

Electro-reducción de CO₂ en catalizadores Cu-N-C. Detección de productos mediante electrodo rotatorio de disco anillo

M. Gutiérrez-Roa¹, S. Pérez-Rodríguez¹, C. Giménez-Rubio¹, D. Ríos-Ruiz², P. Arévalo-Cid², M.V. Martínez-Huerta², A. Zitolo³, M.J. Lázaro¹, D. Sebastián¹

¹ Instituto de Carboquímica (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), 28049 Madrid, Spain

³ Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190, France

mgutierrez@icb.csic.es

Palabras clave: catalizadores atómicamente dispersos; xerogeles de carbono; electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE); reacción de reducción de CO₂.

Introducción

La reducción electroquímica de CO₂ (CO₂RR) destaca como una solución prometedora para la mitigación del cambio climático. Sin embargo, esta reacción presenta desafíos debido a la alta estabilidad de la molécula de CO₂ y la difícil selectividad hacia diferentes productos, así como la competencia con la reacción de evolución de hidrógeno, haciendo necesario el desarrollo de catalizadores activos y selectivos.

Actualmente, los catalizadores atómicamente dispersos se posicionan como una solución prometedora para modular la selectividad de esta reacción hacia CO. Entre ellos, los catalizadores M-N-C presentan sitios activos basados en átomos de un metal de transición coordinado con nitrógeno en una matriz carbonosa, lo que permite obtener catalizadores con alta porosidad, buena conductividad eléctrica y bajo coste.

En cuanto a la identificación de los productos, si bien técnicas exsitu (cromatografía, espectrometría de masas), son comúnmente utilizadas, estas presentan ciertas limitaciones en términos de desfase temporal y detección de productos en concentraciones muy bajas. Para abordar este inconveniente, el uso de un electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE) se propone como una alternativa rápida y factible para la identificación de los productos generados durante la CO₂RR. En este método, los catalizadores se depositan en el disco del electrodo, donde tiene lugar la CO₂RR, mientras que los productos generados son simultáneamente oxidados en el anillo.

Este trabajo presenta el estudio de catalizadores Cu-N-C basados en una matriz carbonosa de xerogel de carbono dopado con nitrógeno. Se analizó la influencia del precursor de cobre y de la concentración de metal durante la síntesis de los catalizadores en su comportamiento electroquímico para la CO₂RR mediante el uso de RRDE.

Experimental

Los catalizadores Cu-N-C se sintetizaron mediante la impregnación de un xerogel de carbono dopado con nitrógeno con un precursor de cobre (acetatos, nitratos o cloruros). Tras esta etapa, los catalizadores fueron tratados térmicamente en atmósfera inerte, seguido de un lavado ácido y un segundo tratamiento térmico.

Los catalizadores fueron analizados fisicoquímicamente mediante análisis elemental, fisisorción de N₂, ICP-OES, XRD, XPS, TEM-STEM y espectroscopía de absorción de rayos X (XAS). La actividad y selectividad electroquímica de los catalizadores para la CO₂RR se evaluó en una celda de tres electrodos utilizando un electrolito de KHCO₃ 0,1 M saturado de CO₂. Con el fin de simular el comportamiento del anillo de Pt en presencia de CO y H₂, se evaluó por voltametría cíclica la oxidación de mezclas CO/H₂ con composiciones controladas. A través de los valores de potencial y corriente de los dos picos de oxidación detectados, se obtuvo una malla de calibración de CO/H₂ (Figura 1). Además, los productos gaseosos y líquidos derivados de la electrólisis de CO₂ se caracterizaron también mediante cromatografía en una celda electroquímica tipo H.

Resultado y discusión

Los resultados de ICP y XRD mostraron la efectividad del tratamiento de lavado ácido para eliminar las partículas metálicas de cobre en los catalizadores. Además, los resultados de XPS reflejaron la presencia de grupos funcionales de nitrógeno y sitios Cu-NX enlazados a la estructura amorfa del xerogel de carbono. Mediante análisis XAS se confirmó la presencia de especies Cu-N₄.

La actividad de los catalizadores para la CO₂RR se evaluó en el RRDE a 1600 rpm manteniendo distintos potenciales constantes en el disco y la realización simultánea de voltametrías cíclicas en el anillo para la oxidación de las especies producidas (Figura 1-a). Mediante un análisis comparativo con la calibración de mezclas CO/H₂, se observó que todos los catalizadores muestran un aumento gradual de la producción de CO conforme el potencial del disco es más negativo, junto con una producción minoritaria de H₂. A partir del potencial -0,9 V vs RHE, la tendencia se modifica y la producción de CO disminuye mientras aumenta la producción de hidrógeno. La figura 1 muestra un ejemplo para un catalizador seleccionado. Estos resultados

fueron corroborados mediante cromatografía, confirmando que la relación molar CO/H₂ depende del potencial aplicado. Entre todos los catalizadores sintetizados, los obtenidos a partir de acetato y con concentraciones de metal de 0,5% y 1% presentaron la mayor tasa de producción de CO.

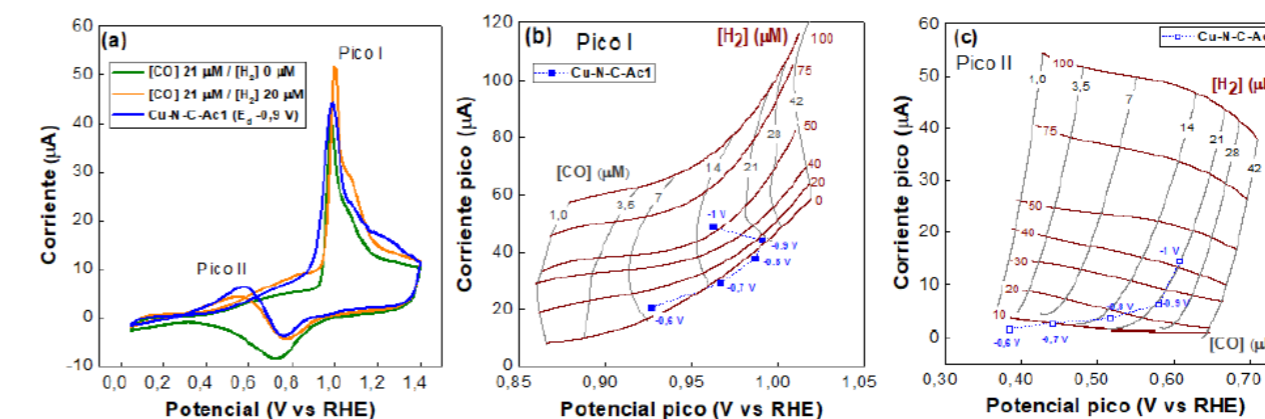


Figura 1. a) Voltametrías cíclicas del anillo en calibración (verde y naranja) y para un catalizador (azul). b y c) Mallas de calibración de los picos de oxidación I-II para concentraciones conocidas de CO/H₂. En azul, corriente y potencial de pico a los potenciales especificados en el disco.

Conclusiones

Este trabajo estudia el comportamiento para la CO₂RR de catalizadores basados en átomos de cobre enlazados en un xerogel de carbono dopado con nitrógeno. Los catalizadores mostraron una buena actividad y selectividad para la producción de CO. El comportamiento electroquímico de los catalizadores fue analizado mediante RRDE, demostrando la validez de este método en la detección de productos procedentes de la CO₂RR.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) la financiación recibida con el proyecto de referencia PID2020-115848RB-C21 y al Gobierno de Aragón la financiación al grupo T06-20R y al proyecto LMP253_21. S. Pérez-Rodríguez agradece también al MCIN/AEI por la concesión de su contrato Juan de la Cierva-Incorporación (IJC2019-041874-I).