2013.
- [71] J.-C. Bian, Z. Li, Z.-D. Chen, H.-Y. He, X.-W. Zhang, X. Li, G.-R. Han, Electrodeposition of silver nanoparticle arrays on ITO coated glass and their application as reproducible surface-enhanced Raman scattering substrate, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1831–1835. doi:10.1016/J.APSUSC.2011.10.055.
- [72] J. Ustarroz, U. Gupta, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, Electrodeposition of Ag nanoparticles onto carbon coated TEM grids: A direct approach to study early stages of nucleation, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1706–1709. doi:10.1016/J.ELECOM.2010.10.002.
- [73] B. Rezaei, S. Damiri, Electrodeposited silver nanodendrites electrode with strongly enhanced electrocatalytic activity., *Talanta*. 83 (2010) 197–204. doi:10.1016/j.talanta.2010.09.006.
- [74] Y.S. Ham, S. Choe, M.J. Kim, T. Lim, S.-K. Kim, J.J. Kim, Electrodeposited Ag catalysts for the electrochemical reduction of CO₂ to CO, *Appl. Catal. B Environ.* 208 (2017) 35–43. doi:10.1016/J.APCATB.2017.02.040.
- [75] D. Li, J. Liu, H. Wang, C.J. Barrow, W. Yang, Electrochemical synthesis of fractal

- bimetallic Cu/Ag nanodendrites for efficient surface enhanced Raman spectroscopy, *Chem. Commun.* 52 (2016) 10968–10971.
doi:10.1039/C6CC05215K.
- [76] J.A. Banda-Alemán, S. Sepúlveda, J. Manríquez, Electrocatalytic CO₂ Reduction on Nanosized Ag Dendrites Electrodeposited on Indium Doped SnO₂ Electrodes Immersed in Aprotic Medium, *Meet. Abstr. MA2016-01* (2016) 1922–1922.
<http://ma.ecsdl.org/content/MA2016-01/38/1922.abstract> (accessed April 9, 2018).
- [77] J.A. Banda-Aleman, Detección amperométrica altamente selectiva de ácido úrico en suero sanguíneo humano mediante electrodos de carbón vítreo modificados con nanopartículas de oro recubiertas con cisteamina y dendrímeros de poliamidoamina generación 4.5., CIDETEQ, 2015.
- [78] A. Scheludko, M. Todorova, No Title, *Bull. Acad. Bull. Sci. Phys.* 3 (1952).
- [79] S.G. Bratsch, Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 18 (1989) 1–21.
doi:10.1063/1.555839.
- [80] Kwok H. Ng, and H. Liu, R.M. Penner*, Subnanometer Silver Clusters Exhibiting Unexpected Electrochemical Metastability on Graphite, (2000).
doi:10.1021/LA9914716.
- [81] M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth, Double-pulse technique as an electrochemical tool for controlling the preparation of metallic nanoparticles, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 377–386. doi:10.1016/S0013-4686(02)00683-7.
- [82] W.P. Davey, Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals, *Phys. Rev.* 25 (1925) 753–761. doi:10.1103/PhysRev.25.753.
- [83] † Hiroko Yamada, *, ‡ Hiroshi Imahori, § Yoshinobu Nishimura, *, § Iwao Yamazaki, ||, ⊥ Tae Kyu Ahn, ⊥ Seong Keun Kim, *, || and Dongho Kim, † Shunichi Fukuzumi*, Photovoltaic Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrins and Porphyrin–Fullerene Dyads on ITO and Gold Surfaces, (2003).
doi:10.1021/JA034913F.
- [84] J.C. Kraut, W.B. Stern, The density of gold-silver-copper alloys and its calculation

- from the chemical composition, *Gold Bull.* 33 (2000) 52–55.
doi:10.1007/BF03216580.
- [85] F.A. (Frank A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Basic inorganic chemistry*, J. Wiley, 1995. <https://www.wiley.com/en-us/Basic+Inorganic+Chemistry%2C+3rd+Edition-p-9780471505327> (accessed April 11, 2018).
- [86] K. Ogura, M.D. Salazar-Villalpando, CO₂ electrochemical reduction via adsorbed halide anions, *JOM.* 63 (2011) 35–38. doi:10.1007/s11837-011-0009-2.
- [87] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, Wiley, 2001. <https://www.wiley.com/en-us/Electrochemical+Methods%3A+Fundamentals+and+Applications%2C+2nd+Edition-p-9780471043720> (accessed April 12, 2018).
- [88] J.O. (John O.. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry : a Molecular Level Approach*, Springer US, 1993.
- [89] J.O. (John O.. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry. Volume 2A, Fundamentals of electroics*, Kluwer Academic, 2002.
- [90] C.H. Bamford, R.G. Compton, *Electrode kinetics. Principles and methodology*, Elsevier, 1986.
- [91] H. Eyring, S. Glasstone, K.J. Laidler, Application of the Theory of Absolute Reaction Rates to Overvoltage, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1053–1065.
doi:10.1063/1.1750364.
- [92] G.A. Ozin, H. Huber, D. McIntosh, Metal atom chemistry and surface chemistry: (carbon dioxide)silver, Ag(CO₂). A localized bonding model for weakly chemisorbed carbon dioxide on bulk silver, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1472–1476.
doi:10.1021/ic50184a016.
- [93] F.M. Hawkrigde, *Fundamentals of electrochemical analysis (Galus, Zbigniew)*, J. Chem. Educ. 55 (1978) A248. doi:10.1021/ed055pA248.2.
- [94] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *The CRC handbook of solid state*

- electrochemistry, CRC Press, 1997. <https://www.crcpress.com/Handbook-of-Solid-State-Electrochemistry/Gellings-Bouwmeester/p/book/9780849389566> (accessed April 12, 2018).
- [95] B. Gale Group., D. Krsić, S. Filipović, Rudarsko-geolosko-naftni zbornik., Sveuciliste U Zagrebu, 1992.
https://hrcak.srce.hr/index.php?id_clanak_jezik=39012&show=clanak (accessed April 12, 2018).
- [96] Y. Uchida, M. Hidai, M. Takuma, Y. Ohki, K. Tatsumi, Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 89–99. doi:10.1039/B804323J.
- [97] X. Deng, A. Verdager, T. Herranz, C. Weis, H. Bluhm, M. Salmeron, Surface Chemistry of Cu in the Presence of CO₂ and H₂O, *Langmuir.* 24 (2008) 9474–9478. doi:10.1021/la8011052.
- [98] K. Chandrasekaran, L.O. Bockris, In-situ spectroscopic investigation of adsorbed intermediate radicals in electrochemical reactions: CO₂– on platinum, *Surf. Sci.* 185 (1987) 495–514. doi:10.1016/S0039-6028(87)80173-5.
- [99] J.O. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry : Electrochemical Processing*, Springer US, 1981.
- [100] a W.B. Aylmer-Kelly, a Bewick, P.R. Cantrill, a M. Tuxford, Studies of electrochemically generated reaction intermediates using modulated specular reflectance spectroscopy, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 56 (1973) 96–107. doi:10.1039/dc9735600096.
- [101] A. Montoya, B.S. Haynes, DFT Analysis of the Reaction Paths of Formaldehyde Decomposition on Silver, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 8125–8131. doi:10.1021/jp901134d.
- [102] G.-C. Wang, L. Jiang, Y. Morikawa, J. Nakamura, Z.-S. Cai, Y.-M. Pan, X.-Z. Zhao, Cluster and periodic DFT calculations of adsorption and activation of CO₂ on the Cu(hkl) surfaces, *Surf. Sci.* 570 (2004) 205–217. doi:10.1016/J.SUSC.2004.08.001.
- [103] D.A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochemists Enlisted in War on Global Warming: The*

- Carbon Dioxide Reduction Battle, *Electrochem. Soc. INTERFACE*. 10 (2001) 32.
https://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr01/if_spr01.htm (accessed July 16, 2018).
- [104] A.R. Rossi, K.D. Jordan, Comment on the structure and stability of $(\text{CO}_2)^{-2}$, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4422–4424. doi:10.1063/1.438018.
- [105] D. Cruz-Garriz, J.A. Chamizo, A. Garriz, *Estructura atómica: un enfoque químico*, Addison-Wesley Iberoamericana, 1991.
<https://books.google.com.mx/books?id=wmnDAAAACAAJ>.
- [106] P.F. Méndez, J.R. López, U. López-García, J. Manríquez, C. Frontana, F.J. Rodríguez, L.A. Godínez, Voltammetric and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Prussian Blue/Polyamidoamine Dendrimer Films on Optically Transparent Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) H85–H90. doi:10.1149/2.1041702jes.
- [107] T. Haas, J. Pritchard, Adsorption of carbon dioxide on polycrystalline copper, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1889. doi:10.1039/ft9908601889.
- [108] H.-J. Freund, M.W. Roberts, Surface chemistry of carbon dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 25 (1996) 225–273. doi:10.1016/S0167-5729(96)00007-6.