

Materiales de carbono co-dopados con nitrógeno y cobre para la conversión electroquímica de CO₂

A. C. Giménez-Rubio*, S. Pérez-Rodríguez, I. Vela, M. Gutiérrez-Roa, M. J. Lázaro

Instituto de Carboquímica.

agimenez@icb.csic.es

Palabras clave: electrocatálisis, valorización de CO₂, electrodo de disco anillo rotatorio, materiales de carbono.

Introducción

El creciente aumento de las emisiones de CO₂ y sus consecuencias ha desembocado en el desarrollo de nuevas tecnologías para paliar esta situación. Una de ellas es la electroreducción de CO₂ (CO₂RR), basada en la valorización del CO₂ en combustibles y productos químicos de interés para la industria. Su conversión contribuye a la descarbonización del sistema energético al conseguir darle una utilidad al exceso de CO₂ mientras facilita el almacenamiento de energía procedente de fuentes renovables.

Para llevar a cabo la CO₂RR es necesario salvar una serie de barreras tanto cinéticas como termodinámicas. El CO₂ es una molécula muy estable que puede reducirse a varios compuestos. A ello hay que añadirle la existencia de una reacción competitiva, la evolución de hidrógeno. Por ende, el diseño de un catalizador activo y selectivo hacia la CO₂RR puede resultar un desafío. Los catalizadores basados en cobre presentan un gran potencial ya que este metal exhibe una actividad única para la formación de hidrocarburos y alcoholes [1]. En los últimos años se han desarrollado nuevas formulaciones catalíticas basadas en dispersar átomos metálicos no nobles en una matriz de carbono dopada con N formando centros activos M-Nx. Mediante esta configuración se logra una elevada afinidad para la reducción de CO₂ a bajos sobrepotenciales [2].

En el presente trabajo se ha desarrollado un conjunto de catalizadores Cu-N-C basados en materiales de carbono obtenidos a partir de diferentes precursores biomásicos codopados con nitrógeno y cobre. El comportamiento electrocatalítico para la CO₂RR se ha evaluado empleando un electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE), una técnica poco explorada para esta reacción.

Experimental

Los catalizadores se prepararon mediante el co-dopado con N y Cu de una serie de matrices carbonosas obtenidas por pirólisis a partir de biomasa. Se probaron diferentes rutas de síntesis variando las condiciones experimentales de carbonización y dopado. Asimismo, cierta cantidad de las muestras dopadas se sometió a un lavado ácido y un tratamiento térmico adicional, con el fin de eliminar las posibles nanopartículas depositadas en la superficie del catalizador.

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se estudiaron empleando distintas técnicas analíticas para conocer la composición (análisis elemental, ICP, XPS), propiedades texturales (fisisorción de N₂) y estructura (XRD, TEM). El comportamiento catalítico de los materiales se investigó empleando una celda convencional con tres electrodos sumergidos en una disolución de KHCO₃ 0,1 M. Los experimentos se efectuaron a temperatura ambiente utilizando un RRDE como electrodo de trabajo, que consiste de un disco de carbón vítreo en el que se deposita una capa fina de tinta catalítica y un anillo de platino. Esta configuración posibilita el desarrollo simultáneo de la CO₂RR en el disco y la oxidación de los productos en el anillo.

Resultados y discusión

Los difractogramas obtenidos por XRD evidencian la presencia de nanopartículas de Cu (y de sus óxidos) para los catalizadores que no se han sometido a la etapa de lavado ácido (Figura 1a). Tras este tratamiento se comprueba que estas desaparecen. Mediante ICP se demostró que la carga de cobre es similar para todas las muestras lavadas, mientras que los análisis de XPS mostraron la formación de enlaces N-Cu, así como la presencia de otros grupos de N que pueden ser activos para la CO₂RR como piridínicos o pirrólicos.

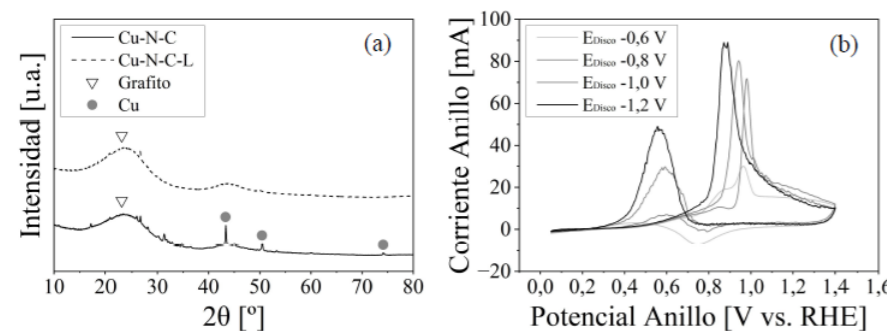


Figura 1. (a) Difractogramas XRD para un material seleccionado antes y después del lavado ácido (L). (b) Voltametrías cíclicas del mismo catalizador realizadas en el anillo a distintos potenciales fijos en el disco en KHCO₃ 0,1 M saturado con CO₂.

La actividad electrocatalítica para la CO₂RR se analizó mediante RRDE a 1600 rpm aplicando un potencial constante en el disco y, simultáneamente, barriendo en el anillo el potencial con el fin de oxidar las especies producidas. La Figura 1b muestra un ejemplo para un material seleccionado a diferentes potenciales en el disco, donde se aprecia la oxidación de CO (y mezclas CO/H₂) de acuerdo a estudios previos de calibración. Los resultados electroquímicos también evidenciaron la influencia del precursor biomásico y del método de síntesis sobre el comportamiento catalítico y la selectividad de la reacción.

Conclusiones

En este trabajo se han desarrollado diferentes rutas de síntesis de catalizadores para la CO₂RR basados en materiales de carbono derivados de biomasa co-dopados con N y Cu. Los resultados mediante RRDE demostraron la eficiencia de los catalizadores para la producción de CO, así como la influencia de los parámetros de síntesis y del precursor biomásico en la actividad de la reacción y la distribución de productos.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Gobierno de Aragón por la financiación recibida con el proyecto de investigación LMP253_21 y con Grupo de Conversión de Combustibles (T06-20R). A.C. Giménez-Rubio desea agradecer al CSIC la concesión de su beca JAE Intro ICU 2021-ICB-04. S. Pérez agradece también al MCIN/AEI /10.13039/501100011033 la concesión de su contrato Juan de la Cierva-Incorporación IJC2019-041874-I.

Referencias

- [1] S. Nitopi, E. Bertheussen, S. Scott, X. Liu, A. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. Nørskov, T. Jaramillo, I. Chorkendorff, Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte, *Chemical Reviews*. 119 (2019) 7610- 7672.
- [2] A. S. Varela, W. Ju, A. Bagger, P. Franco, J. Rossmeis, P. Strasser, Electrochemical Reduction of CO₂ on Metal-Nitrogen-Doped Carbon Catalysts, *ACS Catalysis*. 9 (2019) 7270 - 7284.