



FACULTAD DE QUÍMICA  
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**“REACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE  
COBRE: NANOHILOS VS NANOCUBOS PARA LA REDUCCIÓN DE  
DIÓXIDO DE CARBONO”**

**CARMEN ANDREA CASTRO CASTILLO**

Tesis para optar al Grado  
Académico de Doctor en Química

Director de Tesis : **Dr. Mauricio Isaacs Casanova**

Santiago de Chile, agosto 2020

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO**

**“REACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE COBRE:  
NANOHILOS VS  
NANOCUBOS PARA LA REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO”**

Tesis presentada por:

**CARMEN ANDREA CASTRO CASTILLO**

Para optar al grado académico de Doctor en  
Química

APROBADA POR:

Dra. MARÍA JESÚS AGUIRRE  
Prof. Examinador

---

Dr. FRANCISCO ARMIJO  
Prof. Examinador

---

Dr. RODRIGO DEL RIO  
Prof. Examinador

---

Dr. PAUL JARA  
Prof. Examinador

---

Dr. MAURICIO ISAACS  
Prof. Director de Tesis

---

AGOSTO 2020

## Índice General

Lista de abreviaciones .....	6
Índice de figuras .....	7
Resumen .....	13
Abstract .....	15
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>17</b>
<b>1.1 Calentamiento Global.....</b>	<b>17</b>
<b>1.2 Antecedentes teóricos .....</b>	<b>19</b>
<b>1.3 Índices de Miller .....</b>	<b>20</b>
<b>1.4 Reducción de dióxido de carbono sobre cobre nanoestructurado .....</b>	<b>22</b>
<b>1.5 Antecedentes específicos .....</b>	<b>25</b>
a) Electrocatalisis .....	25
b) Técnicas electroquímicas .....	26
- Voltametría cíclica .....	27
- Voltametría lineal de barrido (o curvas de pseudo polarización) .....	28
- Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) .....	29
<b>II. HIPÓTESIS .....</b>	<b>31</b>
<b>III. OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
<b>IV. CONDICIONES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Reactivos .....</b>	<b>33</b>

4.2 Equipos.....	34
4.3 Celdas electroquímicas y electrodos .....	34
4.4 Métodos .....	35
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>41</b>
<b>5.1 Electrodo de placa de cobre DHP .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1.1 Análisis por fluorescencia de rayos X (FRX), caracterización morfológica y difracción de rayos X (XRD) para los electrodos de cobre DHP. ....</b>	<b>41</b>
<b>5.1.2 Caracterización electroquímica de electrodos de Cu DHP (99,950%)... 45</b>	
5.1.2.1 Orientación cristalográfica a través de voltametría cíclica .....	45
5.1.2.2 Cálculo de áreas electroactiva de los electrodos de Cobre .....	46
5.1.2.3 Caracterización electroquímica en electrolito soporte del electrodo de cobre DHP. ....	48
5.1.2.4 Análisis FIA-DEMS: detección <i>in situ</i> en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> sobre electrodos DHP de cobre.....	51
5.1.2.5 Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) cromatografía gaseosa (GC). ....	54
<b>5.1.3 Caracterización morfológica y XRD de Electrodo de cobre DHP modificados con nanocubos (CuCubes) .....</b>	<b>58</b>
5.1.3.1 Caracterización electroquímica de electrodos de cobre DHP modificados con nanocubos (CuCubes). ....	62
5.1.3.2 Análisis FIA-DEMS: detección <i>in situ</i> en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> sobre electrodos DHP modificados con estructuras cúbicas. ....	65
5.1.3.3 Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y	

Cromatografía de Gases (GC). .....	67
<b>5.1.4 Caracterización morfológica y XRD de Electroodos de cobre DHP modificados con nanohilos (CuNws).....</b>	<b>72</b>
<b>5.1.4.1</b> Caracterización electroquímica de electodos de cobre DHP modificados con nanohilos (CuNws). .....	74
<b>5.1.4.2</b> Análisis FIA-DEMS: detección <i>in situ</i> en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> sobre electodos DHP modificado con hilos. ....	77
<b>5.1.4.3</b> Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC). .....	79
<b>5.2 Electroodos de cobre de alta pureza (99,998%) .....</b>	<b>83</b>
<b>5.2.1 Caracterización morfológica y difracción de rayos X (XRD) para los electodos de cobre de alta pureza. ....</b>	<b>83</b>
<b>5.2.2 Caracterización electroquímica de electodos de cobre de alta pureza. ....</b>	<b>85</b>
5.2.2.1 Orientación cristalográfica a través de voltametría cíclica .....	85
5.2.2.2 Caracterización electroquímica en electrolito soporte del electodo de cobre de alta pureza. ....	86
5.2.2.3 Análisis FIA-DEMS: detección <i>in situ</i> en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> sobre electodos de Cu de alta pureza. ....	90
5.2.2.4 Análisis productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC). ....	92
<b>5.2.3 Caracterización morfológica y XRD de Electroodos de cobre de alta pureza modificados con nanocubos (CuCubes).....</b>	<b>96</b>
5.2.3.1 Caracterización electroquímica de electodos de cobre de alta pureza modificados con nanocubos (CuCubes). ....	98

5.2.3.2	Análisis FIA-DEMS: detección <i>in situ</i> en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> sobre electrodos de alta pureza modificados con estructuras cúbicas. ....	101
5.2.3.3	Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC). ....	103
<b>5.2.4</b>	<b>Caracterización morfológica y XRD de electrodos de cobre de alta pureza modificados con nanohilos (CuNws) .....</b>	<b>108</b>
5.2.4.1	Caracterización electroquímica de electrodos de cobre de alta pureza modificados con nanohilos (CuNws). ....	111
5.2.4.2	Análisis FIA-DEMS: detección <i>in situ</i> en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> sobre electrodos de alta pureza modificado con hilos. ....	114
5.2.4.3	Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC). ....	116
<b>5.3</b>	<b>Mecanismos de reacción de los productos más comunes de RRCO<sub>2</sub> .....</b>	<b>120</b>
5.3.1	Pendientes de Tafel .....	120
5.3.2	Reducción de CO <sub>2</sub> a productos C1 .....	122
5.3.3	Reducción de CO <sub>2</sub> a productos C2 .....	125
<b>5.4</b>	<b>Discusión General .....</b>	<b>128</b>
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>134</b>
<b>VII.</b>	<b>ANEXO.....</b>	<b>137</b>
<b>VIII.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>146</b>

## Lista de abreviaciones

<b>RRCO<sub>2</sub>:</b>	Reacción de reducción de dióxido de carbono
<b>CuCubes:</b>	Electrodos modificados con cubos de cobre
<b>CuNws:</b>	Electrodos modificados con hilos de cobre
<b>VC:</b>	Voltametría cíclica
<b>LSV:</b>	Voltametría lineal de barrido o curva de pseudo polarización
<b>FIA:</b>	Análisis de inyección por flujo
<b>DEMS:</b>	Espectrometría de masas diferencial electroquímica
<b>OCP:</b>	Potencial a circuito abierto
<b>AFM:</b>	Atomic force microscopy, Microscopía de fuerza atómica
<b>SEM:</b>	Scanning Electron Microscope, Microscopía electrónica
<b>Ag/AgCl:</b>	Electrodo de referencia plata/cloruro de plata
<b>FID:</b>	<i>Flame ionization detector</i> , detector de ionización de llama
<b>TCD:</b>	Thermal conductivity detector, detector de conductividad térmica
<b>H<sup>1</sup>RMN:</b>	Resonancia Magnética Nuclear de protones
<b>GC:</b>	Cromatografía de Gases
<b>SEM:</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , Microscopía Electrónica de Barrido
<b>XRD:</b>	<i>X-ray diffraction</i> , difracción de rayos X
<b>C1:</b>	Compuestos con un carbono en su estructura
<b>C2:</b>	Compuestos con dos carbonos en su estructura
<b>C2+:</b>	Compuestos con más de dos carbonos en su estructura

## Índice de figuras

Figura 1: Representación de los planos de Miller en una celda cúbica.....	21
Figura 2: (A) Representación del arreglo hexagonal presente en el plano cristalográfico (111), (B) Imagen de STM de una superficie de cobre con orientación (111). [33].....	22
Figura 3: El cobre es un catalizador único ya que produce hidrocarburos, principalmente metano, etileno y etanol, con eficiencias aceptables.....	23
Figura 4: a): Variación del potencial aplicado en el tiempo, b) respuesta voltamétrica típica para un proceso de oxidación-reducción.....	28
Figura 5: Tomado de referencia el esquema de una pseudo curvas de pseudo polarización para dos tipos de superficies electródicas donde (a) tiene mayor actividad electrocatalítica que (b). ....	29
Figura 6: Representación esquemática de la celda de análisis de inyección de flujo junto con DEMS (FIA-DEMS). 1: electrolito; 2: bomba; 3: válvula de inyección; 4: celda de flujo electroquímico; 5: potenciostato/galvonostato; que indica el área geométrica de: A) la nueva configuración FIA-DEMS ( $G_{FIA-DEMS}$ ) y B) SPE ( $G_{SPE}$ )[51]. ....	40
Figura 7: XRD de electrodos de Cu DHP: A) Cu pulido y B) Cu electropulido. ...	43
Figura 8: SEM de electrodos de Cu DHP: A) Cu pulido, B) Cu electropulido. ....	44
Figura 9: Voltametría Cíclica (VC) de electrodos de Cu DHP A) pulido y B) electropulido en NaOH 0,1 M pH 13; velocidad de barrido $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar. ....	46
Figura 10: Voltametría cíclica (A) de una típica cobre DHP pulido (línea negra) y electropulido (línea roja), (B) relación lineal del área y máximo de corriente de pico (III). [49].....	46
Figura 11: Voltametría Cíclica de electrodos de Cu DHP; A) pulido y B) electropulido en $\text{KHCO}_3$ 0,1M pH 6,8; velocidad de barrido $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar.....	49
Figura 12: Curvas de pseudo Polarización de electrodos de Cu DHP: A) pulido y B) electropulido en $\text{KHCO}_3$ 0,1M pH 6,8; velocidad de barrido $5 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar y $\text{CO}_2$ .....	50

Figura 13: Detección in situ por FIA-DEMS de electrodos de cobre DHP. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) Cu pulido; B) Cu electropulido. ....	53
Figura 14: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de CO <sub>2</sub> para Cu DHP; A) Pulido y B) Electropulido.....	54
Figura 15 : Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO <sub>2</sub> en cobre DHP sin modificar a -1,9 V vs. Ag / AgCl en KHCO <sub>3</sub> 0,1 M en una solución saturada de CO <sub>2</sub> . ....	58
Figura 16 : Imagen SEM de electrodos de cobre DHP; A) Cucube 400 nm; B) CuCube 100 mn; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm; visto a 500 nm, 200 nm y 100 nm. ....	60
Figura 17 : XRD de electrodo de cobre DHP; A) Cucube 400 nm; B) CuCube 100 mn; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm. ....	61
Figura 18 : Voltamogramas cíclicos de electrodo de cobre DHP; A) Cucube 400 nm; B) CuCube 100 mn; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm; Electrolito de KHCO <sub>3</sub> solución saturada Ar 0,1 M, velocidad de barrido = 0,05 Vs <sup>-1</sup> . ....	63
Figura 19: Curva de pseudo polarización (PC) Electrodo de cobre DHP; A) CuCube 400 nm; B) CuCube 100 nm; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm; Electrolito: 0,1 M KHCO <sub>3</sub> ; Velocidad de barrido = 0,005 Vs <sup>-1</sup> (PC); Solución saturada de CO <sub>2</sub> ; Sin velocidad de rotación. ....	64
Figura 20 : Detección in situ por FIA-DEMS de electrodos de cobre DHP. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) CuCube 400nm; B) CuCube 100nm; C) CuCube 30nm; D) CuCube 15nm. ....	66
Figura 21: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de CO <sub>2</sub> para electrodos de Cu DHP; A) Cucube 400 nm; B) CuCube 100 nm; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm. ....	67
Figura 22: Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO <sub>2</sub> sobre cobre de DHP modificado con estructuras cúbicas de diferentes tamaños a -1,9 V vs. Ag / AgCl en KHCO <sub>3</sub> 0.1 M en una solución saturada de CO <sub>2</sub> . ....	71

Figura 23: Imágenes de SEM de los electrodos de Cu DHP; CuNwa vistos a 1µm; B) CuNwb vistos a 2µm. ....	73
Figura 24: Difractogramas XRD electrodos de Cu DHP; a) CuNw a y B) CuNw b respectivamente. ....	73
Figura 25: Voltametría Cíclica de los electrodos de Cu DHP: A) CuNw a; B) CuNw b; en KHCO <sub>3</sub> 0,1M pH 6,8; velocidad de barrido 50 mVs <sup>-1</sup> , purgado con Ar.75	75
Figura 26: Curvas de pseudo polarización de electrodos de Cu DHP: A) CuNw a; B) CuNw b; en KHCO <sub>3</sub> 0,1M pH 6,8; velocidad de barrido 5 mVs <sup>-1</sup> , purgado con Ar y CO <sub>2</sub> . ....	76
Figura 27: Detección <i>in situ</i> por FIA-DEMS de electrodos de cobre DHP. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) CuNwa; B) CuNwb.78	78
Figura 28: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de CO <sub>2</sub> para electrodos de Cu DHP; A) CuNw a; B) CuNw b.....	79
Figura 29: Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO <sub>2</sub> sobre cobre de DHP modificado con estructuras en forma de hilo en diferentes posiciones a -1,9 V vs. Ag/AgCl en KHCO <sub>3</sub> 0.1 M en una solución saturada con CO <sub>2</sub> . ....	82
Figura 30: Imágenes SEM de electrodos de Cu de alta pureza; A) Pulido, B) Electropulido.....	84
Figura 31: Difractogramas XRD electrodos de Cu de alta pureza; a) Pulido; B) Electropulido respectivamente.....	85
Figura 32: Voltametría Cíclica (VC) de electrodos de Cu de alta pureza: A) pulido; B) electropulido en NaOH 0,1M pH 13; velocidad de barrido 50 mVs <sup>-1</sup> , purgado con N <sub>2</sub> .....	86
Figura 33: Voltametría Cíclica de electrodos de Cu de alta pureza; A) pulido y B) electropulido en KHCO <sub>3</sub> 0,1M pH 6,8; velocidad de barrido 50 mVs <sup>-1</sup> , purgado con Ar. ....	87
Figura 34: Curvas de pseudo Polarización de electrodos de Cu de alta pureza A) pulido y B) electropulido en KHCO <sub>3</sub> 0,1M pH 6,8; velocidad de barrido 5 mVs <sup>-1</sup> , purgado con Ar y CO <sub>2</sub> .....	89
Figura 35: Detección <i>in situ</i> por FIA-DEMS de electrodos de cobre de alta pureza.	

Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) Pulido; B) electropulido. ....	91
Figura 36: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de CO <sub>2</sub> para electrodos de Cu de alta pureza; A) Pulido; B) Electropulido.....	92
Figura 37: Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO <sub>2</sub> sobre cobre de alta pureza a -1,9 V vs. Ag/AgCl en KHCO <sub>3</sub> 0.1 M en una solución saturada con CO <sub>2</sub> . ....	95
Figura 38: Imagen SEM de electrodos de cobre de alta pureza; A) CuCube 300 nm; B) CuCube 200 mn; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm; visto a 500 nm	96
Figura 39: XRD de electrodo de cobre de alta pureza; A) Cucube 300 nm; B) CuCube 200 mn; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm. ....	97
Figura 40: Voltamogramas cíclicos de electrodo de cobre de alta pureza; A) Cucube 300 nm; B) CuCube 200 mn; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm; Electrolito de KHCO <sub>3</sub> solución saturada Ar 0,1 M, velocidad de barrido = 0,05 Vs <sup>-1</sup> . ....	99
Figura 41: Curva de pseudo polarización (PC) Electrodo de cobre de alta pureza; A) CuCube 300 nm; B) CuCube 200 nm; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm; Electrolito: 0,1 M KHCO <sub>3</sub> ; Velocidad de barrido = 0.005 Vs <sup>-1</sup> (PC); Solución saturada de CO <sub>2</sub> ; Sin velocidad de rotación. ....	100
Figura 42: Detección in situ por FIA-DEMS de electrodos de cobre de alta pureza. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) CuCube 300nm; B) CuCube 200nm; C) CuCube 50nm; D) CuCube 30nm.....	102
Figura 43: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de CO <sub>2</sub> para electrodos de Cu de alta pureza; A) Cucube 300 nm; B) CuCube 200 nm; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm. ....	103
Figura 44: Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO <sub>2</sub> sobre cobre de alta pureza modificado con estructuras cúbicas de diferentes tamaños a -1,9 V vs. Ag / AgCl en KHCO <sub>3</sub> 0,1 M en una solución saturada con CO <sub>2</sub> . ....	107
Figura 45: Imagen SEM y AFM de electrodos de cobre de alta pureza; A) CuNw a; B) CuNw b .....	109

Figura 46: XRD de electrodo de cobre de alta pureza; A) CuNw a; B) CuNw b.	110
Figura 47: Voltametría Cíclica de los electrodos de Cu de alta pureza: A) CuNw a; B) CuNw b; en $\text{KHCO}_3$ 0,1M pH 6,8; velocidad de barrido $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar.	111
Figura 48: Curvas de pseudo polarización de electrodos de Cu de alta pureza; A) CuNw a; B) CuNw b; en $\text{KHCO}_3$ 0,1M pH 6,8; velocidad de barrido $5 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar y $\text{CO}_2$ .	113
Figura 49: Detección in situ por FIA-DEMS de electrodos de cobre de alta pureza. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) CuNwa; B) CuNwb.	115
Figura 50: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de $\text{CO}_2$ para electrodos de Cu de alta pureza; A) CuNw a; B) CuNw b.	116
Figura 51 :Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ , formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de $\text{CO}_2$ sobre cobre de alta pureza modificado con estructuras en forma de hilo en diferentes posiciones a $-1,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ en $\text{KHCO}_3$ 0.1 M en una solución saturada con $\text{CO}_2$ .	119
Figura 52: Pendientes de Tafel para ambos electrodos de cobre con y sin modificar	121
Figura 53: Reduccion de $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_4$ sobre cobre.	123
Figura 54: Reduccion de $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_3\text{OH}$ sobre cobre.	124
Figura 55: Reduccion de $\text{CO}_2$ a $\text{HCOO}^-$ sobre cobre.	124
Figura 56: Reduccion de $\text{CO}_2$ a $\text{C}_2\text{H}_4$ sobre cobre.	126
Figura 57: Reducción de $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ sobre cobre.	127
Figura 58 : Eficiencia Faradaica vs densidad de corriente y onset potential para la reducción de $\text{CO}_2$ sobre cobre: Metano; A) Cu alta pureza, B) Cu DHP.	129
Figura 59: Eficiencia Faradaica vs densidad de corriente y onset potential para la reducción de $\text{CO}_2$ sobre cobre: Etileno; A) Cu alta pureza, B) Cu DHP.	130
Figura 60: Eficiencia Faradaica vs densidad de corriente y onset potential para la reducción de $\text{CO}_2$ sobre cobre: Formiato; A) Cu alta pureza, B) Cu DHP.	131
Figura 61: Eficiencia Faradaica vs densidad de corriente y onset potential para la reducción de $\text{CO}_2$ sobre cobre: Hidrogeno; A) Cu alta pureza, B) Cu DHP.	132

Figura 62: Celda electroquímica tipo H; donde a) Electrodo de trabajo; b) Electrodo de referencia y c) contra electrodo. ....	137
Figura 63: Patrón de planos cristalográficos de Cu metálico de XRD .....	137
Figura 64: Patrón de planos cristalográficos de Cu <sub>2</sub> O metálico de XRD .....	138
Figura 65: Curva de calibración Metanol por RMN .....	138
Figura 66: Curva de calibración Etanol por RMN .....	139
Figura 67: Curva de calibración Formiato por RMN .....	139
Figura 68: Curva de calibración Acetona por RMN .....	140
Figura 69: Curva de calibración Metano por GC .....	140
Figura 70: Curva de calibración Etileno por GC .....	141
Figura 71: Espectro de RMN de KHCO <sub>3</sub> sin purga de CO <sub>2</sub> .....	141
Figura 72: Cromatograma de electrodos sin modificar de una pureza de 99,950% .....	142
Figura 73: Cromatograma de electrodos de Cu modificados con cubos de una pureza de 99,950%.....	143
Figura 74: Cromatograma de electrodos de Cu modificados con hilos de una pureza de 99,950%.....	143
Figura 75 :Cromatograma de electrodos de Cu sin modificar de una pureza de 99,998%.....	144
Figura 76: Cromatograma de electrodos de Cu modificados con cubos de una pureza de 99,998%.....	144
Figura 77: Cromatograma de electrodos de Cu modificados con hilos de una pureza de 99,998%.....	145

## Resumen

En el presente trabajo se exponen los resultados para la síntesis y caracterización de electrodos de cobre policristalinos de mediana (DHP) y alta pureza del metal respectivamente estos fueron testeados *in situ* para su aplicación en electrocatálisis. Estos electrodos se basan en la combinación de propiedades conductoras y electrocatalíticas excepcionales. Los electrodos son de cobre modificados *in situ* con nanoestructuras del tipo nanocubos de cobre (CuCube) y nanohilos de cobre (CuNw) para su aplicación en electrocatálisis en la reducción de CO<sub>2</sub>.

Se ha demostrado que las superficies nanoestructuradas mejoran la actividad y la selectividad de muchos catalizadores, y además que en este caso poseen una orientación cristalográfica preferente, hace que incremente la actividad catalítica y conjuntamente, la formación de un determinado producto de reacción que depende exclusivamente de la orientación cristalográfica de la superficie metálica.

En este trabajo de tesis se presentan dos superficies de cobre nanoestructuradas de alta selectividad y de bajo costo con una orientación cristalográfica preferente para la formación de metano y etileno a partir de la reducción de CO<sub>2</sub>.

La preparación *in situ* de los electrodos de Cu nanoestructurados, se realizó utilizando tres metodologías experimentales. Primero, para la formación de CuCube, se electropulíó la superficie de cobre y luego se añadió KCl al electrolito soporte KHCO<sub>3</sub> y realizó una voltametría cíclica al electrodo entre potenciales de -1,15 y +0,9 V vs Ag/AgCl hasta que se alcanzó un voltamograma estable. Se caracterizó en KHCO<sub>3</sub> 0,1 M (pH 6,8). En segundo lugar, los CuNW se obtuvieron a través de dos síntesis. Síntesis 1; se electropulíó la superficie de cobre y luego se sumergió en un baño de NaOH y persulfato de potasio, después se redujó electroquímicamente en el electrólito soporte KHCO<sub>3</sub>. Síntesis 2; se formaron películas de sílice microporosas, las cuales se depositaron bajo condiciones potencioestáticas en el sustrato de cobre a partir de una solución precursora (TEOS, etanol, NaNO<sub>3</sub>, HCl y CTAB). El electrodo se sumergió en esta solución precursora y se consiguió un electrodeposición en condiciones de reposo mediante la aplicación de un potencial de reducción, durante un período de tiempo, se caracterizó en el

electrolito soporte.

Estos electrodos fueron caracterizados electroquímicamente mediante voltametría cíclica y voltametría de barrido lineal (curvas de pseudo polarización). La morfología superficial se caracterizó mediante microscopía de sonda de barrido (AFM) y microscopía electrónica de barrido (FE-SEM), además se utilizó difracción de rayos X (XRD). Para estudiar los productos de reacción se realizó electrolisis a potencial controlado. Los productos gaseosos se determinaron mediante Cromatografía de Gases (GC). Los análisis de productos acuosos se llevaron a cabo utilizando espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, RMN ( $^1\text{H}$ ).

Se estudió la actividad electrocatalítica de estos electrodos de Cu mediante voltametría de barrido lineal a bajas velocidades de barrido, en un régimen pseudo - estacionario.

Además, se estudió sobre electrodos de Cu un nuevo *set up* de detección de productos gaseosos y/o volátiles, donde se acopló un análisis de inyección por flujo (FIA) y espectrometría de masas diferencial electroquímico (DEMS) para determinar *in situ* diferentes productos que se generan en la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$ .

Este estudio demostró que la formación de nanoestructuras con una orientación cristalina preferente (111) para nanohilos y (100) para las estructuras cúbicas sobre una superficie de cobre es altamente selectiva frente a la reducción de  $\text{CO}_2$ , para productos con uno o dos carbonos (C1 y C2) en su estructura respectivamente. Las nanoestructuras tipo Hilo con orientación (111) redujeron  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos con C1 y las estructuras cúbicas de 400 y 300 nm redujeron  $\text{CO}_2$  a C2, ya que la capacidad de las nanoestructuras y su orientación cristalina favorece fuertemente la formación de productos de este tipo y además que es un paso importante para el desarrollo de un catalizador económico y que fueron exclusivamente selectivo para la formación de un producto de reacción que ayude a transformar este contaminante.

## Abstract

In the present work, the results for the synthesis and characterization of polycrystalline copper electrodes of medium (DHP) and high metal purity are presented, respectively, these were tested *in situ* for their application in electrocatalysis. These electrodes are based on the combination of exceptional conductive and electrocatalytic properties. The electrodes are made of copper modified *in situ* with nanostructures of the copper nanocube type (CuCube) and copper nanowires (CuNw) for their application in electrocatalysis in the reduction of CO<sub>2</sub>.

It has been shown that nanostructured surfaces improve the activity and selectivity of many catalysts, and in addition that in this case they have a preferential crystallographic orientation, it increases the catalytic activity and together, the formation of a certain reaction product that depends exclusively on the crystallographic orientation of the metal surface.

In this thesis work, two nanostructured copper surfaces of high selectivity and low cost are presented with a preferential crystallographic orientation for the formation of methane and ethylene from the reduction of CO<sub>2</sub>.

The *in-situ* preparation of the nanostructured Cu electrodes was carried out using three experimental methodologies. First, for the formation of CuCube, the copper surface was electropolished and then KCl was added to the KHCO<sub>3</sub> support electrolyte and cyclic voltammetry was performed on the electrode between potentials of -1.15 and +0.9 V vs Ag/AgCl until reached a stable voltammogram. It was characterized in 0.1 M KHCO<sub>3</sub> (pH 6.8). Second, the CuNWs were obtained through two syntheses. Synthesis 1; the copper surface was electropolished and then immersed in a bath of NaOH and potassium persulfate, then electrochemically reduced in the support electrolyte KHCO<sub>3</sub>. Synthesis 2; Microporous silica films were formed, which were deposited under potentiostatic conditions on the copper substrate from a precursor solution (TEOS, ethanol, NaNO<sub>3</sub>, HCl and CTAB). The electrode was immersed in this precursor solution and an electrodeposition was achieved under resting conditions by applying a reduction potential, for a period, it

was characterized in the support electrolyte.

These electrodes were characterized electrochemically by cyclic voltammetry and linear scanning voltammetry (polarization curves). The surface morphology was characterized by scanning probe microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (FE-SEM), and X-ray diffraction (XRD) was also used. To study the reaction products, electrolysis was carried out at controlled potential. The gaseous products were determined by Gas Chromatography (GC). Aqueous product analyzes were carried out using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR ( $^1\text{H}$ ).

The electrocatalytic activity of these Cu electrodes was studied by linear scanning voltammetry at low scanning speeds, in a pseudo-steady state.

In addition, a new set up for the detection of gaseous and / or volatile products was studied on Cu electrodes, where a flow injection analysis (FIA) and electrochemical differential mass spectrometry (DEMS) were coupled to determine *in situ* different products that are generated in the  $\text{CO}_2$  reduction reaction.

This study demonstrated that the formation of nanostructures with a preferential crystalline orientation (111) for nanowires and (100) for Cubic structures on a copper surface is highly selective against  $\text{CO}_2$  reduction, for products with one or two carbons (C1 and C2) in its structure respectively. The Thread-type nanostructures with orientation (111) reduced  $\text{CO}_2$  to hydrocarbons with C1 and the cubic structures of 400 and 300 nm reduced  $\text{CO}_2$  to C2, since the capacity of the nanostructures and their crystalline orientation strongly favors the formation of products of this type and Furthermore, it is an important step for the development of an economic catalyst and that they were exclusively selective for the formation of a reaction product that helps transform this pollutant.

# I. INTRODUCCIÓN

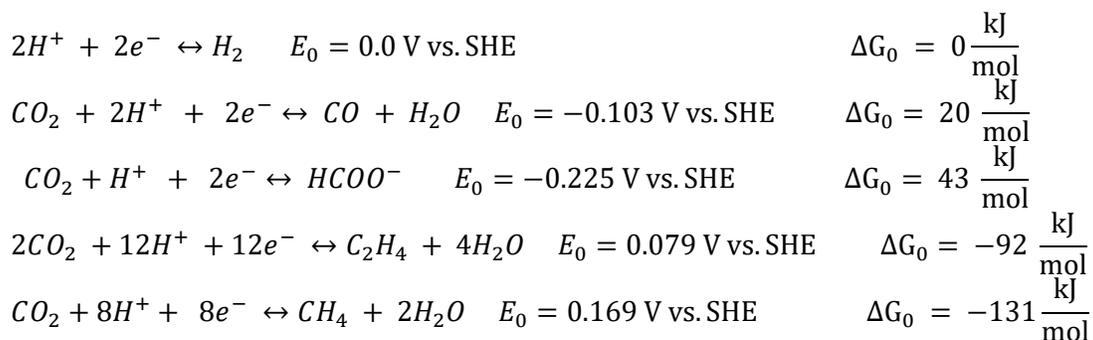
## 1.1 Calentamiento Global

Tratar de disminuir las emisiones globales de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es actualmente un tema de preocupación [1] debido a su aumento en la concentración atmosférica, causada por la dependencia de la población humana por combustibles fósiles para obtener energía, ya que el  $\text{CO}_2$  se considera una de las principales causa del efecto invernadero [2], [3]. Los últimos informes medio ambientales presentan un panorama devastador para el medio ambiente y la economía del planeta, a menos que se tomen acciones decididas para frenar el cambio climático. En cuanto a la mejor estrategia para resolver el problema, se apuesta por una solución multidimensional que combine diversas acciones: usar la energía de forma mucho más eficiente en todos los sectores, y, al mismo tiempo, reducir la deforestación y desarrollar las tecnologías necesarias para obtener energía de fuentes alternativas, bajas en emisiones, en especial de las renovables, como la solar y la eólica. No obstante, lo anterior, se espera que los combustibles fósiles sigan siendo el pilar de la producción energética mundial durante el presente siglo. Aun así, se podría hacer frente a la creciente demanda energética y, a la vez, reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$ , si fuera posible dotar a las plantas generadoras de energía con tecnología de captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ . Esto ha estimulado el desarrollo de sistemas electroquímicos y foto-electroquímicos capaces de producir sustancias químicas orgánicas útiles mediante la reducción de  $\text{CO}_2$  ( $\text{RRCO}_2$ ) [4].

La transformación de  $\text{CO}_2$  en sustancias útiles, tales como combustibles transportables o productos químicos, es atractiva y conduce a ciclos cerrados de energía a partir de  $\text{CO}_2$ . Debido a su calor de formación estándar distintivamente grande ( $\Delta H^\circ_{298} = -393,5 \text{ J}$ ) en comparación con cualquier otro compuesto de carbono, el  $\text{CO}_2$  es un medio de almacenamiento eficaz de energía, ya que en los nuevos ciclos basados en  $\text{CO}_2$ , la energía procedente de fuentes renovables, como la energía eólica, solar, biológica o nuclear, debería utilizarse para sintetizar combustibles y productos químicos del  $\text{CO}_2$  capturado.

La conversión de CO<sub>2</sub> se ha propuesto como una forma de mantener el equilibrio en el ciclo del carbono y desarrollar una sociedad sustentable, y otros tipos de tecnologías como la reducción fotocatalítica y la síntesis de Fischer-Tropsch que ya han sido aplicados en esta área [5], [6]. En un artículo de Kauffman y colaboradores [7] se estimó la cantidad de energía requerida para un 100% de conversión de eficiencia faradaica (EF) de 1 tonelada métrica de CO<sub>2</sub> en diferentes productos considerando un sobrepotencial 0 V vs NHE y se compararon esos valores con la cantidad de dióxido de carbono necesaria para producir esa misma cantidad de energía procedente de la electricidad derivada de combustibles fósiles y así transformar esta cantidad de CO<sub>2</sub> en un subproducto que posea un valor agregado y contribuir a una economía circular.

Las reacciones electroquímicas de CO<sub>2</sub> son de interés para la síntesis de combustibles o productos químicos que se podrían utilizar como fuentes renovables. Los principales productos en la reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub> se enumeran a continuación con los potenciales estándar calculados utilizando las energías de formación:[8]



Una de las maneras de reutilizar el CO<sub>2</sub> es su fijación, un proceso que implica la reincorporación del CO<sub>2</sub> en diferentes sustratos para obtener productos útiles [8], [9]. Un ejemplo puede ser la síntesis de carbonatos cíclicos, que se ha logrado en disolventes moleculares [10], [11] utilizando activación electroquímica o térmica.[12]

## 1.2 Antecedentes teóricos

Se ha estimulado el desarrollo de sistemas electroquímicos y fotoelectroquímicos capaces de producir sustancias químicas orgánicas útiles de la reducción  $\text{CO}_2$ . La reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$  requiere por lo general un alto potencial de aproximadamente  $-2,0 \text{ V vs NHE}$  para un proceso de un electrón [12], [13]. Este potencial se puede disminuir, mediante la reacción de dos electrones o un protón para la reducción de  $\text{CO}_2$  con el uso de un catalizador [14]. Para el estudio de esta reacción se ha utilizado una amplia gama de electrodos: cátodos metálicos tales como Cu, Hg, Au, Ag, Ni, Pt [15]–[17]. El uso de electrodos de carbono, también se han estudiado, pero en este caso, un alto potencial es necesario dependiendo del disolvente y la reacción de evolución de hidrógeno puede competir como una reacción secundaria [18]. Es por esto por lo que un proceso eficiente para la conversión electroquímica de dióxido de carbono a productos de valor agregado requiere electrocatalizadores que sean eficaces, selectivos y estables. El desarrollo de nuevos catalizadores es necesario, y para ello, se requieren conocimientos más profundos sobre la química de la reacción. Hacia este objetivo, una variedad de materiales han sido examinados previamente para la catálisis de la reducción de  $\text{CO}_2$ , incluyendo líquidos iónicos [19], [20] proteínas [21], complejos organometálicos [22], compuestos orgánicos [23], semiconductores [24] y nanomateriales [25], [26], etc. La mayoría de los estudios se han centrado en los metales de transición [27]–[29], estudios de Hori y Suzuki de 1985 mostraron que metano ( $\text{CH}_4$ ) y etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) son los principales productos de reducción de  $\text{CO}_2$  en un electrodo de cobre en buffer fosfato pH 7,0 [30][31].

El cobre es el único material conocido capaz de catalizar la formación de cantidades significativas de hidrocarburos a altas velocidades de reacción durante periodos sostenidos de tiempo para la reducción de  $\text{CO}_2$ . Esta mezcla de productos son hidrógeno, etileno, metano, metanol, etanol, etc. [32]. Aunque el cobre no es un catalizador ideal para la reducción de  $\text{CO}_2$ , la comprensión de su capacidad única para catalizar la formación de hidrocarburos ayudaría en el diseño de nuevos catalizadores que son activos a un sobrepotencial inferior y con un mejor control del

producto [16]. Así, se ha demostrado que la actividad electrocatalítica en la reducción de  $\text{CO}_2$  se ve ampliamente reforzada al incrementar la rugosidad en las superficies de cobre atómicamente planas tales como (111) y (100) [33].

### 1.3 Índices de Miller

Como ya se mencionó anteriormente **dióxido de carbono** se reduce electroquímicamente a metano, etileno y algunos alcoholes en el electrodo de cobre monocristalino [30]. Las propiedades electrocatalíticas únicas del cobre aún no han sido reveladas con claridad. Un estudio preliminar de esto fue publicado por Frese con respecto a la formación de  $\text{CH}_4$  en monocristales de cobre. La formación de  $\text{CH}_4$  es favorecida por la orientación cristalográfica del monocristal de Cu (111) y  $\text{C}_2\text{H}_4$  en Cu (100) entre los planos de bajo índice [32].

Varias reacciones pueden ser competitivas en electrodos de cobre, y la actividad electrocatalítica para las reacciones individuales puede depender de la configuración atómica de la superficie del electrodo. Por lo tanto, la distribución del producto en la reducción de  $\text{CO}_2$  en los electrodos de cobre varía mucho con la orientación cristalográfica del electrodo. Se han ampliado los estudios con el fin de encontrar un buen electrocatalizador para reducción de  $\text{CO}_2$ . Un ejemplo de esto es el estudio realizado por Hori y colaboradores [32] que mostró que introducir sitios de plano basal de Cu (100) conduce a la formación de  $\text{C}_2\text{H}_4$  de manera selectiva en la  $\text{RRCO}_2$ .

La estructura cristalina del Cu es cúbica centrada en las caras (fcc), con un valor de constante de red  $a = 4,078 \text{ \AA}$ . En este caso, la superficie de cobre permite la existencia de planos espejos, los que alojan una determinada cantidad de átomos, con lo que es posible conocer el entorno de éstos. A modo de ejemplo, una estructura cristalina cúbica centrada en las caras contiene los planos: (100), (010) y (001), los cuales son perpendiculares a los ejes x, y, z. También posee los planos (110), (101) y (011), los cuales cortan a la estructura cristalina en dos y existe también el plano (111), el cual también corta a la figura en dos, pero en sus tres ejes. Los números por los cuales se diferencian estos planos se conocen de los

índices de Miller.

De las orientaciones mencionadas anteriormente, la superficie (111) es la de mayor densidad de átomos por unidad de área y en el caso del cobre también es la de menor energía, seguida por la (100) y por último la (110). La orientación del Cu (111) corresponde a una superficie lisa y homogénea, sin embargo, las superficies reales siempre poseen un gran número de defectos de diversos tipos, entre los cuales se puede nombrar los escalones, vacancias y dislocaciones, capaces de alterar notablemente la superficie en estudio.

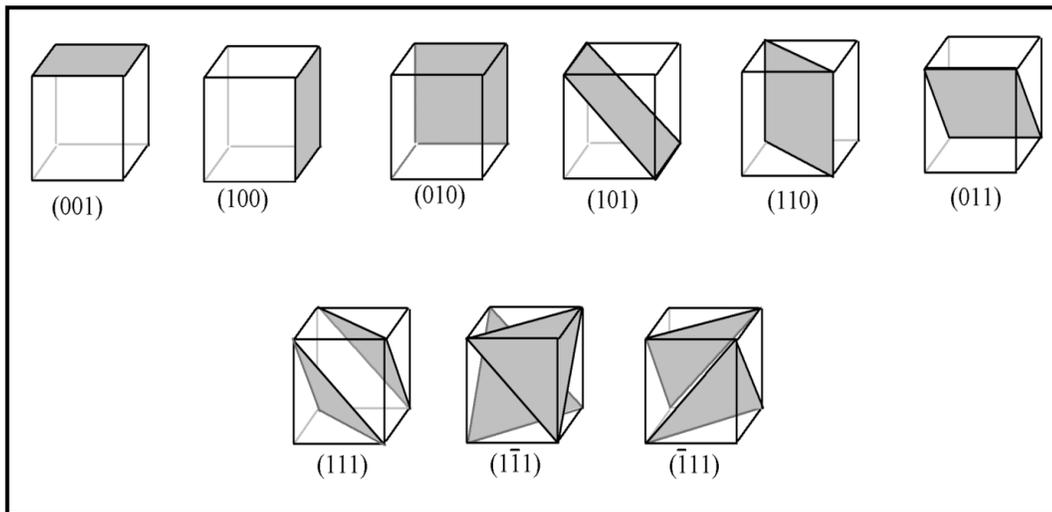


Figura 1: Representación de los planos de Miller en una celda cúbica.

La simetría de la celda unitaria origina los planos de simetría expuestos en la Figura 2. Uno de los planos de simetría de particular interés corresponde al (111). En él, los átomos de cobre presentan un arreglo hexagonal generando una elevada densidad atómica [31]. Los átomos que se encuentran en determinados planos poseen una orientación en el plano (111), los átomos son más estables termodinámicamente que en otros planos, lo cual implica que trabajar con esta exclusiva orientación en el sustrato sea primordial. Un sustrato con una orientación (111) da origen a superficies planas, pudiendo alcanzar niveles de “**planaridad atómica**”, lo cual significa que los defectos de altura son equivalentes a un átomo de cobre.

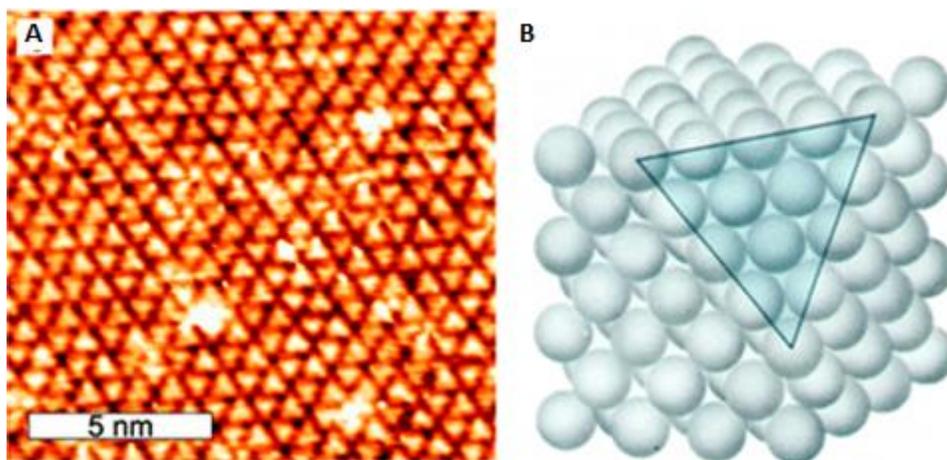


Figura 2: (A) Representación del arreglo hexagonal presente en el plano cristalográfico (111), (B) Imagen de STM de una superficie de cobre con orientación (111). [33]

#### 1.4 Reducción de dióxido de carbono sobre cobre nanoestructurado

Trabajos recientes han demostrado que la modificación de la superficie de cobre con nanoestructuras de cobre es un camino hacia una mejor eficiencia y selectividad para la reducción de  $\text{CO}_2$  (Figura 3).

Un artículo de Li y colaboradores [34], informaron que para la  $\text{RRCO}_2$  con nanopartículas de óxidos de Cu se obtenía una Eficiencia Faradaica (FE) de 35% para CO y 33% para ácido fórmico. A un potencial de -0,5 V vs RHE, en la cual se obtenía una densidad de corriente de  $2,1 \text{ mAcm}^{-2}$  para la reducción de  $\text{CO}_2$ . Otro trabajo reciente de E. Landaeta y colaboradores [35] demuestra que electrodos modificados con partículas  $\text{Cu}_2\text{O}$  se estabilizan y su reactividad se modifica hacia compuestos que contienen C-H-O. Los principales productos obtenidos de la reducción de  $\text{CO}_2$  son el formaldehído, el formiato de metilo y el acetato de etilo, detectados y cuantificados por Resonancia Magnética Nuclear y espectroscopia UV-Vis. Koper y colaboradores [36] trabajaron con superficies porosas de Cu metálico, en la cual reducen  $\text{CO}_2$  a CO, pero encontraron productos multicarbonados con poca selectividad.

En estos trabajos se demuestra que los electrodos de Cu, con nanoestructuras en la superficie, son eficientes en la conversión electrocatalítica de  $\text{CO}_2$ , debido a su estructura rugosa, ya que posee diferentes escalones, vacancias y dislocaciones en las nanoestructuras las cuales son indispensables para este estudio de  $\text{RRCO}_2$ , ya que con estas imperfecciones presentarían una orientación cristalográfica preferente. Por otro lado, las nanoestructuras poseen excelentes propiedades en el transporte de masa, para la reducción de  $\text{CO}_2$ , además de aumentar el área electroquímica activa en la superficie electródica de cobre.

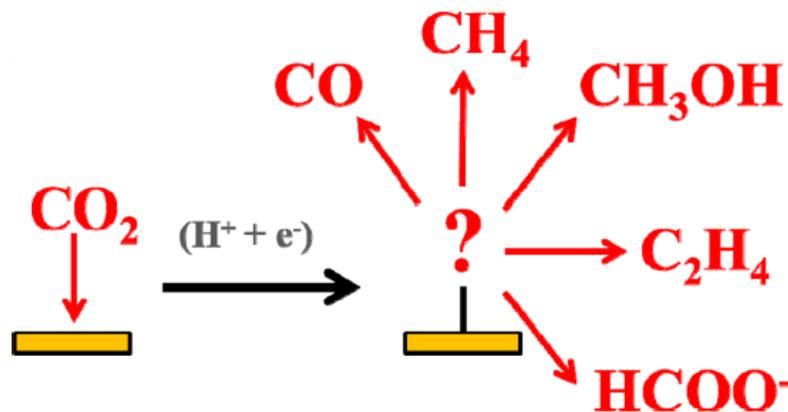


Figura 3: El cobre es un catalizador único ya que produce hidrocarburos, principalmente metano, etileno y etanol, con eficiencias aceptables.

Otros trabajos muestran la modificación de electrodos de cobre monocristalinos (100) que son preparados *in situ* generando nanoestructuras de cobre y porosidades en la superficie pertenecen a Nilsson y colaboradores [37] el cual propone que con ciclos de oxidación y reducción del sustrato de cobre (100) en una solución electrolítica de  $\text{KHCO}_3$ , conduce a una superficie nanoestructurada del tipo nanocubos de Cu, con un potencial mucho más bajo para la reducción de  $\text{CO}_2$ . Lo mismo ocurre con nanohilos de Cu preparados *in situ* [38] los cuales se han estudiado en otros electrolitos soportes. Los nanocubos y nanohilos nunca han sido

comparados y estudiados en iguales condiciones experimentales.

Es por esto por lo que producir catalizadores de mayor área superficial con una gran cantidad de facetas expuestas, por ejemplo: de Cu (100), ha generado un interés por la formación de este tipo de nanomateriales de cobre como catalizadores para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> con mayor selectividad y una mejor eficiencia energética que en los electrodos de cobre policristalino, además de estudiar su actividad en diferentes electrolitos soporte

En resumen, en los electrodos de cobre los principales aspectos que influyen en la selectividad y eficiencia para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> son:

- A. El cobre es el mejor de todos los metales de transición para reducir CO<sub>2</sub> a hidrocarburos gracias a su alta energía de absorción en intermediarios de reacción. Esto se produce debido a la formación de compuestos de sulfuro de cobre con diferente contenido de S, combinación y composición de elementos tienen varios estados de fase, morfologías y estructuras cristalinas. En el campo del RRCO<sub>2</sub> para electrocatálisis, el átomo de S puede suprimir eficazmente la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) e influir significativamente en la fuerza de absorción y desorción de los intermedios de reducción de CO<sub>2</sub>. Por esa razón, los compuestos de sulfuro de cobre tienen perspectivas prometedoras para mejorar la actividad catalítica y la selectividad del producto [39].
- B. Los hidrocarburos que se forman a partir de CO<sub>2</sub> son reacciones complejas de varios pasos con intermediarios que se adsorben, donde el intermediario CO\* es muy significativo para la formación de un determinado producto de la reacción.
- C. Los mecanismos de reacción que conducen a los numerosos productos que todavía no son claros.
- D. La distribución de los productos de reacción también es muy sensible y determinante a la estructura cristalina de la superficie del electrodo de cobre.

- E. Pueden existir diversas influencias en las condiciones de reacción, como el potencial, la fuerza iónica y el pH, la concentración, agitación y presión de CO<sub>2</sub>

En el presente trabajo, se hizo un estudio sistemático de tres nanoestructuras de Cu preparadas *in situ* en electrodos de Cu DHP y Cu de alta pureza para analizar la diferencia entre la pureza entre estos electrodos. Las nanoestructuras tienen una orientación determinada ya sea (111) o (100). Es interesante destacar que se logra obtener una orientación cristalina preferencial a partir de una estructura policristalina de cobre. En general el aumento de la rugosidad incrementa significativamente la densidad de corriente, por ende, la velocidad de reacción, lo cual genera un catalizador más activo. Es necesario destacar que hay muy pocos estudios que analicen la actividad de este tipo de nanoestructuras en las mismas condiciones experimentales de trabajo, como electrolitos, pH y concentración. De esta forma se desarrollarán cátodos más eficientes, selectivos y económicos, mediante un proceso electroquímico que funcione a temperatura ambiente y a presión atmosférica, utilizando sólo agua, CO<sub>2</sub>, sales y electricidad como insumos.

## 1.5 Antecedentes Específicos

### a) Electrocatálisis

Al igual que en reacciones de catálisis heterogénea, en la electrocatálisis los reactantes, intermediarios o productos interactúan con los sitios activos de una superficie [1]. La diferencia entre estos fenómenos radica en que en electrocatálisis se utilizan superficies conductoras de la electricidad (electrodos) a los cuales se les puede aplicar un potencial mediante una fuente externa para realizar una determinada reacción electroquímica. La naturaleza del electrodo (tipo de material, estructura molecular, conductividad, etc.) determina si una reacción electroquímica ocurre o no a un determinado sobrepotencial o si una reacción requiere un bajo o un alto sobrepotencial para ocurrir a una cierta velocidad [40]. En términos electroquímicos la velocidad de reacción esta expresada como corriente eléctrica

( $i_{neta}$ ) y varía exponencialmente con el potencial aplicado según la ecuación 1, correspondiente a la ecuación de Butler-Volmer. El término de esta ecuación que determina las propiedades electrocatalíticas de una superficie es la corriente de intercambio ( $i_0$ ). De esta manera la superficie con el mayor  $i_0$  tendrá el mayor efecto electrocatalítico.

$$i_{neta} = i_0 \left[ \exp\left(1 - \alpha\right) \frac{nF}{RT} \eta - \exp\left(-\alpha\right) \frac{nF}{RT} \eta \right] E \quad ec. 1$$

Donde:

$i$  = densidad de corriente

$i_0$  = densidad de corriente

$n$  = número de electrones transferidos

$\alpha$  = coeficiente de transferencia (anódico o catódico)

$F$  = constante de Faraday: 96,485 C/mol

$\eta$  =  $(E - E_{equil})$  = sobrepotencial

$R$  = constante de gases

$T$  = temperatura

Los principios de electrocatálisis se utilizan para el estudio y desarrollo de nuevos materiales electródicos con aplicaciones en celdas de combustible, ánodos o cátodos para remediación de contaminantes en aguas, reducción de CO<sub>2</sub>, sensores electroquímicos, etc.[41]. En la mayoría de estos casos se busca realizar una reacción electroquímica que contemple el menor gasto energético (menor sobrepotencial) o discriminar entre una reacción de interés y posibles interferentes. En muchos casos, las propiedades superficiales originales de un electrodo no son adecuadas para catalizar o promover reacciones electroquímicas de interés y es necesario utilizar altos sobrepotenciales o materiales electródicos costosos para poder efectuar una reacción. Afortunadamente es posible superar estas limitaciones mediante la inserción de especies electroactivas o electrocatalíticas sobre la superficie de un electrodo poco reactivo. Como consecuencia de esta modificación las propiedades de la superficie intervenida estarán determinadas principalmente

por las propiedades de la especie que ha sido depositada. A este tipo de sistemas que presentan propiedades diferentes al electrodo original se les denomina electrodos modificados y han sido muy estudiados en los últimos años.

## **b) Técnicas electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas son las herramientas utilizadas para medir parámetros electroquímicos tales como la transferencia de electrones, potencial, transferencia de carga, entre otros. Los métodos electroquímicos se clasifican en dos categorías: métodos potenciométricos (que entregan información analítica a partir de una señal de potencial eléctrico, entre los cuales están la Potenciometría, entre otros) y métodos dinámicos o voltamétricos (la información se obtiene de la corriente de respuesta ante un potencial constante entre los cuales están la Voltamperometría, Cronoamperometría, Coulombimetría). Estos métodos entregan, además, información importante acerca de las propiedades físicas y químicas, la cinética y la termodinámica de los sistemas, coeficientes de difusión, coeficientes de transferencia electrónica, entre otros.

En electroquímica, los procesos se llevan a cabo en la interfaz electrodo-solución. Experimentalmente las técnicas electroquímicas consisten en una celda electroquímica formada por tres electrodos, el electrodo de referencia, el electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo, sumergidos en una solución con exceso de electrolito no reactivo o electrolito de soporte.

Durante la medición electroquímica, la corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, mientras que el electrodo de referencia controla el potencial del electrodo de trabajo. Estos tres electrodos están conectados a un potencióstato, un instrumento que posee la capacidad de controlar el potencial del electrodo de trabajo y medir la intensidad de corriente resultante. Estas diferentes combinaciones de parámetros mencionados, y los tipos de electrodo utilizados dan lugar a diferentes enfoques en técnicas de investigación electroquímicas.

### - Voltametría cíclica (VC)

La VC es una excelente herramienta para caracterizar el sistema electroquímico en consideración, debido a que es posible obtener rápidamente información termodinámica de un proceso redox además de la determinación rápida de potenciales redox de especies electroactivas ubicadas en la superficie electródica. En esta técnica el potencial varía linealmente con el tiempo, desde un potencial inicial ( $V_1$ ) hasta el potencial final ( $V_2$ ), una vez que se alcanza este potencial se invierte el sentido del barrido regresando a  $V_1$  formando un ciclo, como se muestra en la Figura 4. Cabe destacar que en algunas ocasiones el potencial final no coincide con el potencial  $V_1$ . La dirección del barrido puede ser positiva o negativa dependiendo de la reacción en estudio.

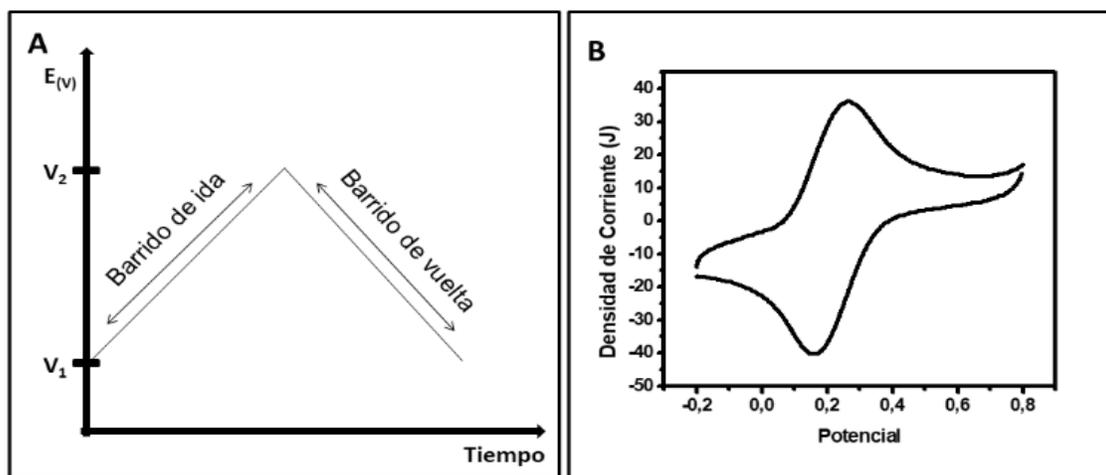


Figura 4: a): Variación del potencial aplicado en el tiempo, b) respuesta voltamétrica típica para un proceso de oxidación-reducción.

### - Voltametría lineal de barrido (o pseudo curvas de pseudo polarización)

Esta voltametría se realiza a velocidades de barrido de potencial bajas ( $0,1 - 5,0 \text{ mV s}^{-1}$ ), de esta forma, la medida es realizada en condiciones de pseudo estado estacionario. De acuerdo con esto, la velocidad de barrido de potencial debe ser

siempre lo suficientemente baja para asegurar que la reacción sea efectivamente en el estado estacionario a lo largo del curso del barrido. Debido a que la velocidad de barrido de potencial es baja, el potencial es a menudo barrido en solo una sola dirección, y el experimento es entonces denominado como voltimetría lineal[42].

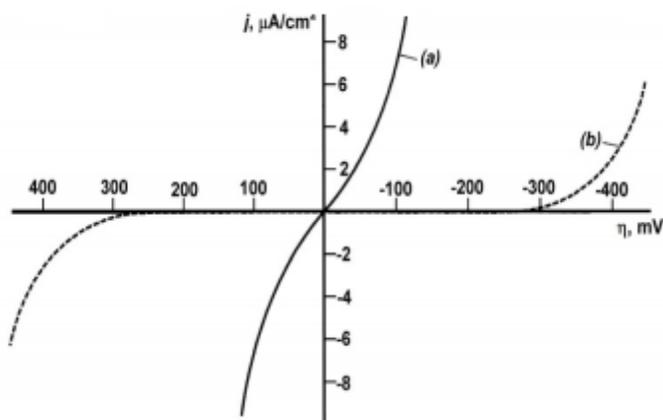


Figura 5: Tomado de referencia el esquema de una pseudo curvas de pseudo polarización para dos tipos de superficies electródicas donde (a) tiene mayor actividad electrocatalítica que (b).

#### - **Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)**

La técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) permite detectar los productos e intermediarios gaseosos o volátiles generados en los procesos electroquímicos, con una gran sensibilidad en un corto tiempo de respuesta. La detección de los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas se obtiene a partir del cociente de su masa ( $m$ ) y su carga ( $z$ ), producida por el espectrómetro de masas. El análisis instantáneo del espectro de masas de estas sustancias durante su producción en la celda electroquímica constituye el vínculo directo entre la corriente que circula y la reacción que tiene lugar en el electrodo.

La posibilidad de identificar los productos de una reacción electroquímica conectando una celda electroquímica a un espectrómetro de masas fue sugerida

por primera vez por Bruckenstein y Gadde en 1971 [43], pero fueron Wolter y Heitbaum en 1984 [44] quienes llevaron a cabo el avance más importante de la técnica mediante el uso de un sistema diferencial de vacío empleando dos cámaras con una bomba turbo-molecular cada una. En la primera cámara se eliminan la mayoría de los gases que entran en el espectrómetro, y sólo una pequeña parte llegan a la segunda cámara donde está el analizador, en la que se alcanza una presión inferior a  $10^{-6}$  mbar [45]–[47]

El hecho de disponer de una celda electroquímica conectada a un espectrómetro de masas permite registrar simultáneamente los voltamogramas cíclicos de intensidad de la señal de masa (VCEMs):  $(m/z)$  – potencial; y los VCs: corriente faradaica – potencial. La intensidad de la señal de masa ofrece en muchas investigaciones una respuesta más sensible a las condiciones superficiales que un simple VC, por lo que el uso combinado de ambas técnicas es de gran importancia para elucidar mecanismos de reacción, donde participan productos e intermediarios volátiles o gaseosos. El análisis cuantitativo de las señales de masa implica proceder a la calibración del DEMS para cada sustancia. Esta calibración se basa en que la señal de intensidad de masa está relacionada con la correspondiente corriente electrónica por una constante que es distinta para cada sustancia producida o consumida en el electrodo.

## II. HIPÓTESIS

Los electrodos de cobre tienen propiedades electrocatalíticas para la reducción de CO<sub>2</sub> para la formación de un determinado producto de reacción, que depende de la orientación cristalográfica y/o rugosidad de la superficie. Es por esto por lo que la formación *in situ* de nanoestructuras de cobre que posean una orientación cristalina preferente, ya sea (111) y/o (100), aumentaría la selectividad para obtener hidrocarburos en la reducción de CO<sub>2</sub>, que tengan en su estructura molecular uno (C1) o dos (C2) carbonos respectivamente.

## III. OBJETIVOS

### General

- Estudiar sistemáticamente la formación de productos sobre electrodos de cobre con diferentes nanoestructuras en su superficie y por ende su orientación cristalográfica para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en las mismas condiciones.

### Específicos

1. Preparación de electrodos de cobre modificados *in situ* con dos tipos de nanoestructuras:
  - a) Nanocubos de Cu (CuCube)
  - b) Nanohilos de Cu (CuNW)
2. Caracterización topológica y/o morfológica de las superficies precursoras de cobre (cobre pulido, cobre electropulido y cobre modificado *in situ* con nanoestructuras).

3. Caracterización electroquímica para establecer: ventanas de potencial de trabajo, y procesos electroquímicos involucrados en la superficie de los electrodos de Cu precursor y nanoestructurados.
4. Estudiar la respuesta electroquímica de los electrodos de cobre y electrodos modificados con nanoestructuras frente a reducción de CO<sub>2</sub> y determinar los productos de reacción.
5. Estudiar y determinar los productos de reacción electrocatalítica de CO<sub>2</sub> en bicarbonato de potasio 0,1 M.
6. Estudiar y determinar productos *in situ* de reacción con espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS).
7. Determinación de parámetros cinéticos y mecanismos de reacción de los procesos electrocatalíticos estudiados

## IV. CONDICIONES EXPERIMENTALES

### 4.1 Reactivos

Para la preparación de las soluciones se utilizó agua miliQ con una conductividad de  $18.2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ , mientras que los reactivos utilizados, indicados a continuación, provenían de Sigma Aldrich.

- Bicarbonato de potasio,  $\text{KHCO}_3$
- Cloruro de potasio,  $\text{KCl}$
- Persulfato de potasio,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
- Hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$
- Ortosilicato de tetraetilo,  $\text{TEOS}$
- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio,  $\text{CTAB}$
- Nitrato de sodio,  $\text{NaNO}_3$
- Ácido clorhídrico,  $\text{HCl}$
- Etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Hidróxido de potasio,  $\text{KOH}$

## 4.2 Equipos

- Cromatógrafo de Gases DANI MASTER con detectores FID y TCD
- Potenciostato BASi 50CV-W
- Potenciostato CH instrument 760B
- Microscopio de fuerza atómica (AFM), Bruker Nanoscope Innova
- Microscopio de barrido electrónico (SEM) FEI Quanta 250
- Espectrómetro FT-NMR Bruker de 400 MHz
- Difractómetro Philips PW3710 (XRD)
- PC Autolab potentiostat-galvanostat PGSTAT30
- Espectrómetro de masas (OmniStar™, feiffer)
- Espectrómetro BRUKER S8 TIGER DE 1KW (2017) FRX.

## 4.3 Celdas electroquímicas y electrodos

- Electrodo de trabajo: Placas de cobre
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl saturado con KCl Electrodo auxiliar: Alambre de platino
- Celda de tres compartimentos para la modificación de electrodos
- Celda de tres compartimentos tipo H para electrolisis a potencial controlado, Figura 62, anexo.

#### 4.4 Métodos

##### - Electrodo de placas de cobre

Se utilizó electrodos de placas de cobre policristalino con dimensiones de 3 cm de largo, ancho 0,5 cm y espesor 0,1 mm de pureza 99,950% (DHP) y 99,998% (DLP). Se realizó una limpieza mecánica (pulido) haciendo uso de una lija de 1200 mallas y posteriormente en felpa con 0,5  $\mu\text{m}$  de alúmina en polvo y luego se lavaron con agua bidestilada. Posteriormente estos electrodos se electropulieron (Etching) en ácido fosfórico al 85% a +2 V durante 120 segundos frente a Ag/AgCl. Los electrodos se caracterizaron en una solución acuosa de electrolito soporte de 0,1 M de  $\text{KHCO}_3$  (pH 6,8), y se purgó con  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  para estudiar la electrocatálisis.

##### - Modificación *in situ* de electrodos de cobre con estructuras cúbicas (CuCubes).

Los electrodos con cubos de cobre se prepararon *in situ* añadiendo KCl de 4 mM al electrolito de trabajo de 0,1 M  $\text{KHCO}_3$  y se ciclaron los electrodos de cobre electropulido entre -1,15 V y 0,9 V vs Ag/AgCl a 5, 10, 50 y 100  $\text{mVs}^{-1}$  durante cuatro ciclos hasta que se alcanzó un voltamograma estable. Se purgó con  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  para estudiar la electrocatálisis [37].

##### - Modificación *in situ* de electrodos de cobre con nanohilos (CuNws)

###### a) Nanohilos de Cobre (CuNwa), síntesis 1.[38]

Estos electrodos se lavaron con agua desionizada, y luego se sumergieron inmediatamente en un baño químico, que se preparó con hidróxido de sodio (2,0 g), persulfato de potasio (0,81 g) y agua desionizada (20 mL). Después de 4 h, se generó una película de hidróxido de cobre (film de  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Nw}$ ). Después se lavó con agua desionizada. La película de  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Nw}$  se redujo electroquímicamente en una solución de 0,1 M de  $\text{KHCO}_3$  (pH 6,8) a - 2,0 V durante 500 segundos para obtener electrodos de película de nanohilos de Cu (electrodos de film de CuNw). Luego los electrodos de Cu modificados se

secaron durante 12 h en un horno a 130°C al vacío. Y se caracterizó en  $\text{KHCO}_3$  (pH 6,8). Se purgó con  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  para estudiar la electrocatálisis.

**b) Nanohilos de Cobre (CuNwb), síntesis 2.**

**FORMACION DE PELICULAS:** [48]

Las películas de sílice microporosa se depositaron bajo condiciones potencioestáticas en el sustrato de cobre policristalino con dimensiones de 3 cm de largo y de ancho 0,5 cm a partir de una solución precursora. Esta solución consiste en 13,6 mmol de ortosilicato de tetraetilo, TEOS (99%, Sigma-Aldrich), 20 mL de etanol (95-96%, Merck), 20 mL de una solución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M y HCl 1mM, a la que se añadieron 4,35 mmol de bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB (98%, Sigma-Aldrich) la cual se añadirá bajo agitación. Esta cantidad de CTAB correspondió a una relación de CTAB/TEOS óptima de 0,32, tal como se define en estudio realizado por Walcarius *et al.* [45] sobre la influencia de la concentración de CTAB en el intervalo 0,06-0,15 M; las proporciones mucho más altas y bajas dieron lugar a microestructuras menos ordenadas o incluso no ordenadas. La solución se dejó durante 3 horas bajo agitación antes de su uso.

El electrodo de cobre se sumergió en la solución precursora y se consiguió un electro-depósito en condiciones de reposo mediante la aplicación de un potencial adecuado (-1,2 a -1,3 V sobre Cu) durante un período de tiempo definido (típicamente 1-10 s, dependiendo del espesor de película deseado). El electrodo se retiró rápidamente de la solución y se enjuagó inmediatamente con agua para evitar cualquier otro depósito a través de un proceso secundario no deseado. Entonces la película con la plantilla-surfactante con el electro-depósito se secó durante una noche en un horno a 130°C. La extracción de la plantilla con el tensoactivo se llevó a cabo tratando el electrodo con la película microporosa en una solución de etanol que contiene HCl 0,1 M bajo agitación moderada durante 5 o 10 minutos. Los experimentos de electro-depósito y voltametría cíclica se llevaron a cabo a temperatura ambiente, y se caracterizaron en  $\text{KHCO}_3$  (pH 6,8).

## - **Caracterización Electroquímica**

Los electrodos de cobre con y sin nanoestructuras se caracterizaron en una solución acuosa de electrolito soporte de 0,1 M de  $\text{KHCO}_3$  (pH 6,8), y se purgó con  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  para estudiar la electrocatálisis, a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

Para los electrodos de cobre con y sin nanoestructuras se realizaron estudios mediante voltametría lineal (pseudo polarizaciones) para la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  en un potenciostato modelo 760B de CH Instruments. Las soluciones acuosas fueron preparadas con agua nanopura. Se utilizó  $\text{KHCO}_3$  grado analítico para las medidas electroquímicas. En ventanas de potencial de -1,9 a 0,3 V vs Ag/AgCl a una velocidad de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , se saturó con  $\text{CO}_2$  durante 20 min.

El área electroactiva y la rugosidad de la superficie se obtuvieron según lo descrito por K.K Diao *et al.*[49]. La corriente máxima para una reacción redox es directamente proporcional al área del electrodo. Este procedimiento se llevó a cabo en una solución de KOH 0,1M. El barrido potencial se realizó entre +1,15 a -0,9 V vs Ag/AgCl, la velocidad del barrido fue de  $26 \text{ mVs}^{-1}$ . El experimento se realizó en atmósfera de argón [50]

## - **Electrólisis**

Para realizar las electrolisis a potencial controlado se dispuso de una celda de tres compartimentos tipo H (Figura 58, anexo)

El experimento se llevó a cabo durante 3 horas a -1,9 V vs Ag/AgCl. Los productos gaseosos se determinaron mediante cromatografía de gases acoplada con detector  $\mu\text{TCD}$  y FID, se utilizó dos columnas de silica supelco con tamices moleculares (5 Å), 30 m x 0,53 mm y Rt(R)-Silica BOND (fused silica PLOT), con un método isotérmico y flujo constante de  $8 \text{ mLmin}^{-1}$ . En el cromatógrafo se inyectaron 50  $\mu\text{L}$  del gas que se produce en la electrolisis en cada columna. Las curvas de calibración se realizaron utilizando estándares de gases (INDURA) inyectando volúmenes crecientes y relacionando el área obtenida de cada cromatograma. El análisis de productos acuosos se realizó por Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ) (FT-NMR

Bruker de 400 MHz) para determinar los productos de reacción utilizando como disolvente D<sub>2</sub>O y dos estándares internos de fenol 50mM y DMSO 10 mM. Para la cuantificación se hacen curvas de calibración [27].

- **Caracterización Raman, AFM y SEM**

- a) **Análisis de Fluorescencia de rayos X (FRX).** Instrumento: Espectrómetro BRUKER S8 TIGER DE 1KW (2017). Software de adquisición y procesamiento de datos: SPECTRA-SEMIQUANT Radiación de excitación: Rh Forma de muestra: pastilla sin aglomerante (presión de compactación 600 MPa) se hacer un barrido completo (incluye elementos a partir del carbono).
- b) **Caracterización topológica y/o morfológica.** Las superficies de cobre (cobre sin y con nanoestructuras) se caracterizaron a través de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Esto se realizó para estudiar la morfología de la superficie, nanoestructuras y la orientación cristalográfica preferente de cada una de las superficies con o sin modificar.

- **Espectrometría de masas diferencial electroquímica**

a) **FIA - DEMS *set-up***

La Figura 6 representa los componentes principales de la configuración de FIA-DEMS. Para realizar este experimento se bombearon de KHCO<sub>3</sub> saturado con CO<sub>2</sub>, esto se realizó utilizando una bomba peristáltica (LabAlliance AcuFlow Series I) con un caudal de 0,2 mL min<sup>-1</sup>. La solución Carrier de bicarbonato (saturada) pasa a través de la celda electroquímica Dropsens® (diámetros de entrada y salida = 1 mm) que contiene al electrodo SPE de cobre, esto fue controlado por un PC Autolab potenciostato-galvanostato PGSTAT30. La celda de flujo electroquímico se conectó con una cámara de detección de masa tubular PEEK (diámetro interno = 1 mm, longitud = 3,85 cm) que contenía en el centro un tornillo hembra paralela (diámetro = 5 mm) y un orificio (diámetro = 1 mm), en el que se colocó una membrana de

teflón permeable a los gases (Gore-Tex®) para introducir solo especies gaseosas y volátiles en la cámara de ionización del espectrómetro de masas (OmniStar™, Pfeiffer) a través de un capilar de teflón (ID: 0,30 mm, Supelco). Después de moverse a través de la cámara de detección tubular PEEK, la solución fue directamente al desecho [51].

En la parte experimental de FIA-DEMS se utilizaron electrodos serigrafiados. Los electrodos serigrafiados son utilizados como herramienta para el análisis electroquímico, en sustitución de las celdas convencionales. Un electrodo serigrafiado es una pequeña tarjeta donde se encuentra un circuito eléctrico integrado que consiste en los electrodos en sí, junto a contactos eléctricos para su conexión al sistema de medida.

Es destacable que mencionar que los electrodos fueron los mismos que se usaron en toda la tesis, solo que en esta ocasión se cortaron circunferencias de diámetros de 4mm y se pegaron con una tinta conductora en el círculo eléctrico de los electrodos serigrafiados. Esta tinta no tenía contacto con los volúmenes de electrolito bombeados y con la aplicación de diferentes potenciales, solo se utilizó para pegar la superficie con el cobre utilizado, ya sea modificado o no. Al electrodo serigrafiado los llamamos SPCE-Cu.

Se aplicaron 4 potenciales crecientes por cronoamperometría de -1,1 V a -2,6 V vs Ag/AgCl. El primer potencial aplicado fue de -0,33 V vs Ag/AgCl por 300 s, en este potencial no se produce desprendimiento de hidrógeno y de ningún producto o fragmento de  $\text{RRCO}_2$ , a -1,1 V se produce una clara formación molecular de hidrógeno y los demás fragmentos de esta reacción en el electrodo SPE-Cu, y luego se volvió a cambiar a -0,33 V después de 120 s. Otros autores han utilizado esta técnica para estimar el tiempo de respuesta del espectrómetro entre la primera aplicación del potencial hasta que se detecta en el masas [52], [53]. El retraso de la señal iónica para este sistema puede establecerse a partir de este experimento, el cual fue de 15 s. El tiempo de retraso se mide desde que se aplica el potencial hasta que se detecta en espectrómetro de masas. El tiempo de retraso debe atribuirse a

la cámara de detección de masa tubular PEEK, que tiene un diámetro interno más alto (1 mm) que el capilar de teflón (0,30 mm) empleado para introducir especies gaseosas y volátiles en la cámara de ionización del espectrómetro de masas.

Por lo tanto, la configuración experimental optimizada (Figura 6) permite la identificación y cuantificación de especies volátiles y gaseosas: i) inyectadas en la solución de electrolito portador que fluye; y ii) producido en SPE-Cu. De esta manera, los transientes de corriente de espectrometría de masas (MSCTs) para las relaciones seleccionadas  $m/z$  (masa a carga) se pueden registrar simultáneamente con los transientes de corriente amperométricos convencionales (ACTs).

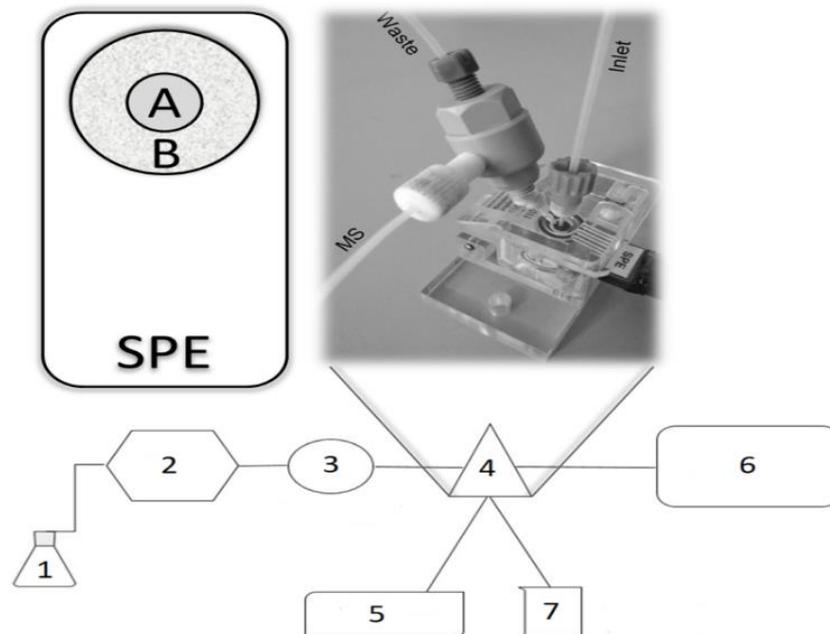


Figura 6: Representación esquemática de la celda de análisis de inyección de flujo junto con DEMS (FIA-DEMS). 1: electrolito; 2: bomba; 3: válvula de inyección; 4: celda de flujo electroquímico; 5: potenciostato/galvonostato; que indica el área geométrica de: A) la nueva configuración FIA-DEMS ( $GA_{FIA-DEMS}$ ) y B) SPE ( $GA_{SPE}$ )[51].

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Electrodo de placa de cobre DHP

#### 5.1.1 Análisis por fluorescencia de rayos X (FRX), caracterización morfológica y difracción de rayos X (XRD) para los electrodos de cobre DHP.

Se realizó un análisis de FRX para saber la pureza de la lámina de cobre DHP, el cual arrojo lo siguiente:

Tabla 1: Composición química mediante FRX, %wt.

Elemento	Concentración (%)
P	0,0220
Fe	0,0158
S	0,0154
Cu	Balance

Las concentraciones se expresan en porcentajes en peso. El procesamiento de los datos experimentales hizo uso de patrones internos de calibración.

Cabe destacar que de este análisis se obtuvo para estar al tanto de la composición de la lámina, ya que es una lámina de cobre comprada en el comercio. De este análisis se sabe que la lámina de cobre tiene un 99,950% de cobre. Además, el análisis de FRX dice que el tipo de cobre es **desoxigenado con fósforo y su contenido residual es alto en fósforo (DHP)**.

Un análisis que permitió corroborar la orientación cristalina que posee las superficies de cobre estudiada, es la difracción de rayos X (XRD). En la Figura 7, se observan dos difractogramas obtenidos de sustratos de cobre pulido y electropulido. Para el electrodo de Cu pulido (Figura 7 (A)) no se observa una mayor intensidad relativa en uno de sus planos cristalográficos del cobre, se confirmaría que es un electrodo

policristalino con ambas orientaciones cristalográficas preferentes la (111) y (100) con una relación de intensidades de 0,99, en cambio para el electrodo electropulido de Cu (Figura 7 (B)) se observa que posee la mayor intensidad relativa en uno de los planos cristalinos, con una razón de intensidades de 0,75 (razón = (intensidad (111)/ intensidad (100)) , con estos resultados se confirmaría que el aplicar un potencial de +2 V vs Ag/AgCl en ácido fosfórico al electrodo policristalino se produce una microcristalinidad preferente en comparación con el pulido mecánico que resulta un cobre policristalino con todas sus orientaciones cristalinas en la misma intensidad. Estos difractogramas se compararon con una base de datos de JCPDS, EVA y TOPAS de cobre (ver anexo Figura 63). Al integrar las áreas de los planos cristalinos del cobre se obtuvo para el electrodo pulido (100) y (111) áreas de 43,27 y 50,13 u.a y para el electrodo electropulido áreas de 50,67 y 43,24 u.a, para (100) y (111) respectivamente. Que estas integraciones de áreas en cobre DHP electropulido sean valores mayores para (100) y menores para (111) dice que la superficie tiene una alta orientación hacia el plano de mayor área, en este caso (100), lo que se ratificó también con las intensidades de cada plano cristalino.

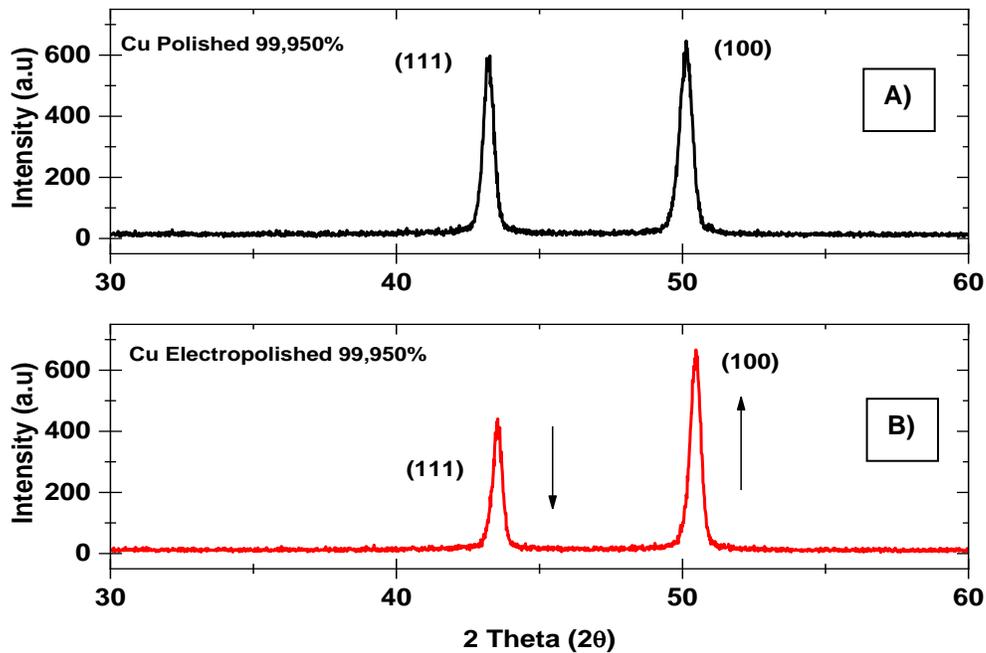


Figura 7: XRD de electrodos de Cu DHP: A) Cu pulido y B) Cu electropolido.

En las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se muestran en la Figura 8 (A) la existencia de terrazas (planicies), escalones y pequeñas imperfecciones superficiales, por ende, es necesario realizar un electropolido al cobre en ácido, como se muestra en Figura 8 (B). En el cual se puede observar una superficie muy plana, limpia y sin imperfecciones. Como se observó por XRD se forma una microcristalinidad superficial que permitió que crecieran *in situ* nanoestructuras con una orientación cristalina preferente en la superficie estudiada.

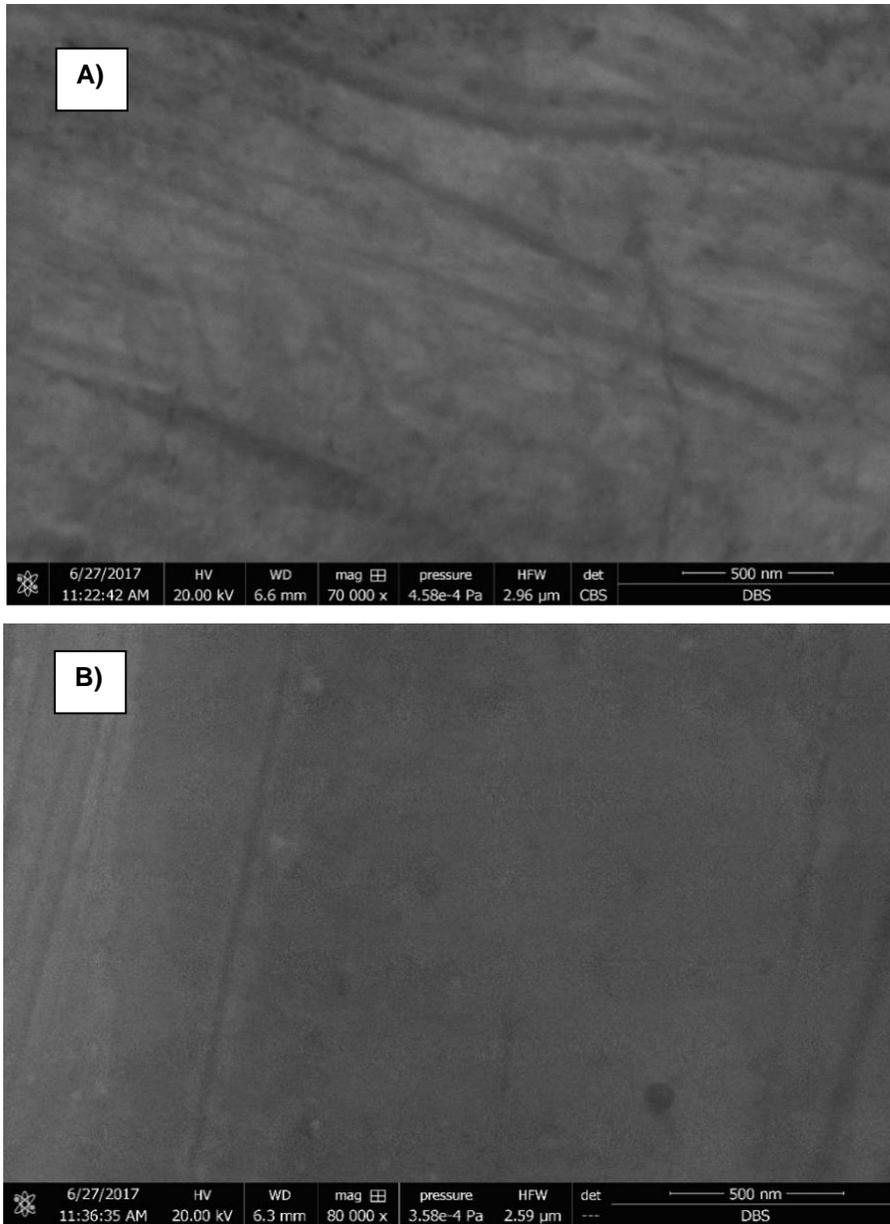


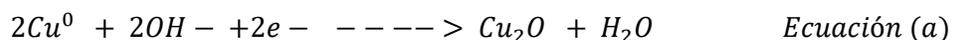
Figura 8: SEM de electrodos de Cu DHP: A) Cu pulido, B) Cu electropulido.

## 5.1.2 Caracterización electroquímica de electrodos de Cu DHP (99,950%).

### 5.1.2.1 Orientación cristalográfica a través de voltametría cíclica

En la Figura 9 se analizaron los voltamogramas cíclicos (VC) en medio básico del Cu DHP pulido y electropulido DHP para observar como la orientación cristalina modifica los perfiles voltamétricos. Donde se va cambiando el potencial positivo, como se muestra en la Figura 9, y se observa que, al incrementarlos, aumenta la corriente y se desplazan los picos a potenciales más negativos.

También en la Figura 9 se muestran dos perfiles electroquímicos de los electrodos Cu pulido y electropulido estos poseen planos cristalográficos (111) y (100), el cual muestra un pico de oxidación marcadas (1) y (1') de  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{+2}$  en +0,15 y +0,17 V respectivamente y un pico bien definido de reducción para el mismo proceso anterior, el cual se muestra en las ecuaciones (a) y (b) [54]:



Jovic *et al.* plantean que en potenciales -0,1 V vs Ag/AgCl (1) ocurre la adsorción/desorción de aniones  $\text{OH}^-$  la cual es consecuencia de la formación de Cu (111), que se produce en potenciales menos positivos de oxidación, por consecuencia de la reconstrucción de la superficie de cobre, como se observa en el Cu pulido que tiene más predominancia el Cu (100).

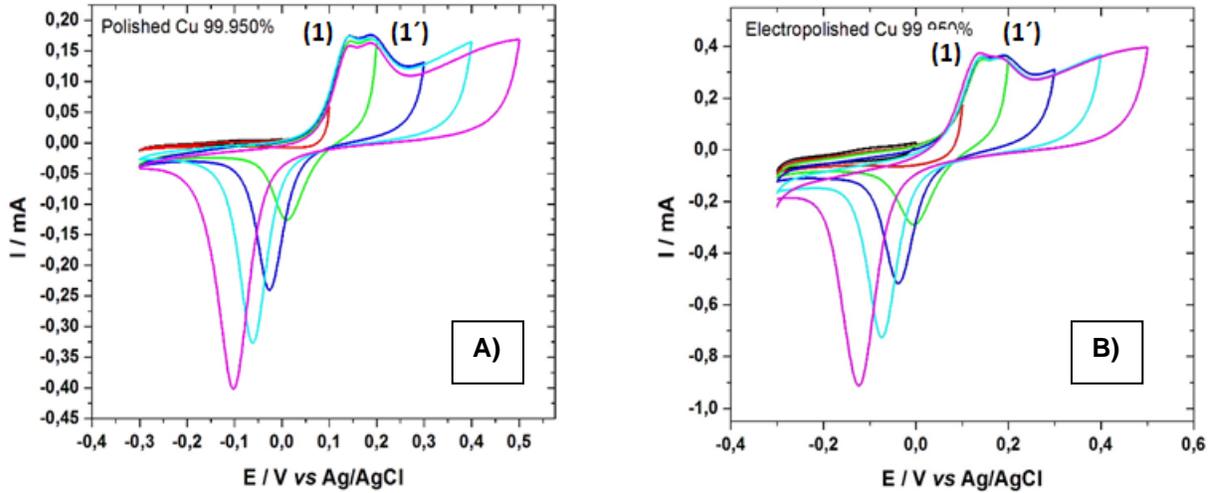


Figura 9: Voltametría Cíclica (VC) de electrodos de Cu DHP A) pulido y B) electropulido en NaOH 0,1 M pH 13; velocidad de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar.

### 5.1.2.2 Cálculo de áreas electroactiva de los electrodos de Cobre

De acuerdo como describe K.K Diao y colaboradores [49] la corriente máxima para una reacción redox es proporcional al área del electrodo.

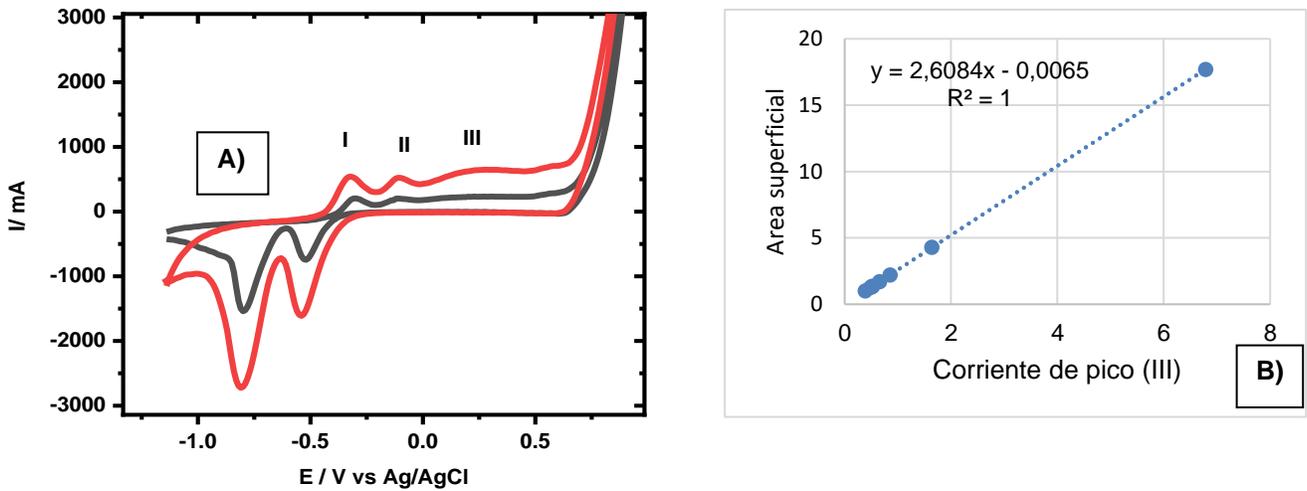
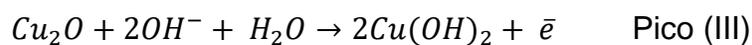
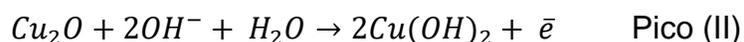
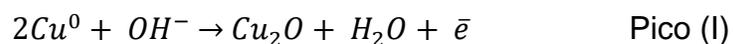


Figura 10: Voltametría cíclica (A) de una típica cobre DHP pulido (línea negra) y electropulido (línea roja), (B) relación lineal del área y máximo de corriente de pico (III). [49]

La Figura 10 muestra la VC típica de los electrodos de cobre y los picos son los siguientes: [49]



Se concluyó que, al realizar la prueba a una velocidad lenta, el pico III es predominante, que se controla directamente mediante la difusión de iones  $OH^-$ .

La Figura 10 muestra que el valor del máximo de corriente del pico III es directamente proporcional al área, por lo que se utilizó este pico.

$$A_E = 2,60 + I_P \quad \text{ec. 1}$$

Donde  $A_E$  es el área ( $cm^2$ ), el pico de corriente máximo  $I_P$  (mA) para todos los electrodos de cobre.

Cabe destacar que esta área se denominó **área electroactiva aparente** debido a que fue la única manera de comparar resultados a partir de áreas. Esta forma de medir área permite comparar áreas electroactivas entre los diferentes electrodos estudiados.

Para la obtención de rugosidad se utilizó la siguiente actuación [55]:

$$Rugosidad = \frac{A_{\text{electroactiva aparente}}}{A_{\text{geométrica}}} \quad \text{ec. 3}$$

### 5.1.2.3 Caracterización electroquímica en electrolito soporte del electrodo de cobre DHP.

Las superficies de cobre DHP pulido y electropulido fueron caracterizadas en  $\text{KHCO}_3$  a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . En la Figura 11, se presentan la VC del Cu pulido (línea negra) y Cu electropulido (línea roja), observándose procesos de oxidación en el Cu. Se puede observar un proceso bien definido e irreversible de oxidación a  $-0,01 \text{ V}$  aprox. vs Ag/AgCl **(1)**, mientras que para Cu electropulido se observa un hombro irreversible de oxidación a  $-0,02 \text{ V}$  aprox. vs Ag/AgCl **(1)**. Estos corresponden al proceso electroquímico de oxidación del cobre. Otro proceso electroquímico que se puede observar en la VC en la disolución del cobre en ambos se aprecia en  $+0,70$  y  $+0,60 \text{ V}$  vs Ag/AgCl **(2)** respectivamente.

Por otro lado, los procesos de reducción que se observan en las VC corresponden a la reducción de  $\text{CuO} \rightarrow \text{CuO}_2$  **(3)** y  $\text{CuO}_2 \rightarrow \text{Cu}^0$  **(4)**. Este proceso se aprecia en Cu pulido a  $-0,40 \text{ V}$  **(3)** y  $-0,5 \text{ V}$  **(4)** vs Ag/AgCl respectivamente y para Cu electropulido solo se aprecia un proceso de reducción que corresponde a  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$  **(3)** a un potencial de  $-0,39 \text{ V}$  vs Ag/AgCl [56].

En conclusión, el cobre con el tratamiento de ácido genera que la superficie cambie electroquímicamente hablando, ya que las corrientes catódicas disminuyen y muchos de los procesos característicos que posee el cobre a este pH desaparecen y se desforman, esto es debido a la transferencia de carga que se genera en la superficie electródica, por el plano cristalino que esta posee en preferencia (100).

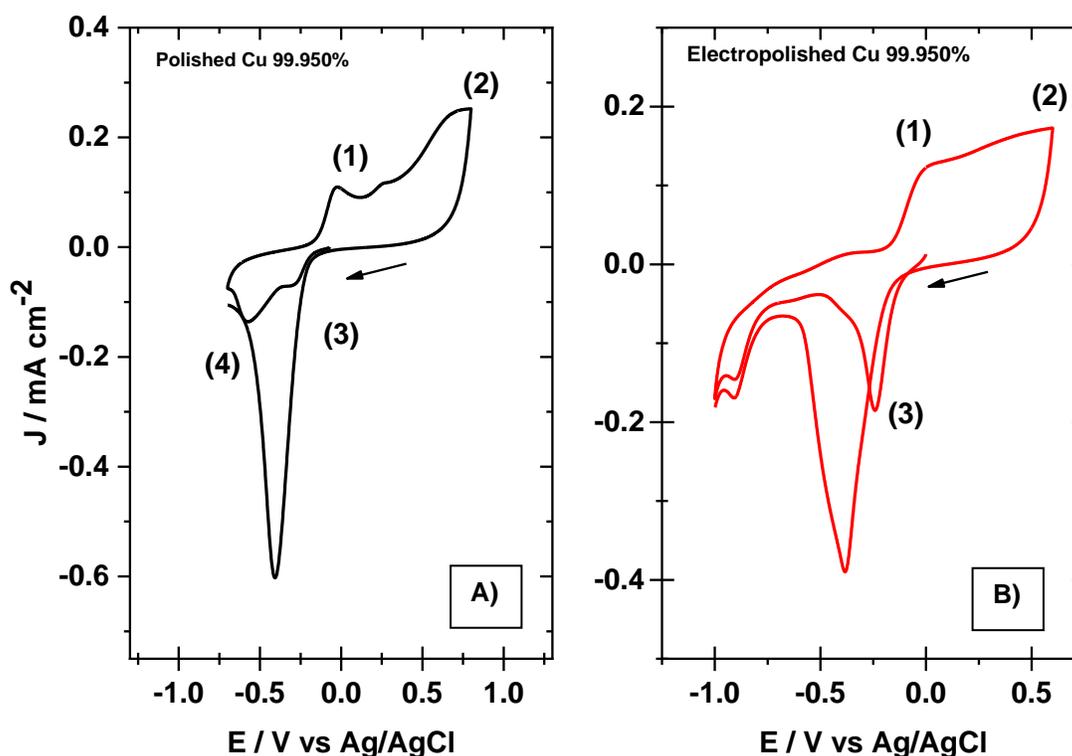


Figura 11: Voltametría Cíclica de electrodos de Cu DHP; A) pulido y B) electropulido en  $\text{KHCO}_3$  0,1M pH 6,8; velocidad de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar.

En la Figura 12 se muestran las curvas de pseudo polarización para el proceso de  $\text{RRCO}_2$ , que se estudian en  $\text{KHCO}_3$  a  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , bajo saturación de Ar y  $\text{CO}_2$  respectivamente. En la Figura 12 (A), muestra que la corriente de reducción que se observa en ausencia de  $\text{CO}_2$  se debe a la reacción de evolución de hidrógeno y posee un onset potential de  $-0,85 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . En presencia de  $\text{CO}_2$  se observa un incremento en la corriente de un 30% y un desplazamiento del potencial onset a  $-0,75 \text{ V vs Ag/AgCl}$  que da cuenta que está ocurriendo otro proceso, que corresponde a la reducción de  $\text{CO}_2$ , además de la reducción de hidrógeno. Esto demuestra que la superficie de Cu DHP es activa para  $\text{CO}_2$ . En La Figura 12 (B) se observa un aumento de un 40% en las corrientes al hacer el estudio con  $\text{CO}_2$  frente a las sin  $\text{CO}_2$ . Por otra parte, se observó un aumento en el potencial de inicio a  $-0,83 \text{ V (B) vs Ag/AgCl}$ , con respecto al estudio de la superficie sin  $\text{CO}_2$ , pero una

disminución con respecto al electrodo pulido en 0,08 V. Los insertos en cada Figura corresponden al zoom de las curvas de pseudo polarización, esto se realiza para mostrar con claridad los corrimientos de los onset potencial para cada curva de pseudo polarización. Estos valores se muestran en la Tabla 2.

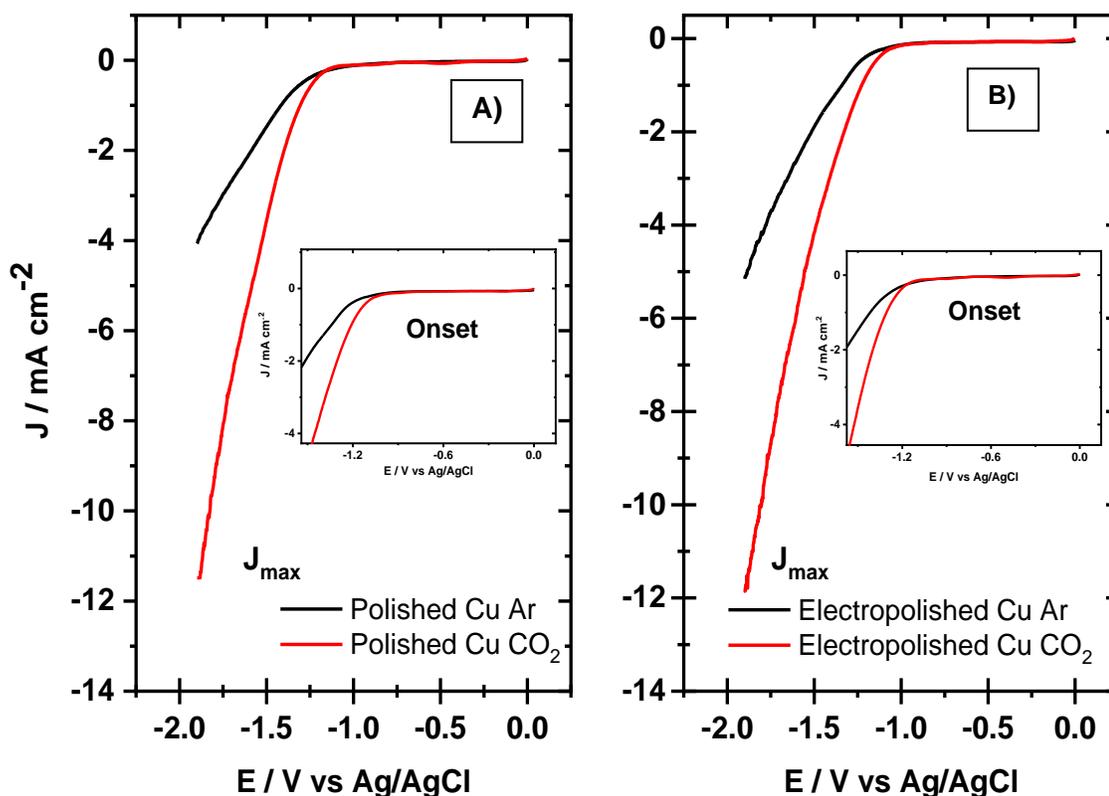


Figura 12: Curvas de pseudo Polarización de electrodos de Cu DHP: A) pulido y B) electropulido en  $\text{KHCO}_3$  0,1M pH 6,8; velocidad de barrido  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar y  $\text{CO}_2$ .

Tabla 2: Rugosidad, densidad de corriente máxima y potencial Onset para las curvas de pseudo polarización de los cobres sin modificar de electrodos de cobre DHP.

Electrodos DHP	Rugosidad (u.a)	$J_{\text{max}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )		Onset (V)	
		Ar	$\text{CO}_2$	Ar	$\text{CO}_2$
Cu Pulido	1,09	-4,0	-11,5	-0,85	-0,75
Cu electropulido	1,26	-5,0	-11,7	-0,85	-0,83

#### 5.1.2.4 Análisis FIA-DEMS: detección *in situ* a tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> sobre electrodos DHP.

En esta sección se detectaron productos *in situ* de reacción de reducción de CO<sub>2</sub> a tiempos cortos de aplicación de potencial a través de cronoamperometría y la técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) acoplada a un análisis de inyección por flujo (FIA) [51]. Este acoplamiento se explica de mejor manera en la parte experimental sección 4.4.

Los transientes de corriente amperométricos convencionales (ACT) y los transientes de corriente de espectrometría de masas (MSCT) para la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> sobre SPE-Cu se registraron en KHCO<sub>3</sub> a 0,1 M.

Como se puede ver en la Figura 13, al aplicar 4 pulsos de potencial las corrientes iónicas para las señales  $m/z = 2,16; 16,06; 28,13; 32,06; 46,00$  aumentan mientras se aplica el primer potencial de  $-1,1$  V vs Ag/AgCl. Estos fragmentos de  $m/z$  se escogieron debido a los productos de hidrocarburos más frecuentes de formación en la reducción de CO<sub>2</sub> en electrodo sobre cobre. Por lo tanto, la configuración FIA-DEMS aparece como un dispositivo adecuado para la detección *in situ* de la producción electroquímica de especies volátiles y gaseosas en electrodos de SPE-Cu para detección de productos de reducción de CO<sub>2</sub>.

Se puede apreciar en la Figura 13 que al aplicar el menor potencial de  $-1,1$  V vs Ag/AgCl se ve un aumento en la corriente iónica de cada uno de los fragmentos  $m/z$ , pero se observa la formación en primer lugar de productos oxigenados como HCOOH, CH<sub>3</sub>OH e H<sub>2</sub> y en segundo lugar la formación de los hidrocarburos como CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Para la Figura 13 (A) que corresponde a cobre pulido DHP y se observa la detección de formiato y metanol con altas corrientes iónicas y que este va disminuyendo con el tiempo al aplicar potenciales mayores, lo que significa que al aumentar el potencial aplicado ocurre una formación mayoritaria de hidrógeno ( $m/z$  2,16) y metano ( $m/z$  16,06) y se observa una disminución de los productos oxigenados. Esto se ratifica al realizar una electrolisis a potencial controlado. En la

Figura 13 (B), del electrodo electropulido, se observó un comportamiento similar al anterior, pero se genera mayor corriente iónica para el fragmento que se atribuye a metano ( $m/z$  16,06) y mucho más para  $H_2$  al incrementar el potencial aplicado y también se observa la detección de pequeñas corrientes iónicas de fragmento  $m/z$  28,13 que se atribuye a etileno que también se observan en la Figura 13 (A). Estos cambios en la detección de productos se basan netamente en el tratamiento del cobre utilizado.

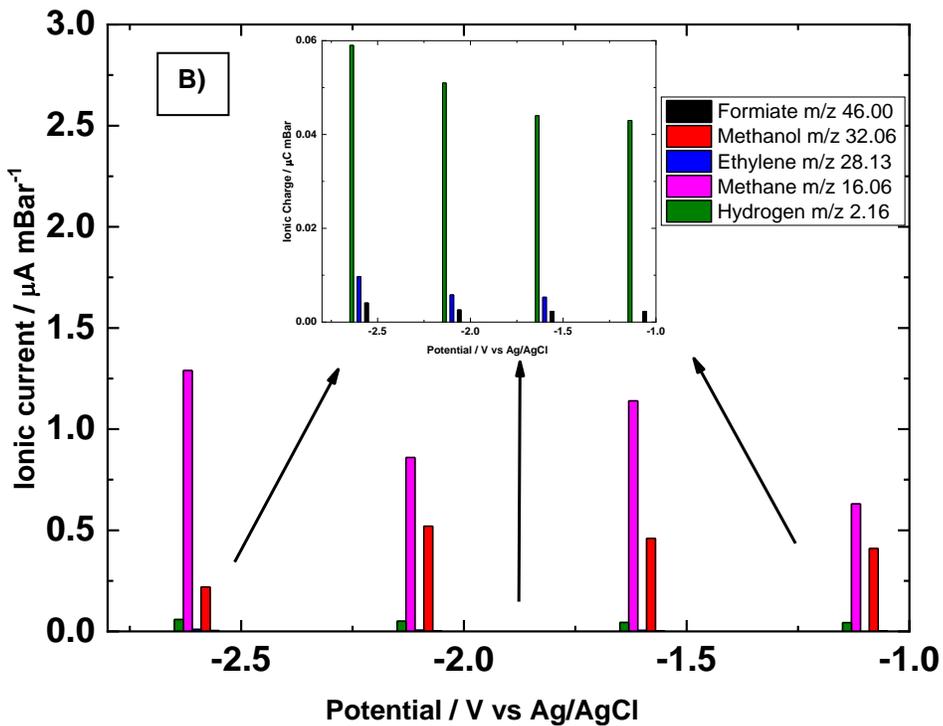
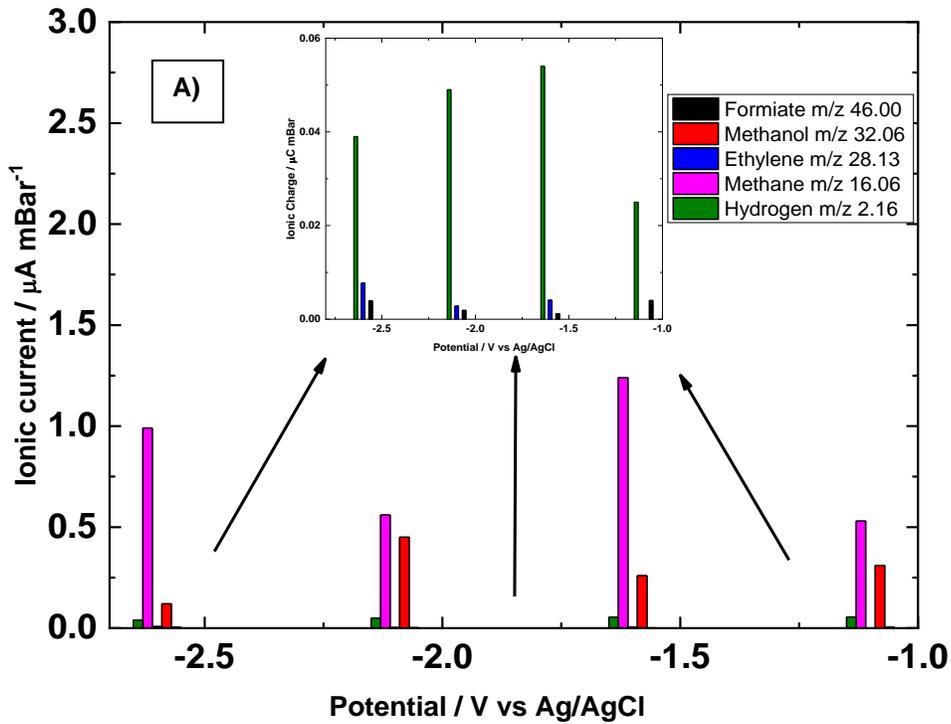


Figura 13: Detección *in situ* por FIA-DEMS de electrodos de cobre DHP. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) Cu pulido; B) Cu electropulido.

### 5.1.2.5 Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y cromatografía gaseosa (GC).

Para estudiar los productos de reacción se realizó una electrolisis a potencial controlado. El experimento se lleva a cabo durante 3 horas a -1,9 V. Este potencial se escoge por los estudios de curvas de pseudo polarización antes vistos. Los productos en fase líquida se cuantificaron usando  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Bruker). Las curvas estándar se hicieron con los productos que se creía que se obtenían en la RRCO<sub>2</sub> en los rangos de concentración de interés. Esto se realizó con estándares internos de dimetilsulfóxido (DMSO) 10 mM y fenol 50 mM, en D<sub>2</sub>O, para análisis de RMN, esto se hizo como el procedimiento publicado por Jaramillo *et al* [27]. Y por GC se inyectaron estándares y se obtuvo las curvas de calibración respectiva para cada producto.

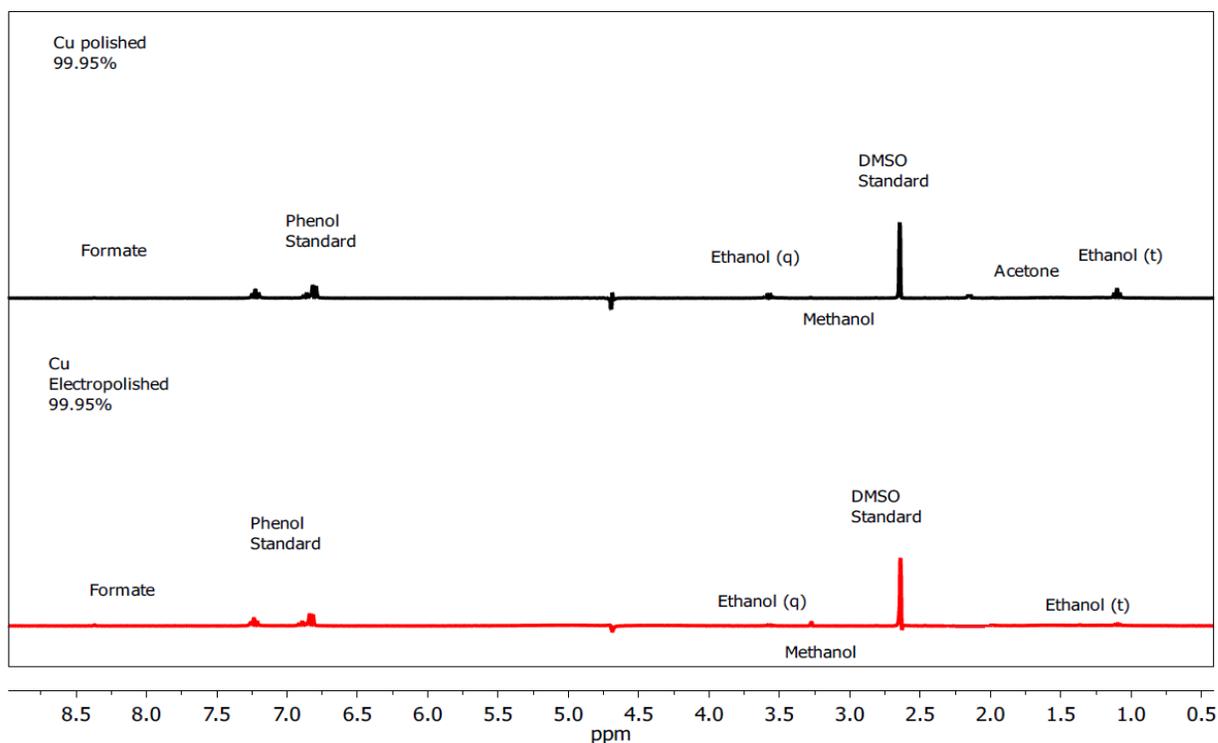


Figura 14: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de CO<sub>2</sub> para Cu DHP; A) Pulido y B) Electropolido.

La Tabla 3 se resumen los productos que se generan en la electrolisis a potencial controlado en los electrodos de Cu DHP pulido y electropulido. En la cual se observa que se generan sobre la superficie varios productos de la  $\text{RRCO}_2$ , y mostró que no son una superficie selectiva para esta reducción, ya que se generan mezclas de hidrocarburos. Las concentraciones se determinaron con una curva de calibración de los productos (Anexo Figuras 61 a 66), integrando las señales de los espectros de RMN e integrando las áreas en los cromatogramas.

Tabla 3: Cuantificación de los productos acuosos de reacción de reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$ , esto se realizó usando  $^1\text{H}$  NMR y cromatografía gaseosa (GC).

	Chemical shift y/o tiempo de retención	$^1\text{H}$ splitting	Productos	Concentración / mM
<b>Estándar Interno</b>				
	7,22	t	Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )	50,00
	6,84	t	Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )	50,00
	6,82	d	Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )	50,00
	2,64	s	DMSO	10,00
<b>Cu Pulido</b>				
$^1\text{H}$	8,37	s	Formiato ( $\text{HCOO}^-$ )	0,120
$^1\text{H}$	3,58	q	Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	0,170
$^1\text{H}$	1,10	t	Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	0,170
$^1\text{H}$	3,28	s	Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	0,060
$^1\text{H}$	2,15	s	Acetona ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_3$ )	0,005
GC	1,04		Metano ( $\text{CH}_4$ )	0,054

GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,013
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,118
<b>Cu Electropulido</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,040
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,090
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,090
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,230
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	--
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,130
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,058
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,234

Los productos gaseosos se determinaron por cromatografía de gases acoplada con detector  $\mu$ TCD y FID; se utilizó dos columnas de silica supelco con tamices moleculares (5 Å), 30 m x 0,53 mm y/o Rt(R)-Silica BOND Columns (fused silica PLOT), con un método isotérmico y flujo constante de 8 mLmin<sup>-1</sup>. Los cromatogramas se muestran en el anexo Figura 72.

La eficiencia faradaica se determinó con la siguiente ecuación:

$$FE = \frac{\text{mol } e^{-} F}{Q \text{ exp}} \times 100 \quad \text{ec. 2}$$

Donde:

$Q_{\text{exp}}$ : es la carga total experimento.

F: constante de Faraday (96500 C).

moles: moles asociados a los productos generados

e<sup>-</sup>: electrones asociados a los productos generados.

En la Tabla 4 se muestra la eficiencia farádica (FE) del proceso, para cada uno de los productos. Se estima la fracción de electrones utilizados en el RRCO<sub>2</sub>. Idealmente, todos los electrones que pasan a través del electrodo se usan en la reacción de RRCO<sub>2</sub> y el sistema muestra entre un 80 y 100% de FE, para el electrodo de DHP de cobre sin modificar. Los valores de FE se calcularon a partir de los productos de reacción detectados y la carga de electrólisis integrada. El GC se calibró con dos mezclas de gases estándar de multicomponente que contiene concentraciones certificadas de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Cada punto de calibración se realizó por triplicado para garantizar la reproducibilidad. La columna también puede detectar otros productos comunes de reducción de CO<sub>2</sub> incluyendo hidrocarburos con 3 carbonos en su estructura, pero solo detectamos por GC: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Por RMN <sup>1</sup>H: formiato, acetona, metanol y etanol. Estos resultados son consistentes con trabajos previo [37], [57], [58]

Tabla 4 : Eficiencia faradaica de diferentes productos de reducción de CO<sub>2</sub>, de la superficie pulida y electropulida de cobre DHP.

Electrodo	Eficiencias Faradaicas (%)							Total
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Formiato	Acetona	Metanol	Etanol	
Cu Pulido	10,38	3,75	8,85	5,78	1,92	8,66	49,08	<b>88,4</b>
Cu Electropulido	17,92	11,99	8,06	1,38	--	23,77	18,61	<b>81,7</b>

Los cálculos de eficiencia muestran que los productos detectados ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  y formiato, acetona, metanol y etanol) representan ~100% de la corriente electroquímica, que proporciona evidencia adicional de que el análisis de producto es preciso. La cuantificación gráfica se muestra en la Figura 15.

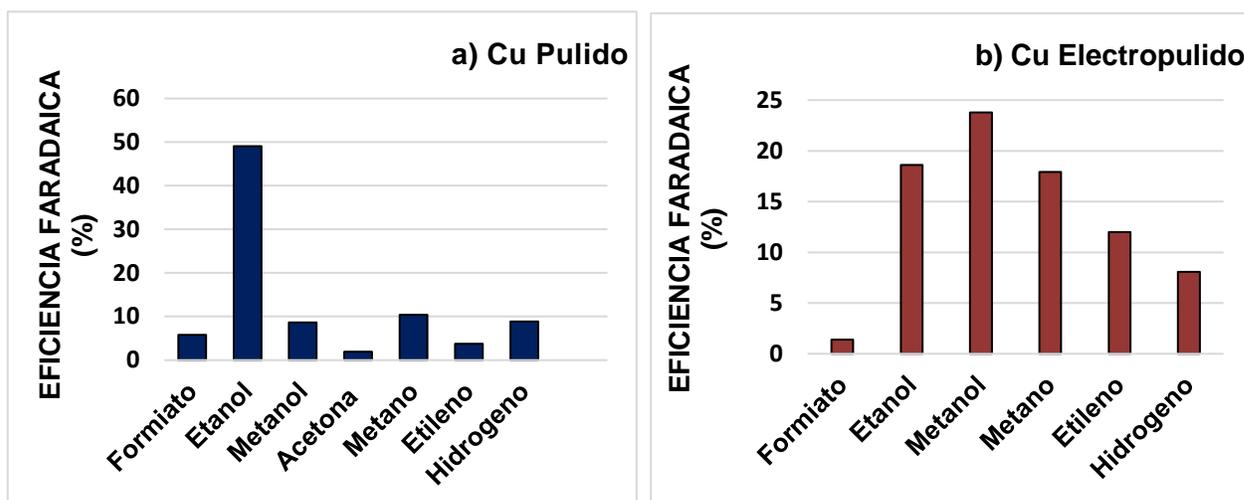


Figura 15 : Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de  $CO_2$  en cobre DHP sin modificar a  $-1,9$  V vs. Ag / AgCl en  $KHCO_3$  0,1 M en una solución saturada de  $CO_2$ .

### 5.1.3 Caracterización morfológica y XRD de Electrodo de cobre DHP modificados con nanocubos (CuCubes).

Como ya se mencionó anteriormente las estructuras cúbicas se prepararon sobre los electrodos de cobre a través de una síntesis *in situ* que recubre la superficie de cobre con alta selectividad y bajo sobrepotencial para la formación de un determinado producto de reacción de reducción de  $CO_2$ , que se suma a la evidencia que posee mayoritariamente sitios (100) para todas las estructuras cúbicas formadas en este tipo de superficie DHP, Figura 17. La literatura muestra que este tipo de orientación cristalina es muy activo para el acoplamiento de C-C. En estas superficies, como se vera más adelante, a través de sucesivos ciclos de oxidación

y reducción en presencia de KCl, la cual cambia la estructura de la superficie del electrodo de partida para generar productos multicarbonados [37].

Al analizar las imágenes SEM para la superficie de cobre con las estructuras cúbicas se puede apreciar que al realizar un estudio de diferentes velocidades de barrido en presencia de KCl se obtienen diferentes tamaños de cubos. Estos tienen un tamaño promedio de 400 nm, 100 nm, 30 nm y 15 nm (Figura 16) La adición de KCl promueve la formación de la estructura cúbica a través de la formación inicial de CuCl bajo condiciones de oxidación. Se sabe que la formación de CuCl forma estructuras cúbicas cuando precipita en soluciones superiores a pH 4[59]. En presencia de agua, CuCl puede convertirse en Cu<sub>2</sub>O a través de una reacción en equilibrio que favorece la formación de óxido de cobre en soluciones neutras y básica con bajas concentraciones de cloruro [60].

Estos resultados apoyan el mecanismo de la formación de cubos descrita anteriormente, en la cual la formación de CuCl y la precipitación de este es responsable de la forma cúbica, pero al ciclarlo se oxida a Cu<sub>2</sub>O. Vale la pena mencionar que el Cu<sub>2</sub>O en la superficie se reduce antes de que comience el RRCO<sub>2</sub>, dejando el cobre metálico (ahora en una estructura cúbica) como la superficie catalítica activa.

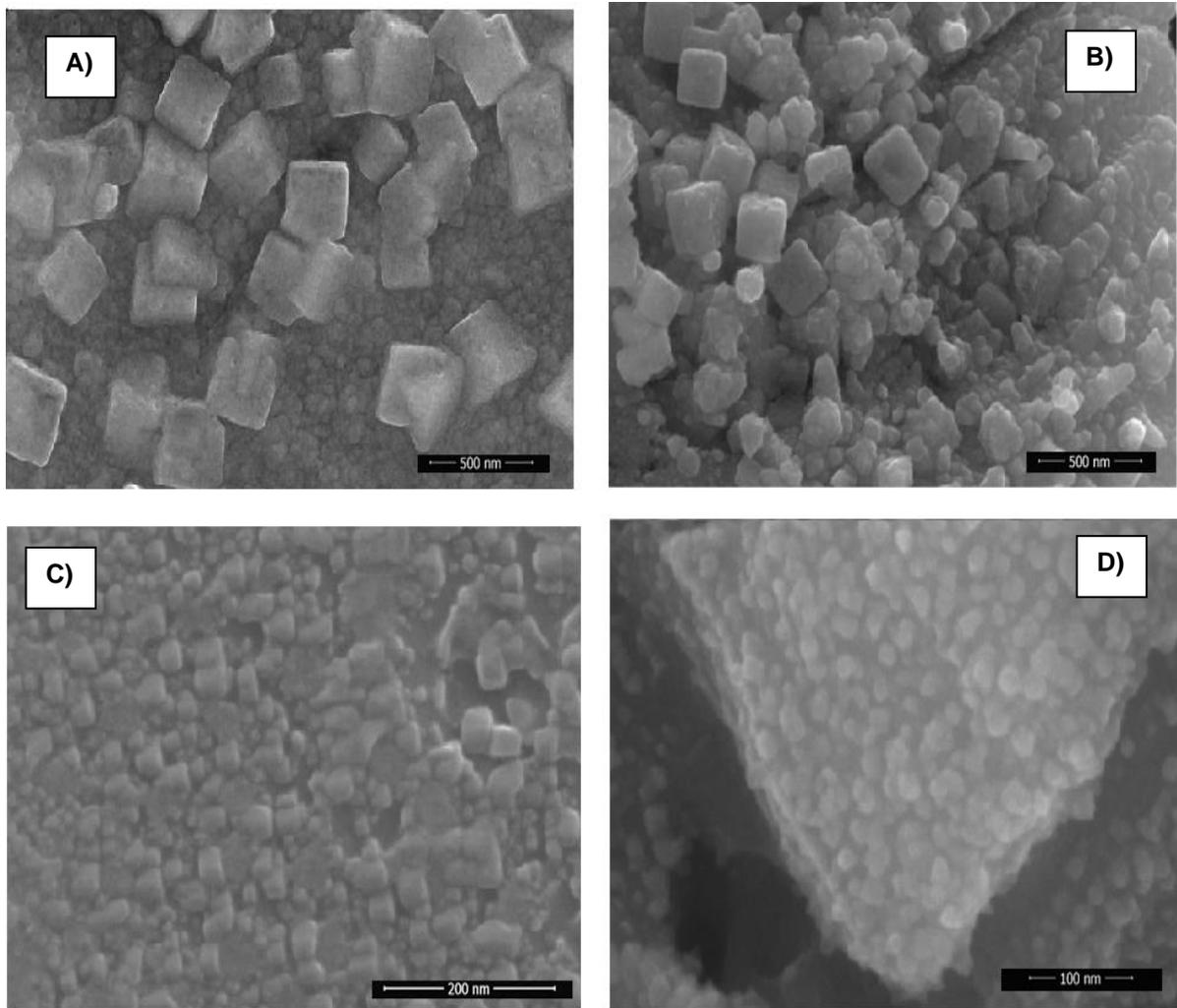


Figura 16 : Imagen SEM de electrodos de cobre DHP; A) Cucube 400 nm; B) CuCube 100 mn; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm; visto a 500 nm, 200 nm y 100 nm.

En la Figura 17 (A) CuCubes 400 nm, los XRD poseen áreas de 339.65 (u.a) para (200) y 181.33 (u.a) para (111) (razón = (intensidad (100) / intensidad (111)) = 1,87). Para la Fig. 17 (B) CuCubes 100 nm, tiene áreas para (200) y (111) de 99,93 (u.a) y 54,28 (u.a) (razón 1,84). Para la Fig. 16 (C) CuCubes 30 nm, se obtienen áreas de 64,74 (u.a) y 24,55 (u.a) (razón 2,64) para (200) y (111) respectivamente y para la Fig. 16 (D) CuCubes 15, posee áreas de 115,87 (u.a) y 50,74 (u.a) (razón 2,28) para (200) y (111). Esto ratifica que al generar una superficie electropulida se forma

una microcristalinidad que hace que las estructuras que crecieron *in situ* tengan una orientación más preferente del plano cristalográfico del cobre (100), y este plano es muy activos para el acoplamiento de enlaces C-C y como se mencionó más arriba, a través de ciclos sucesivos, se puede modificar la superficie para favorecer la generación de productos multicarbonados [50][37].

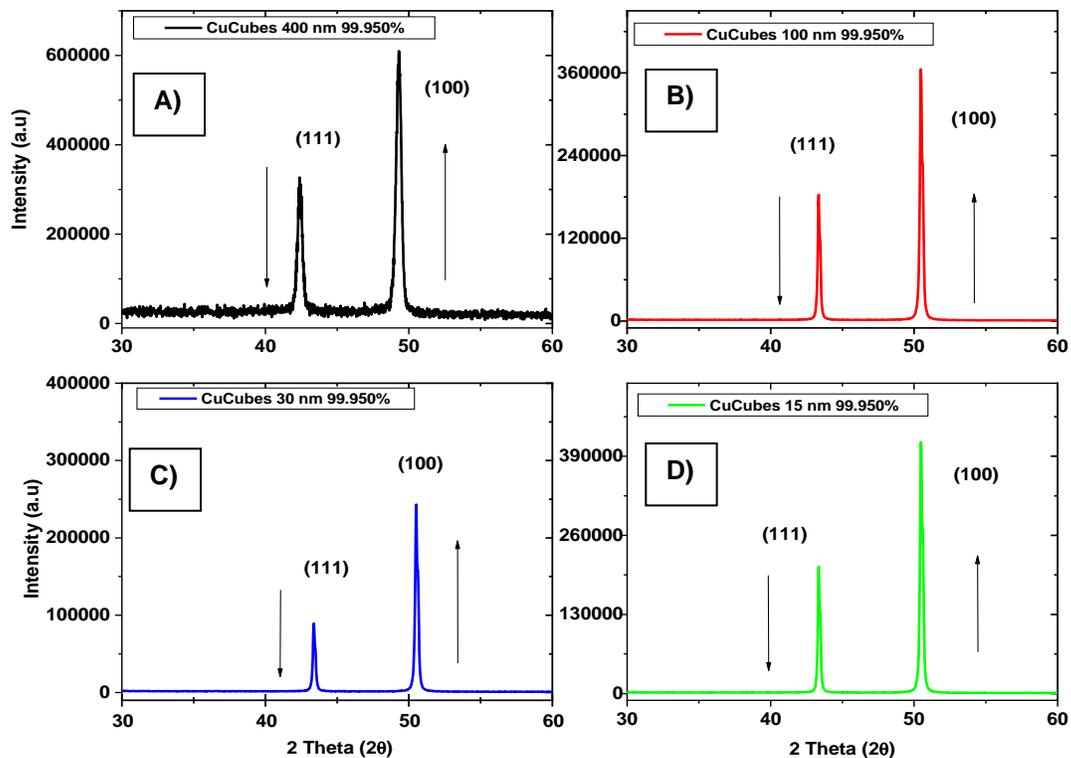


Figura 17 : XRD de electrodo de cobre DHP; A) Cucube 400 nm; B) CuCube 100 mn; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm.

### 5.1.3.1 Caracterización electroquímica de electrodos de cobre DHP modificados con nanocubos (CuCubes).

En la Figura 18, la VC de las estructuras en forma cúbica generadas en la superficie de cobre DHP. Se muestra un cambio en la corriente capacitiva de los voltamogramas que disminuyen en casi un 90%, con respecto a las sin modificar (pulida y electropulida), esto se debe a que las nanopartículas poseen una transferencia de carga distinta y de menor corriente, que una superficie sin nanoestructuras, lo que las hace una superficie más parecida a lo que sucede con los microelectrodos, el cual no se generan corriente capacitiva y en la cual la difusión es radial. En el caso de los electrodos modificados, con nanoestructuras, hay un solapamiento de la difusión radial que hace que disminuya la corriente capacitiva en comparación con un electrodo macizo (sin nanoestructuras) y esta difusión es planar entre el electrodo solución [61]. Por esto se genera un cambio en los voltamogramas antes vistos.

También se observa los mismos procesos antes mencionados en la Figura 11. En la Figura 18 (A) observaron dos procesos de oxidación del cobre a un potencial de  $-0,06\text{ V}$  **(1)** y  $+0,1\text{ V}$  vs Ag/ AgCl **(2)** y un solo proceso de reducción de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$  a  $-0,25\text{ V}$  vs Ag/AgCl **(3)** y se desplaza a potenciales menos negativos con respecto a la superficie sin las estructuras cúbicas, este proceso se desplaza en casi  $0,5\text{ V}$  vs Ag/AgCl, con respecto al electrodo electropulido. Para las Figuras 17 (B, C y D) el proceso de oxidación del cobre se aprecia a  $+0,15\text{ V}$  vs Ag/AgCl **(1)** aprox. y el proceso de reducción de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$  es  $-0,20$ ;  $-0,22$  y  $-0,32\text{ V}$  vs Ag/AgCl **(3)**, respectivamente.

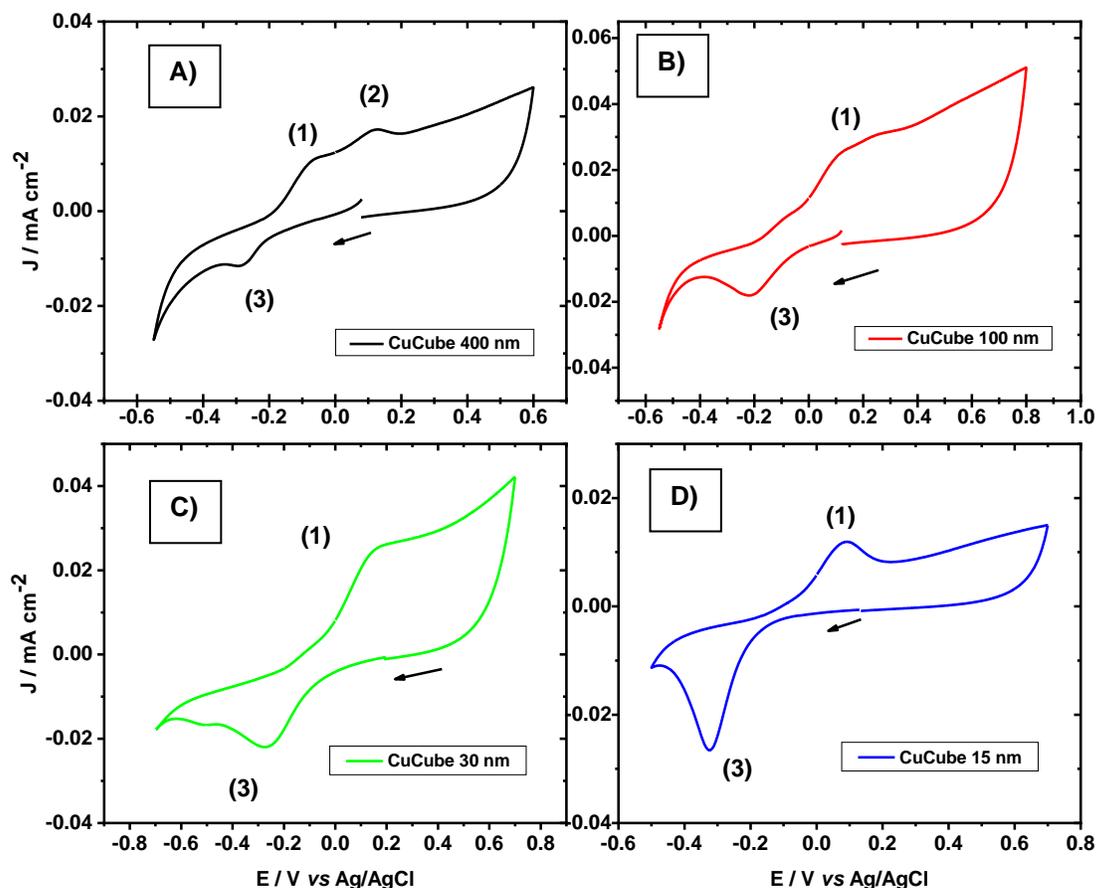


Figura 18 : Voltamogramas cíclicos de electrodo de cobre DHP; A) Cucube 400 nm; B) CuCube 100 nm; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm; Electrolito de  $\text{KHCO}_3$  solución saturada Ar 0,1 M, velocidad de barrido =  $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ .

Las curvas de pseudo polarización de la Figura 19, muestra que no se genera un aumento en la densidad de corriente tan drástica como en la superficie sin modificar electropulida, pero si se genera un aumento en el onset potential (zoom inserto en la Figura 19) para cada estructura en forma cúbica. Estos valores (Tabla 5) son -0,50 V (A), -0,45 V (B), -0,45 V (C), -0,44 V (D) vs Ag/AgCl. Se genera un desplazamiento en casi 0,4 V vs Ag / AgCl aprox. respecto a la superficie electropulida.

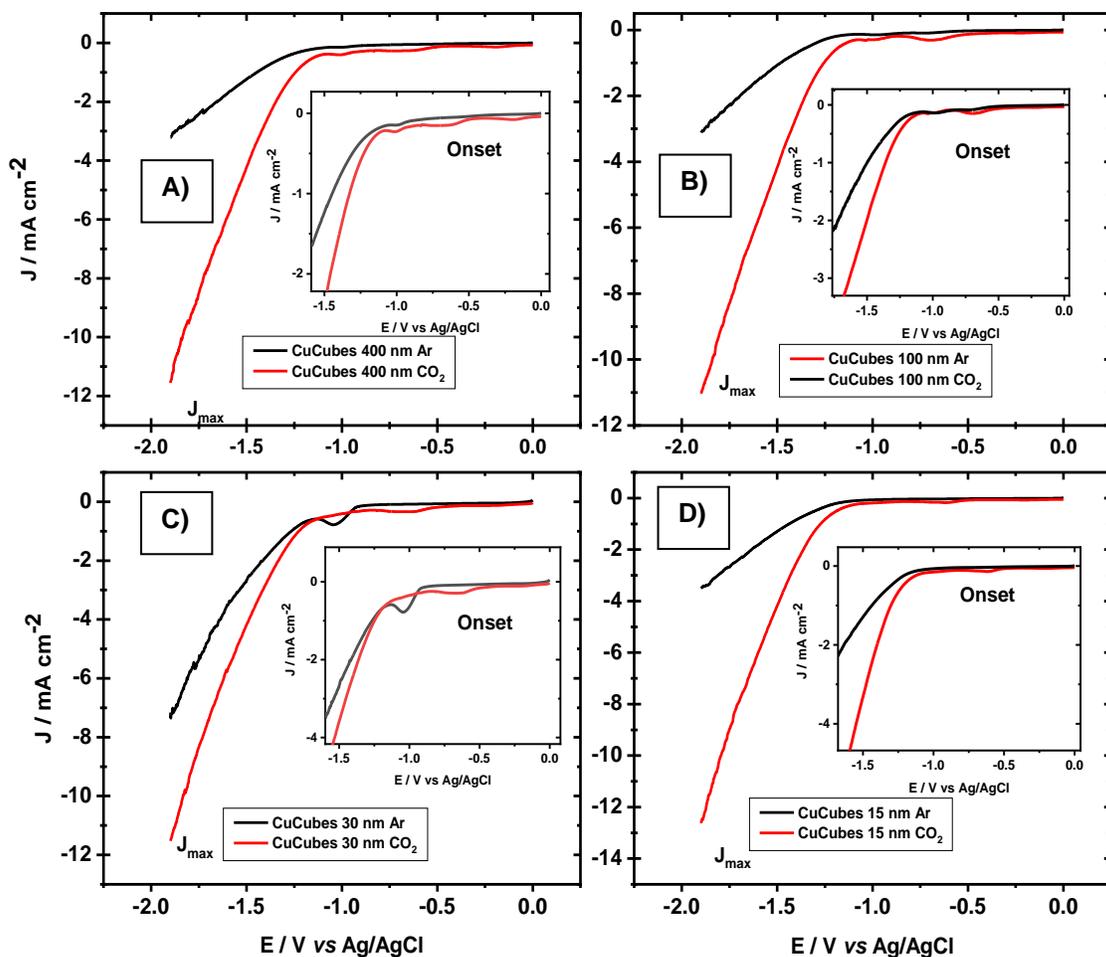


Figura 19: Curva de pseudo polarización (PC) Electrodo de cobre DHP; A) CuCube 400 nm; B) CuCube 100 nm; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm; Electrolito: 0,1 M  $\text{KHCO}_3$ ; Velocidad de barrido =  $0,005 \text{ Vs}^{-1}$  (PC); Solución saturada de  $\text{CO}_2$ ; Sin velocidad de rotación.

Tabla 5 : Rugosidad, densidad de corriente máxima y potencial Onset para las curvas de pseudo polarización de los cobres modificados *in situ* con estructuras cúbicas del electrodo de cobre DHP.

<b>Electrodo</b>	Rugosidad (u.a)	J <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) Ar	Onset (V) Ar	J <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) CO <sub>2</sub>	Onset (V) CO <sub>2</sub>
CuCubes 400 nm	2,21	-3,20	-0,74	-11,6	-0,50
CuCubes 100 nm	1,54	-3,20	-0,83	-11,4	-0,45
CuCubes 30 nm	1,37	-7,40	-0,79	-11,6	-0,45
CuCubes 15 nm	1,36	-3,60	-0,76	-12,6	-0,44

### 5.1.3.2 Análisis FIA-DEMS: detección *in situ* en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> sobre electrodos DHP modificados con estructuras cúbicas.

Como se mencionó anteriormente aquí se analizan y detectan los productos generados en la reducción de CO<sub>2</sub> a través de FIA-DEMS.

En la Figura 20 se observa que al aplicar potenciales por cronoamperometría de -1,1 a -2,5 V vs Ag/AgCl cada 0,5 V por 120 s se ve un aumento en la corriente iónica de cada uno de los fragmentos m/z, que se estudiaron.

Para la Figura 20 (A) que corresponde a los cubos de 400nm se observa la detección del fragmento formiato (m/z 46,00) y que este va disminuyendo con el tiempo al aplicar potenciales mayores -1,1 V, lo que significa que al aumentar el potencial aplicado ocurre una formación mayoritaria de CH<sub>4</sub> (m/z 16,06) y se observa formación de etileno (m/z 28,13) y no de metanol (m/z 32,06). Lo que se ratifica al realizar una electrolisis a potencial controlado a -1,9 V vs Ag/AgCl. Para la Figura 20 (B), del electrodo de cubos de 100 nm, se observa un comportamiento similar al anterior, pero se genera mayor corriente iónica para hidrógeno (m/z 2,16) al incrementar el potencial aplicado y también se observa la detección de pequeñas corrientes iónicas de m/z 28,13 de etileno y metanol que no se observan en la Figura

20 (A). en la Figura 20 (C) se observa el mismo comportamiento anterior con un incremento en la formación de formiato y metanol. Lo mismo ocurre en la Figura 20 (D), para las estructuras cúbicas de 15 nm en el cual se obtienen mayores corrientes iónicas de hidrógeno molecular y metanol. Estos cambios en la detección de productos se basan netamente en el tamaño de las estructuras cúbicas que se forman *in situ* en la superficie.

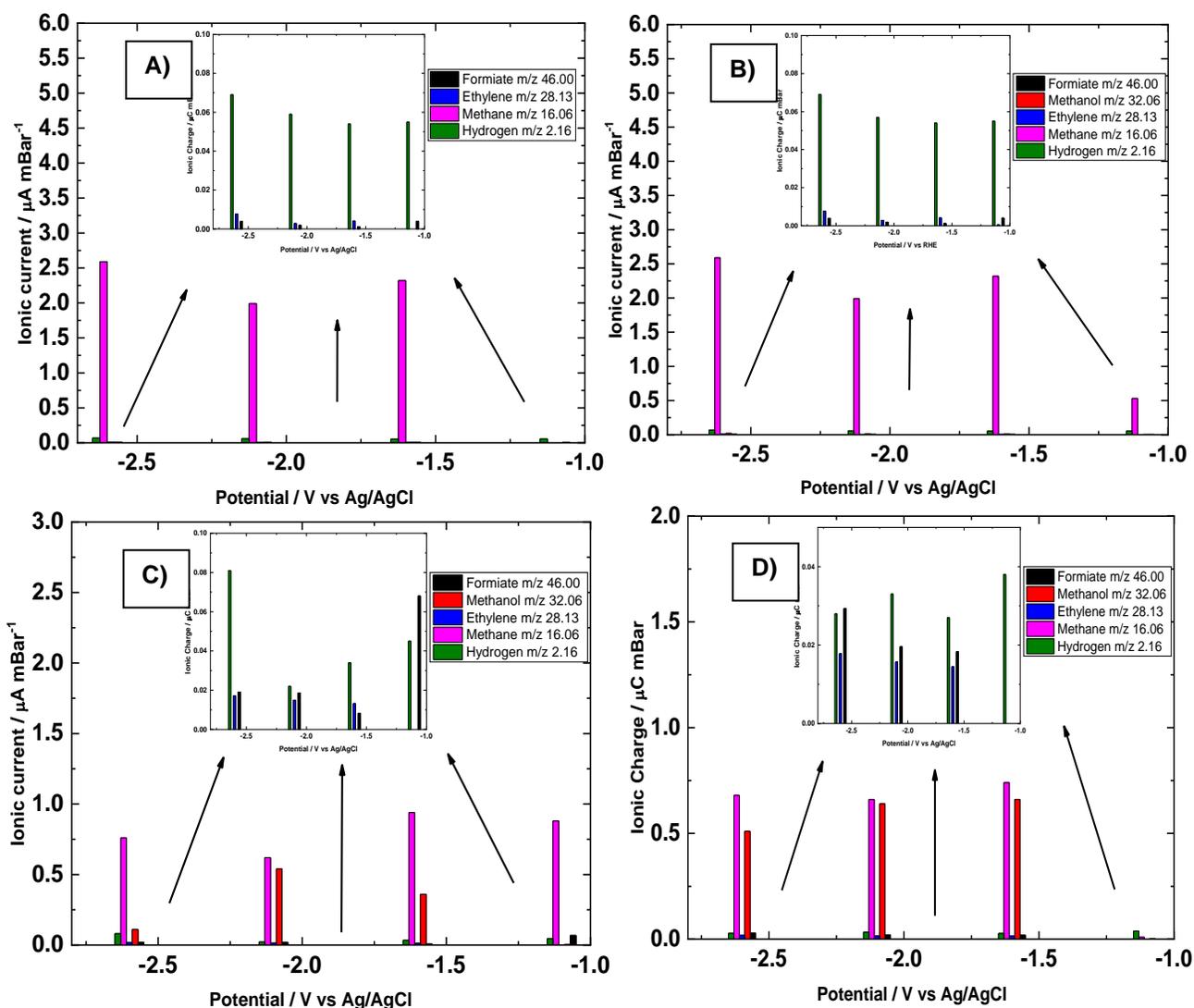


Figura 20 : Detección *in situ* por FIA-DEMS de electrodos de cobre DHP. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) CuCube 400nm; B) CuCube 100nm; C) CuCube 30nm; D) CuCube 15nm.

### 5.1.3.3 Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC).

Para estudiar los productos de reacción de los diferentes tamaños de las estructuras cúbicas de cobre DHP, se realizó una electrolisis a potencial controlado. Este experimento se lleva a cabo durante 3 horas a  $-1,9$  V vs Ag/AgCl, al igual como se mencionó en la sección 4.4 Electrolisis. Los cromatogramas se muestran en el anexo Figura 73.

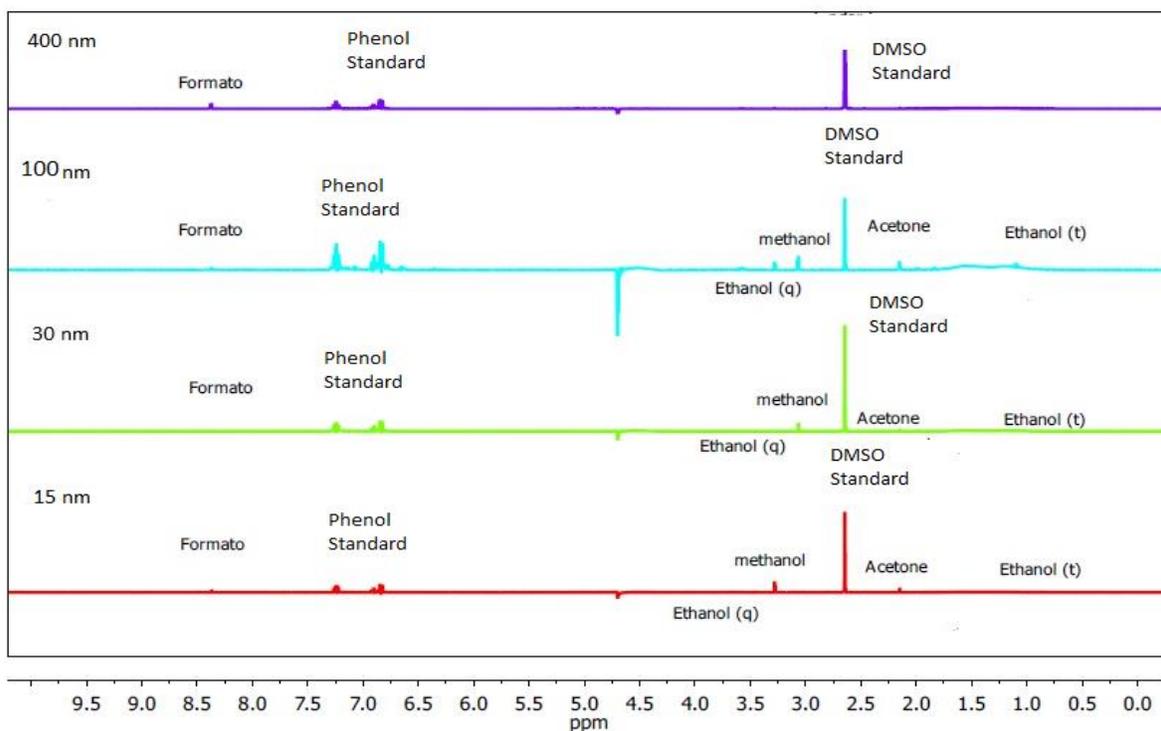


Figura 21: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  para electrodos de Cu DHP; A) Cucube 400 nm; B) CuCube 100 nm; C) CuCube 30 nm; D) CuCube 15 nm.

En la Tabla 6 se resumen los productos que se generan en la electrolisis a potencial controlado de los electrodos de Cu DHP con estructuras cúbicas. En la cual se observa los productos generados por la  $\text{RRCO}_2$ , en este análisis se puede apreciar que no son una superficie selectiva para esta reducción, a excepción de la estructura cúbica de mayor tamaño (400 nm). Las concentraciones se determinaron

con una curva de calibración para cada uno de los productos e integrando las señales de los estándares internos en los espectros de RMN y obteniendo las áreas en los cromatogramas como se había mencionado (Anexo Figura 73).

Tabla 6: Cuantificación de los productos acuosos de reacción de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, esto se realizó usando <sup>1</sup>H NMR y cromatografía gaseosa.

	Chemical shift y/o tiempo de retención	<sup>1</sup> H splitting	Productos	Concentración / mM
<b>Estándar Interno</b>				
	7,22	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,84	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,82	d	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	2,64	s	DMSO	10,00
<b>CuCube 400 nm</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	1,200
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,274
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,031
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,157
<b>CuCube 100 nm</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,086
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,046
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,046
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,011
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,061
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,132

GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,041
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,161
<b>CuCube 30 nm</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,106
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,325
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,325
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,058
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,028
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,063
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,032
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,164
<b>CuCube 15 nm</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,165
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,048
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,048
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,149
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,092
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,012
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	--
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,174

En la Tabla 7 podemos ver las Eficiencias Farádicas (FE) de cada uno de los procesos de RRCO<sub>2</sub> para las estructuras cúbicas en la superficie de cobre DHP. Estas FE se obtuvieron de la forma antes señalada sección anterior.

Los sistemas muestran entre un 80 y 100% de FE, para el electrodo de Cu modificados con cubos. Los valores de FE se calcularon a partir de los productos de reacción detectados y la carga de electrólisis integrada.

Tabla 7: Eficiencia faradaica de diferentes productos de reducción de CO<sub>2</sub>, de las superficies de cobre DHP modificado con estructura de forma cubica.

<b>Eficiencias Faradaicas (%)</b>								
<b>Electrodo</b>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Formiato	Acetona	Metanol	Etanol	<b>Total</b>
CuCube 400nm	48,97	3,88	4,83	47,08	--	--	--	<b>104,7</b>
CuCube 100nm	24,58	11,45	7,49	4,00	22,71	1,54	12,85	<b>84,6</b>
CuCube 30nm	8,55	8,54	5,56	3,59	7,59	5,90	45,78	<b>85,5</b>
CuCube 15nm	3,35	5,25	6,62	6,28	21,01	17,02	20,10	<b>79,6</b>

En la Figura 22 se muestran gráficamente los porcentajes de eficiencias faradaicas, para cada nanoestructura cúbica en la superficie metálica DHP para la RRCO<sub>2</sub>. Aquí se muestra que la superficie más selectiva entre los cubos es la de mayor tamaño de 400 nm donde se producen compuestos con C1 y C2. El porcentaje para productos C1 en EF es 96,05 % y para compuestos C2 es 3,88 % y para productos oxigenados el porcentaje es 47,08 %. En conclusión, la superficie de CuCubes de 400 nm es más selectiva para productos C1. La superficie de cubos de 100 nm genera productos de la RRCO<sub>2</sub> de C1 y C2+, donde el porcentaje de EF para producto C1 es 30,12 % y para C2+ es 47,01 %, por ende, esta superficie es selectiva para reducir CO<sub>2</sub> en compuestos C2+. La estructura cúbica de 30 nm reduce CO<sub>2</sub> también a productos C1 y C2+, con porcentajes 18,04 % y 61,91 % respectivamente, aquí se genera una superficie selectiva para productos C2+. La superficie con los cubos de 15 nm también reduce productos C1 y C2+ con porcentajes de 26,65 % para C1 y 46,36 % para C2+, lo que nos produce una superficie favorable para productos C2+.

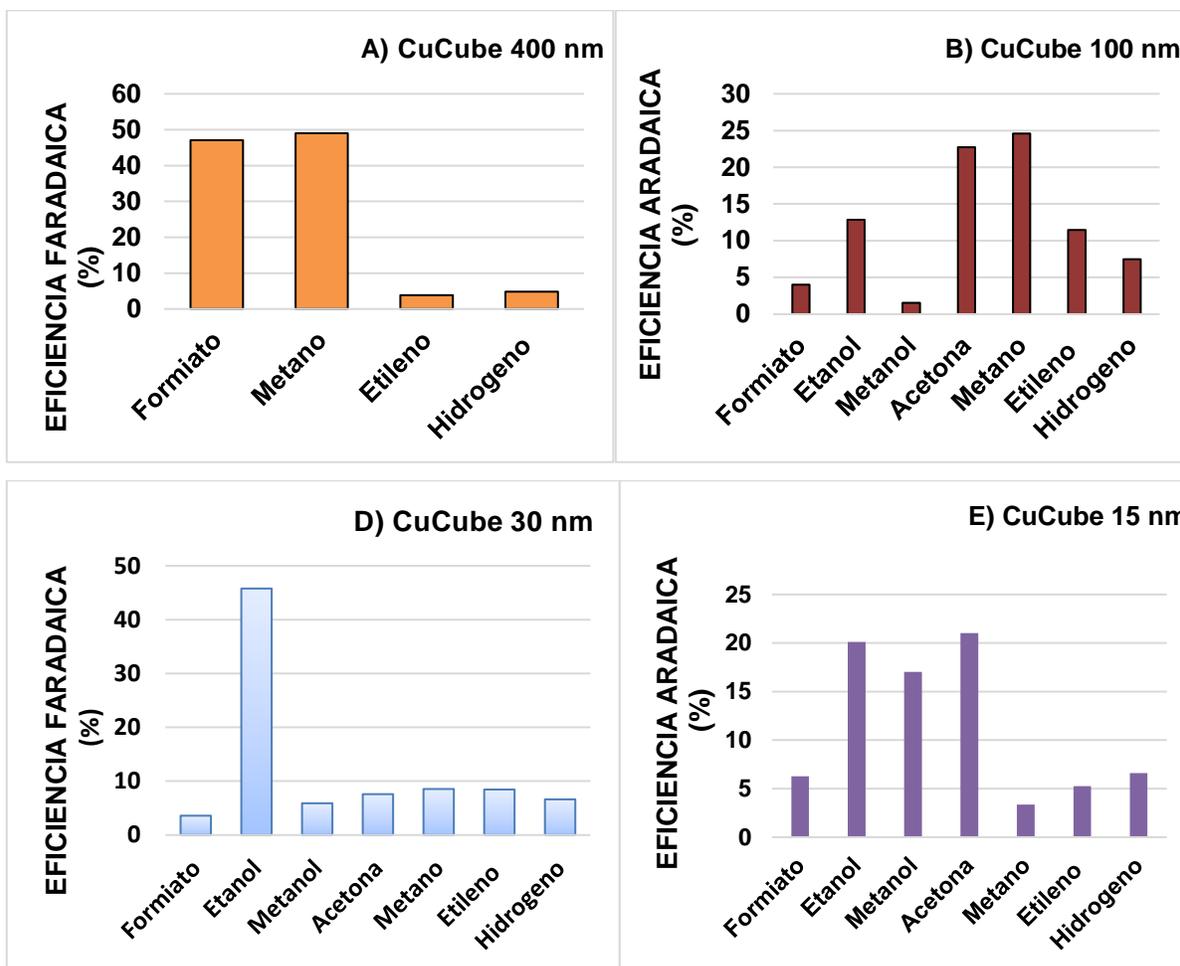


Figura 22: Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO<sub>2</sub> sobre cobre de DHP modificado con estructuras cúbicas de diferentes tamaños a -1,9 V vs. Ag / AgCl en KHCO<sub>3</sub> 0.1 M en una solución saturada de CO<sub>2</sub>.

#### 5.1.4 Caracterización morfológica y XRD de Electroodos de cobre DHP modificados con nanohilos (CuNws).

En la Figura 23 muestra el escaneo de microscopía electrónica barrido (SEM) de la película de hilos modificadora de la superficie, en la cual llamaremos **CuNwa** a los hilos que crecen de forma horizontal y **CuNwb** a los que crecen en forma vertical en la superficie de cobre DHP, en ambas se observa que toda la superficie de la lámina de Cu está recubierta uniformemente con CuNws.

Para CuNwa, la imagen SEM obtenida revela además que los nanohilos formados son de un diametro entre 70 y 100 nm y decenas de micrómetros de longitud. Al realizar la reducción electroquímica, los CuNwa se genera una morfología unidimensional, sin embargo, se observa que los nanohilos son sinuosos y rugosas en la superficie.

Como se mencionó en la metodología los CuNwb se generan películas de sílice mesoporosas orientadas a través de la aplicación de un potencial (informado anteriormente) con un crecimiento asistido de películas de sílice. Se obtienen estructuras ordenadas y las películas delgadas de sílice microporosa requieren la aplicación de un potencial catódico capaz de cumplir con las óptimas condiciones. Los potenciales óptimos dependen en el material del electrodo, en este caso cobre -1,2 a -1,3 V vs Ag/AgCl. La delgada película de sílice genera canales de mesoporos orientando que normalmente hacen crecer nanohilos de cobre en la superficie que crecen casi linealmente con la electrodeposito de las películas mesoporosas y se generan los nanohilos verticales en la superficie, como se ve en la Figura 21 b, los cuales tiene un diametro aproximado de 100 nm.

Por difracción de rayos X se puede observar que el plano cristalino preferente haciendo nanohilos horizontales y verticales en la superficie DHP es (111) sobre la (100), haciendo una superficie idonea para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> a compuestos con un solo carbono en su estructura (Ver Figura 23). Con una razón de intensidades (razón = (intensidad (111) / intensidad (100))) de 3,05, con áreas de (111) 19,42 u.a y (100) 10,23 u.a para (CuNwa) y CuNwb tiene una razón de 3,74 y con áreas 44,1 u.a y 18,51 u.a respectivamente. Los que señala esta relación de

áreas es la predominancia del plano (111), con relación del plano (100).

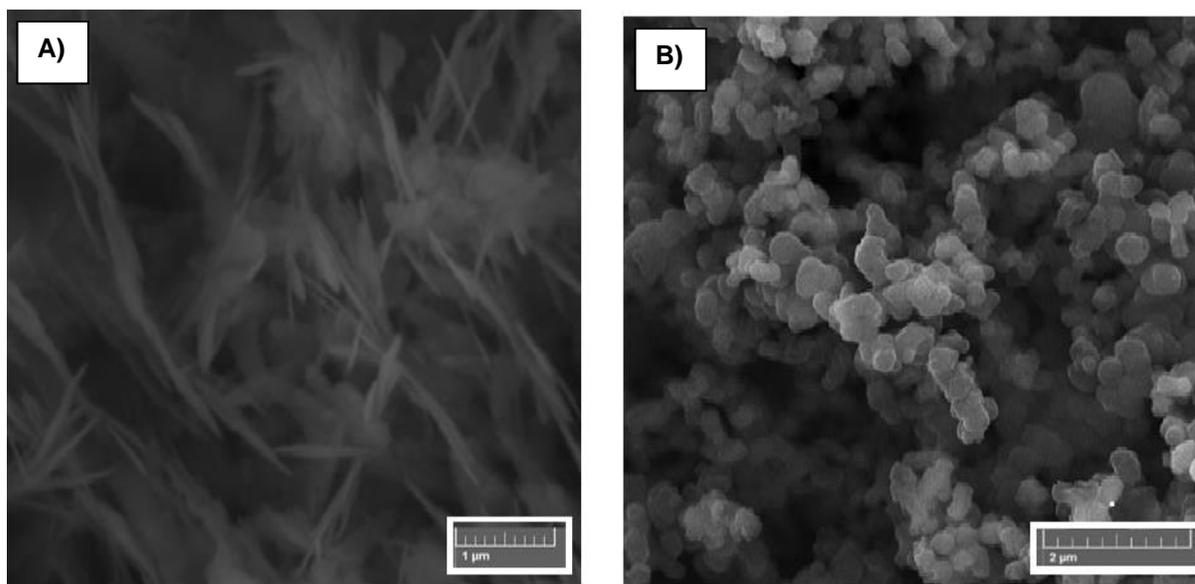


Figura 23: Imágenes de SEM de los electrodos de Cu DHP; CuNwa vistos a  $1\mu\text{m}$ ; B) CuNwb vistos a  $2\mu\text{m}$ .

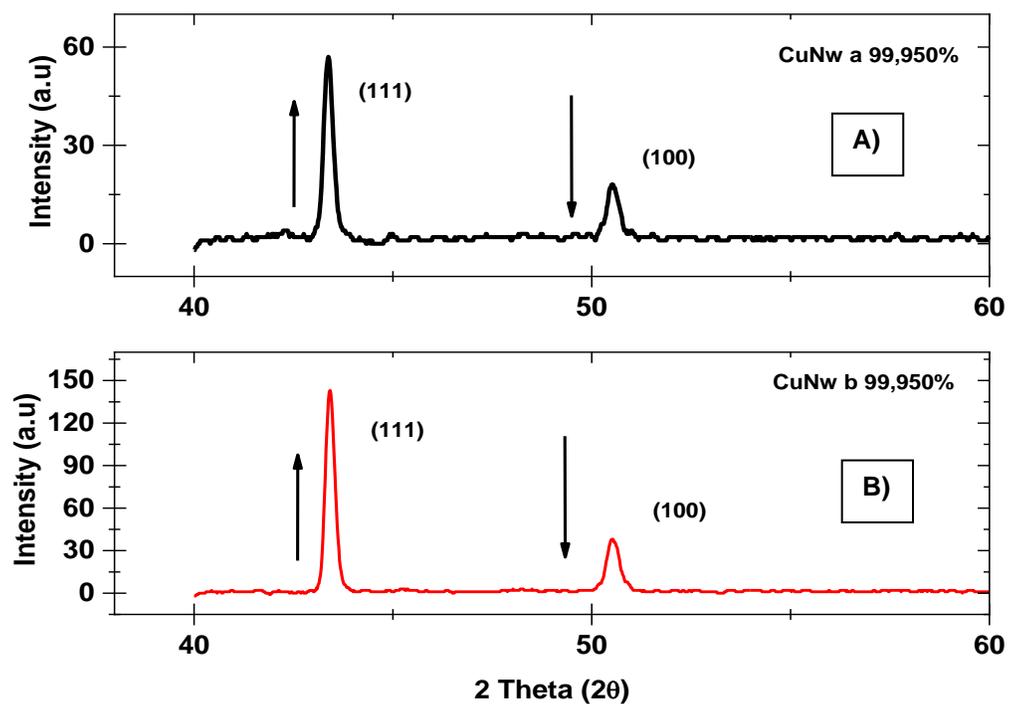


Figura 24: Difractogramas XRD electrodos de Cu DHP; a) CuNw a y B) CuNw b respectivamente.

#### 5.1.4.1 Caracterización electroquímica de electrodos de cobre DHP modificados con nanohilos (CuNws).

Las superficies de cobre DHP modificada *in situ* con nanohilo **CuNw a y b** fueron caracterizadas en  $\text{KHCO}_3$  a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . En la Figura 25 se observa diferencias notorias en ambos voltametrías. Para los dos VC se observan procesos irreversibles. Los dos voltamogramas estudiados presentan diferentes potenciales a circuito abierto (OCP) lo que indica que hay diferencias en las superficies electródicas. En el VC de la Figura 25 (A) se observa un hombro poco definido marcado como **(1)** que se atribuye al proceso de oxidación del cobre a  $+0,20 \text{ V vs Ag/AgCl}$  y este mismo proceso se observa en la Figura 25 (B) a  $-0,030 \text{ V (1)}$  y otro hombro a  $+0,10 \text{ vs Ag/AgCl}$  marcado como **(2)**, estos dos procesos electroquímicos en este VC se tiene una forma mejor definido que el anterior. Y los procesos de reducción se observan para el proceso  $\text{Cu}_2\text{O/CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$  marcado como **(3)** a  $-0,25$  y  $-0,30 \text{ V vs Ag/AgCl}$  para CuNw a y b respectivamente.

La forma del voltamograma para la Figura 25, nos muestra procesos poco definidos para ambos hilos, ya que carece de picos definidos (ausencia de cualquier proceso electroquímicos de superficie), es debido a la orientación cristalina preferente para el plano (111) similar a lo reportado por Hori et al. [31] que está de acuerdo con el análisis XRD antes vistos.

Para la Figura 26 representa la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$  para ambos nanohilos de Cu se examinó mediante voltametría de barrido lineal (LSV) o curvas de pseudo polarización en el electrolito de  $\text{KHCO}_3$  a  $0,1 \text{ M}$  saturado con  $\text{CO}_2$  y Ar a baja velocidad de barrido de  $0,005 \text{ V s}^{-1}$ . Los LSV se realizan vs Ag/AgCl que permitió comparar los onset potencial del proceso de reducción, como la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en el entorno saturado de Ar y los dos procesos simultáneos de reducción de HER y  $\text{CO}_2$  en un entorno saturado de  $\text{CO}_2$ .

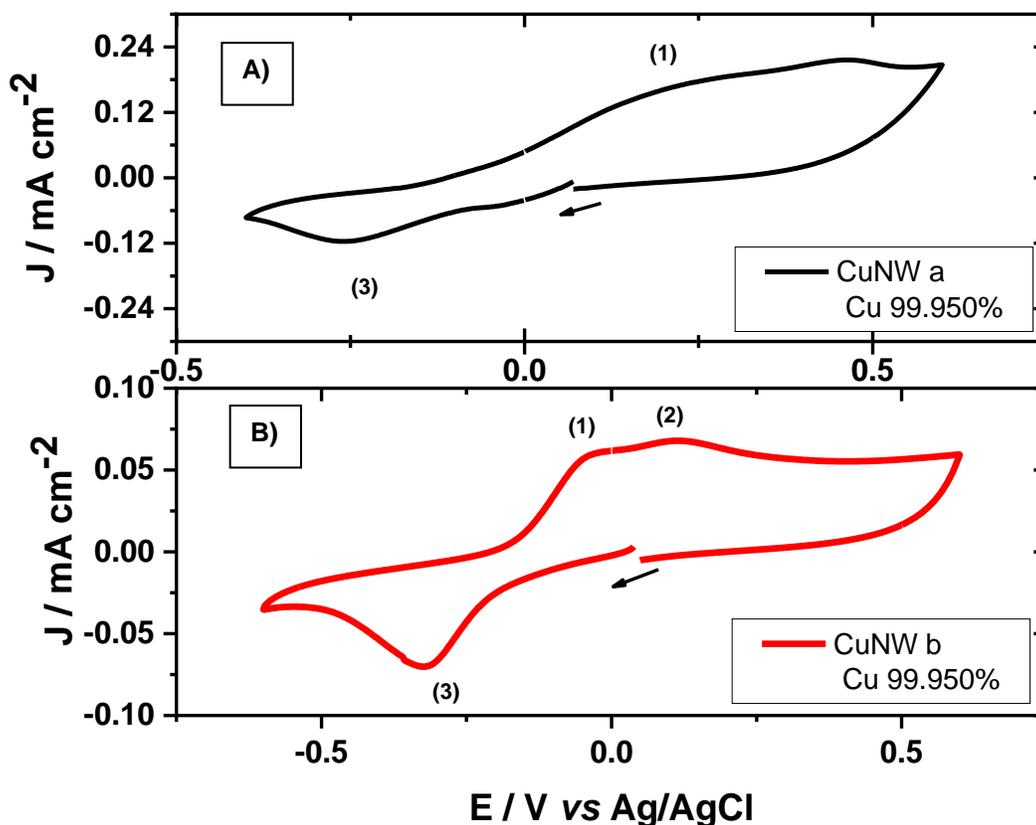


Figura 25: Voltametría Cíclica de los electrodos de Cu DHP: A) CuNw a; B) CuNw b; en  $\text{KHCO}_3$  0,1M pH 6,8; velocidad de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar.

En el electrolito de bicarbonato de potasio saturado con  $\text{CO}_2$ , el electrodo CuNwa (Figura 24 a) exhibe un cambio de corriente catódica significativa de aprox. de  $-8,01 \text{ mAcm}^{-2}$  (ver Tabla 8) más que el estudio con Ar y un potencial de inicio (onset) de  $-0,99 \text{ V}$  (Ar) y  $-0,23 \text{ V}$  ( $\text{CO}_2$ ) lo que nos da un desplazamiento de  $0,76 \text{ V}$  hacia potenciales más positivos en el análisis con  $\text{CO}_2$ . Para el electrodo CuNwb (Figura 24 b) exhibe un aumento de densidad de corriente de aprox.  $11,53 \text{ mAcm}^{-2}$  más que el estudio sin  $\text{CO}_2$  y un onset potencial de  $-0,77 \text{ V}$  para el estudio en Ar y  $-0,26 \text{ V}$ , esto nos muestra un desplazamiento más favorable para el estudio con  $\text{CO}_2$  de casi  $0,50 \text{ V}$ . Y al comparar los dos hilos el que se desplaza a potenciales más favorable y tiene una mayor densidad de corriente es el electrodo CuNwa, Tabla 8.

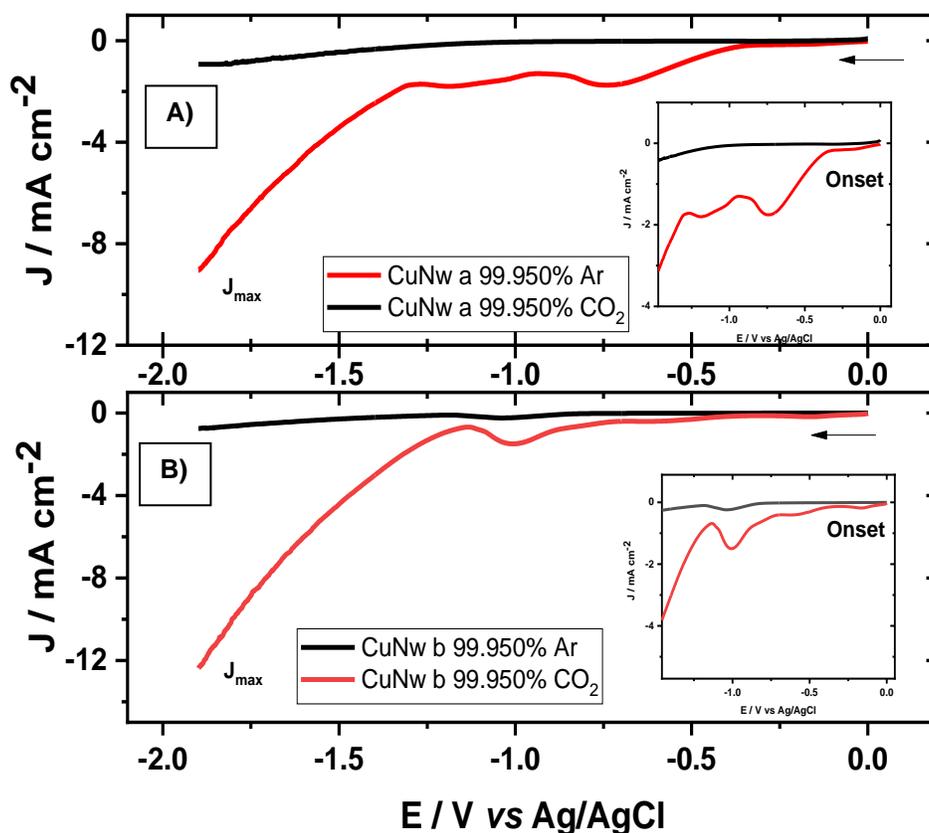


Figura 26: Curvas de pseudo polarización de electrodos de Cu DHP: A) CuNw a; B) CuNw b; en  $\text{KHCO}_3$  0,1M pH 6,8; velocidad de barrido  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar y  $\text{CO}_2$ .

Tabla 8: Rugosidad, densidad de corriente máxima y potencial Onset para las curvas de pseudo polarización de los cobres modificados *in situ* con estructuras cúbicas del electrodo de cobre DHP.

Electrodo	Rugosidad (u.a)	$J_{\text{max}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) Ar	Onset (V)	
			Ar	$\text{CO}_2$
CuNw a	15,40	-0,97	-0,99	-0,23
CuNw b	3,10	-0,86	-0,77	-0,26

#### **5.1.4.2 Análisis FIA-DEMS: detección *in situ* en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> sobre electrodos DHP modificado con hilos.**

El análisis a través de FIA-DEMS para estas estructuras tipo hilo se realizó de la manera señalada en la sección experimental 4.4.

Como se puede apreciar en la Figura 27 al aplicar diferentes potenciales cada -0,5 V vs Ag/AgCl se puede observar un aumento en las corrientes iónicas que se estudiaron de cada uno de los fragmentos m/z, en estas se observa lo mismo mencionado con anterioridad primer los productos oxigenados (formiato y metanol), e hidrógeno molecular y en segundo lugar la formación de moléculas gaseosas con C1 y C2 (CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Para la Figura 27 (A) que corresponde a CuNwa se observa la detección de metanol, el cual va disminuyendo con el tiempo al aplicar potenciales mejores a -1,1 V, y ocurre algo diferente con formiato que aumentando con la aplicación de potenciales mayores por 120 s lo que significa que al aumentar el potencial aplicado ocurre una formación mayoritaria de compuestos gaseosos como metano (m/z 16,06), hidrógeno molecular (m/z 2,16) y formiato (m/z 46,00). Para la Figura 27 (B), del electrodo CuNwb, se muestra que en este caso hay formación en la superficie electródica de etileno (m/z 28.13) a diferencia del anterior, pero se genera menor corriente iónica para H<sub>2</sub> (m/z 2.16) al incrementar el potencial aplicado, pero al aplicar el potencial de -2,6 V vs Ag/AgCl aparece un aumento significativo de este. Estos cambios en la detección de productos se basan netamente en la orientación cristalina y en la posición de los hilos estudiados sobre cobre DHP. Todo esto se confirma y se relaciona por electrolisis a potencial controlado.

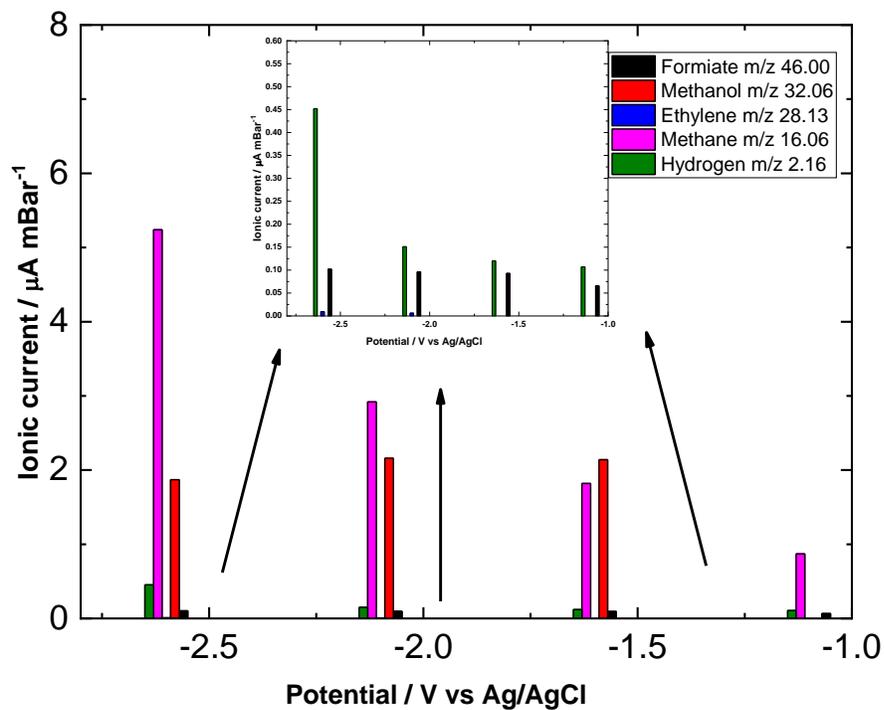
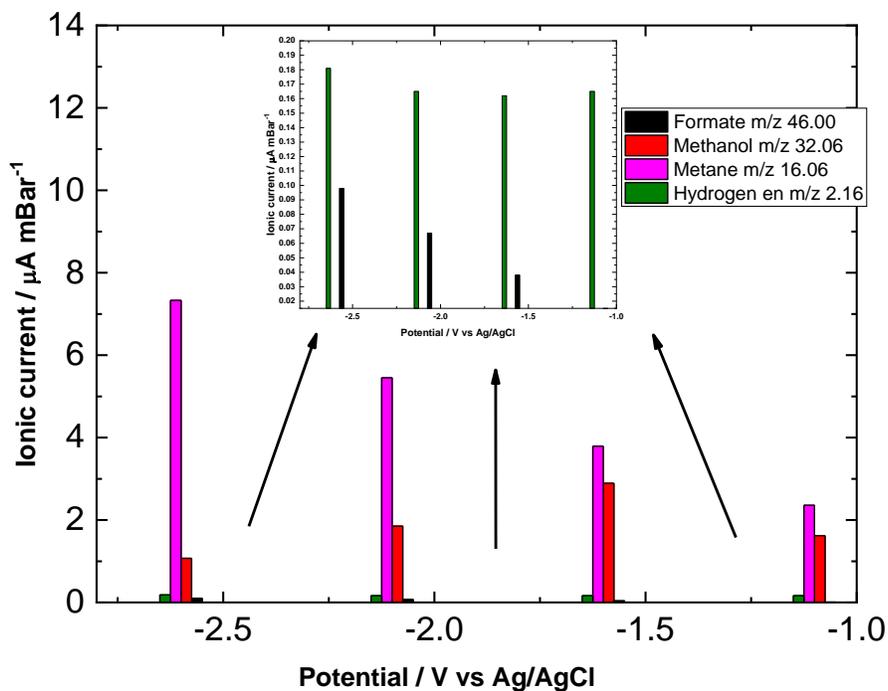


Figura 27: Detección *in situ* por FIA-DEMS de electrodos de cobre DHP. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) CuNwa; B) CuNwb.

### 5.1.4.3 Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC).

Para estudiar los productos de reducción de  $\text{CO}_2$  de los diferentes nanohilos horizontales y verticales en la superficie de Cu DHP se realizó una electrolisis a potencial controlado. Este experimento se lleva a cabo durante 3 horas a  $-1,9 \text{ V}$ .

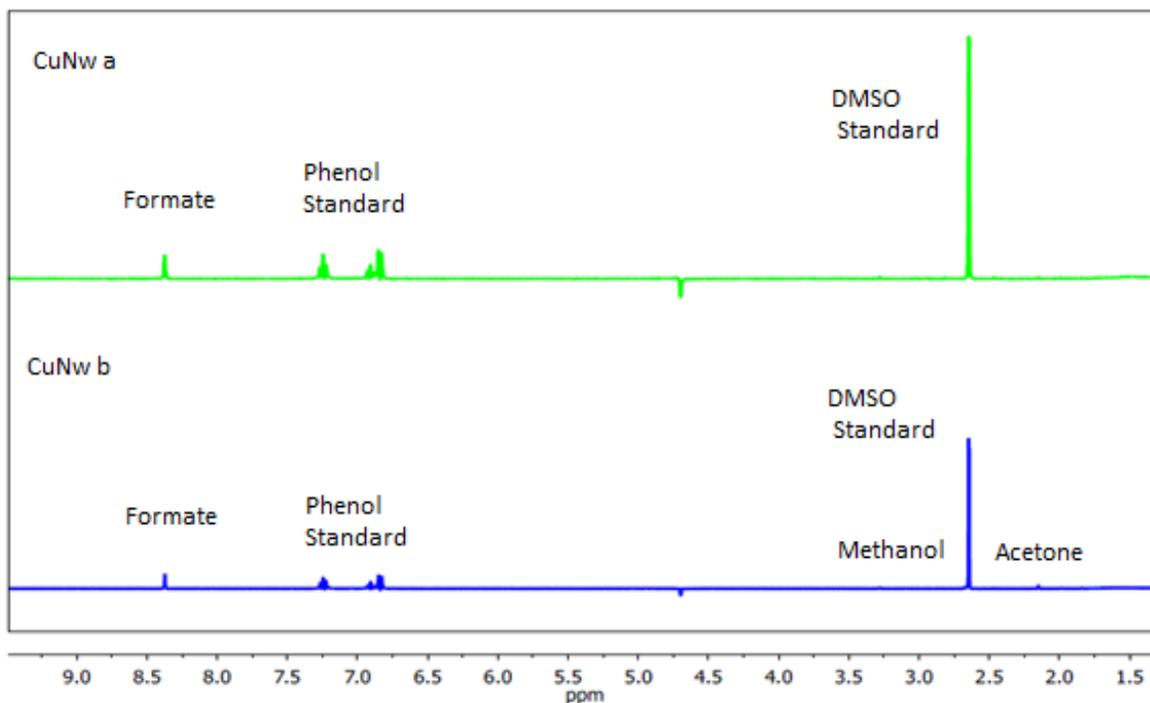


Figura 28: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  para electrodos de Cu DHP; A) CuNw a; B) CuNw b.

En la Tabla 9 se resumen los productos acuosos encontrados en RMN que se producen en la electrolisis de la  $\text{RRCO}_2$  con estos dos nanohilos, en esta Tabla se observa que en términos de selectividad el nanohilo horizontal en la superficie (CuNwa) da un solo producto en solución acuosa, formiato ( $\text{HCOO}^-$ ) y metano e hidrogeno en fase gaseosa siendo entre las dos la superficie con mayor selectividad para productos con un carbono (C1).

Tabla 9: Cuantificación de los productos acuosos de reacción de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, esto se realizó usando <sup>1</sup>H NMR y cromatografía gaseosa.

	<b>Chemical shift y/o tiempo de retención</b>	<b><sup>1</sup>H splitting</b>	<b>Productos</b>	<b>Concentración / mM</b>
<b>Estándar Interno</b>				
	7,22	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,84	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,82	d	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	2,64	s	DMSO	10,00
<b>CuNw a</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	1,900
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,518
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,228
<b>CuNw b</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	1,060
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,040
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,040
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,030
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,050
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,154
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,090

El GC se calibró con una mezcla de gases multicomponente estándar que contiene concentraciones. La calibración se realizó tres veces, y se tomó el promedio de áreas para asegurar la reproducibilidad. Según el análisis de RMN, el ácido fórmico era el único producto líquido de CuNwa; Mientras que el electrocatalizador CuNwb generó una gama de productos líquidos que van desde oxigenados de C1 a C3. La FE de los productos líquidos y gaseosos también se calculó utilizando la ecuación para la eficiencia faradaica ecuación 2 antes señalada. Estos resultados son consistentes con trabajos anteriores [7], [62], [63] Con respecto a la FE total de los productos líquidos y gaseosos de la reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub> fue superior al 104 % (Tabla 10), lo que explica la determinación de todos los productos. Es importante tener en cuenta que no se identificó ningún producto C2 en el caso del electrocatalizador CuNwa.

Tabla 10: Eficiencia faradaica de diferentes productos de reducción de CO<sub>2</sub>, de las superficies de cobre DHP modificado con estructura de forma cubica.

<b>Eficiencias Faradaicas (%)</b>								
Electrodo	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Formia to	Acetona	Metanol	Etanol	<b>Total</b>
CuNw a	54,69	--	6,02	43,83	--	--	--	<b>104,5</b>
CuNw b	25,71	--	3,76	44,23	16,69	3,76	10,02	<b>104,2</b>

En la Figura 29 se muestra que el electrocatalizador CuNwa en forma horizontal favorece selectivamente la producción de productos C1 (metano, ácido fórmico) e hidrógeno; mientras que el nanohilo vertical (Cu NWb) tiene una mayor eficiencia faradaica hacia los productos C2+ (etanol, acetona, FE total de 26,7%). Además, CuNwb también tiene una selectividad más alta hacia los compuestos oxigenados (ácido fórmico, metanol, etanol, acetona) con FE total 74,7%, en comparación con el CuNwa que tiene solo un producto oxigenado con FE 43,83%. Es interesante observar que ni Cu Nwa ni Cu NWb produjeron CO, que es un producto común en la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>. Esto puede deberse al alto potencial negativo aplicado para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>. Se observa en artículos

anteriores que a un potencial aplicado  $\geq -1,1V$ , la FE de CO disminuye drásticamente y permanece cerca de 0 [64], [65]. Esto puede suceder debido a los mecanismos dominantes para el acoplamiento C–C y la hidrogenación a un potencial negativo tan alto, estos son los mecanismos electroquímico y químico. Mecanismo electroquímico (transferencia de electrones acoplados a protones) es más rápido que el mecanismo químico (transferencia de hidruros) a sobrepotenciales más bajos [66], [67].

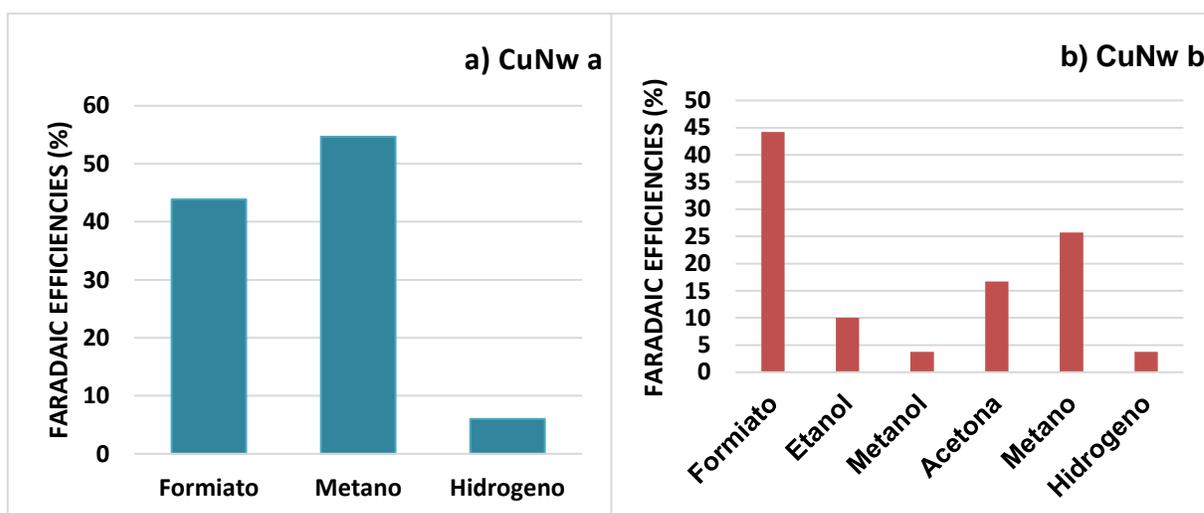


Figura 29: Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO<sub>2</sub> sobre cobre de DHP modificado con estructuras en forma de hilo en diferentes posiciones a -1,9 V vs. Ag/AgCl en KHCO<sub>3</sub> 0.1 M en una solución saturada con CO<sub>2</sub>.

## 5.2 Electrodo de cobre de alta pureza (99,998%)

### 5.2.1 Caracterización morfológica y difracción de rayos X (XRD) para los electrodos de cobre de alta pureza.

En esta sección estudiaremos un cobre de alta pureza certificado con un 99,998% de cobre, el cual se denomina tipo **DLP**, estas siglas provienen de que es un **cobre desoxigenado con fósforo, con un contenido residual de bajo fósforo**. El cual se utiliza como conductor eléctrico.

Por otra parte, se realizaron estudios morfológicos por Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) a los precursores de la superficie de alta pureza, ya sea cobre pulido y electropulido, en el cual se pueden apreciar que existen pequeñas imperfecciones superficiales en el electrodo pulido, en cambio en el electrodo tratado con ácido se muestra una superficie muy plana, limpia y sin imperfecciones, la cual es idónea para que crezcan *in situ* diferentes estructuras (Figura 30).

Además, al realizar un análisis de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 31, se observan dos difractogramas obtenidos de sustratos de cobre de alta pureza pulido y electropulido.

Para estos electrodos de Cu no se observan grandes cambios en las intensidades de los planos cristalinos del cobre como en el cobre DHP solo se aprecia un pequeño aumento en el plano (100) en electrodo electropulido. Con una razón de intensidades para el cobre pulido de 0,71 (razón = (intensidad (100) / intensidad (111)) y áreas de los planos de 29,53 u.a para (111) y 45,54 u.a para (100). En cambio, para la superficie electropulida tiene una razón de 0,76 y áreas de 35,03 u.a y 55,41 u.a para (111) y (100) respectivamente. La intensidad y el área del plano cristalino muestra que generar un electropulido a la superficie la hace tener una orientación cristalina preferente (100).

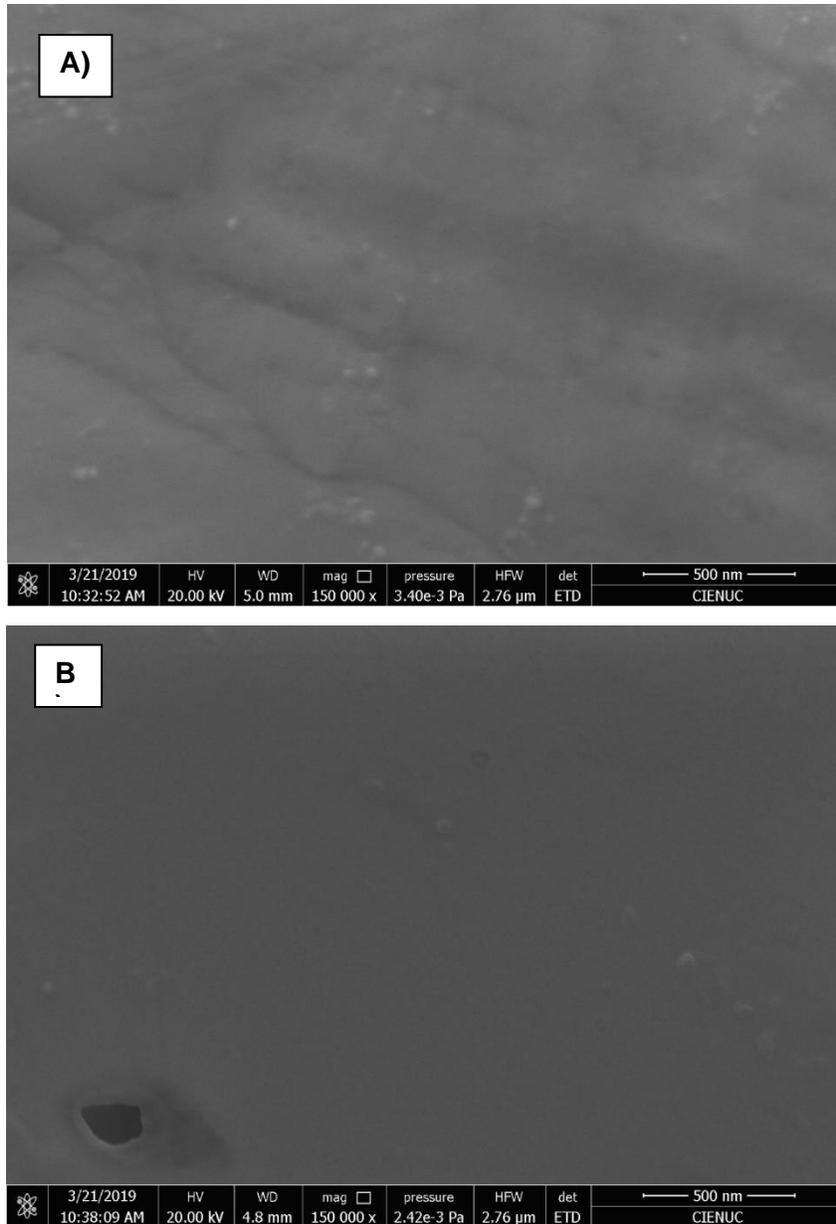


Figura 30: Imágenes SEM de electrodos de Cu de alta pureza; A) Pulido, B) Electropulido

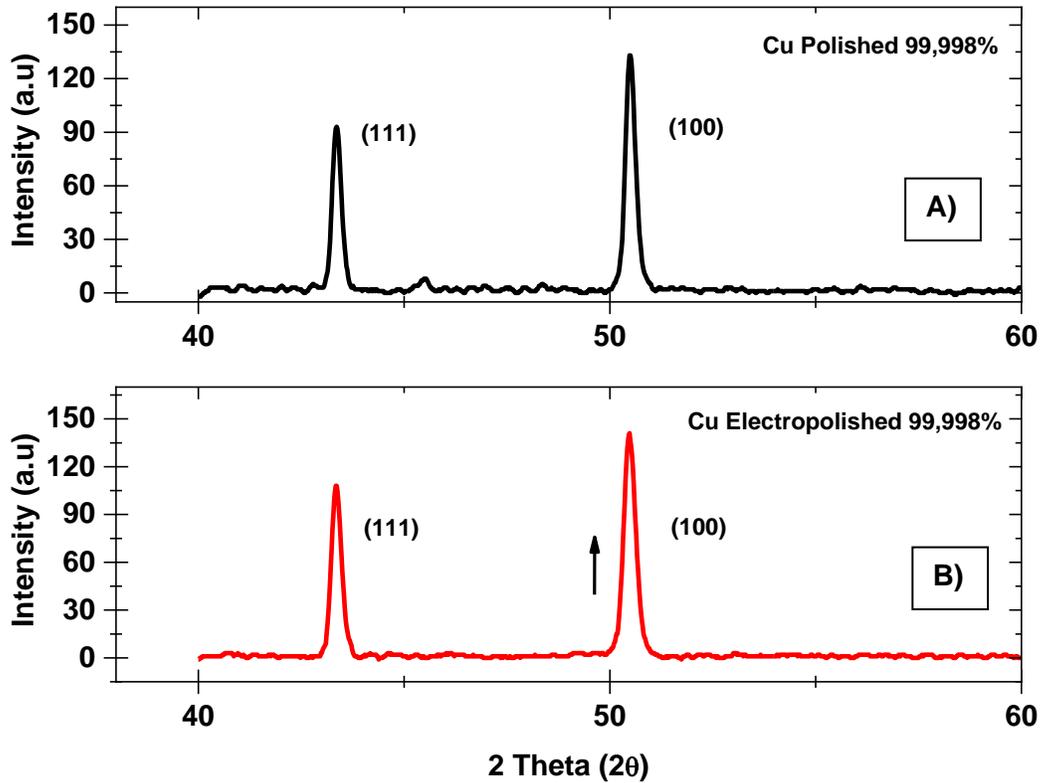


Figura 31: Difractogramas XRD electrodos de Cu de alta pureza; a) Pulido; B) Electropulido respectivamente.

## 5.2.2 Caracterización electroquímica de electrodos de cobre de alta pureza.

### 5.2.2.1 Orientación cristalográfica a través de voltametría cíclica

Esto se realizó como en la sección anterior de cobre DHP en hidróxido de sodio (NaOH) para determinar la orientación cristalográfica de las superficies de Cu de alta pureza pulido y electropulido como lo realizado por Koper *et al.*[54]

En la Figura 32 se analizó los VC en medio básico de los Cu de alta pureza pulido y electropulido aquí se realizaron mediciones donde se va aumentando el potencial negativo, como ya se mencionó anteriormente. Para determinar electroquímicamente la orientación cristalina.

En la Figura 32 se muestran dos perfiles electroquímicos de los Cu pulidos y electropulido ambos poseen planos cristalográficos (111) y (100), pero se observa un pico electroquímico más intenso que favorece al plano (100) el cual muestra un pico de oxidación **(1)** **(1')** de  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{+2}$  en +0,08 y +0,18 V respectivamente y un pico bien definido de reducción para el mismo proceso anterior.

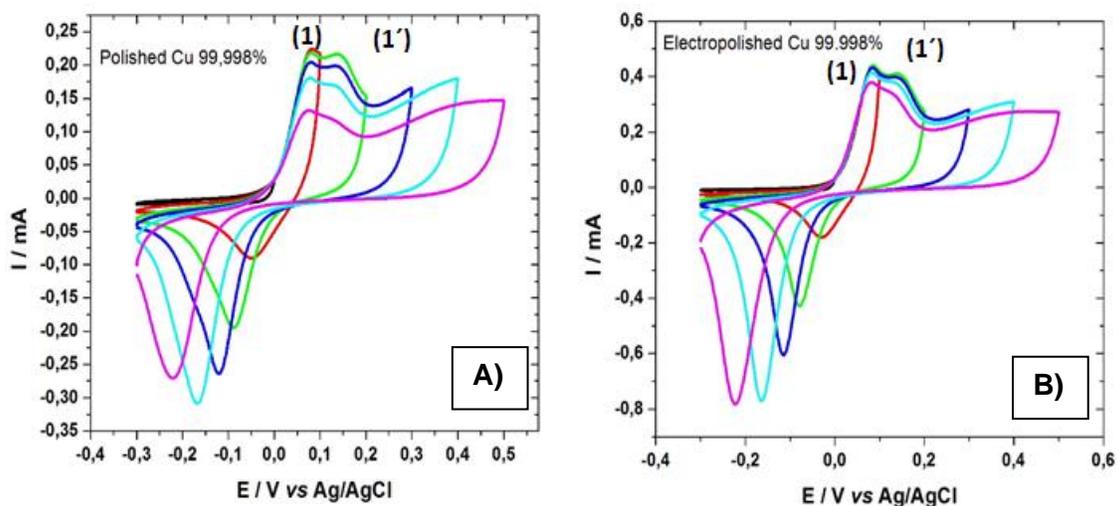


Figura 32: Voltametría Cíclica (VC) de electrodos de Cu de alta pureza: A) pulido; B) electropulido en NaOH 0,1M pH 13; velocidad de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con  $\text{N}_2$ .

### 5.2.2.2 Caracterización electroquímica en electrolito soporte del electrodo de cobre de alta pureza.

En la Figura 33 se estudiaron los voltamogramas cíclicos de las superficies de cobre de alta pureza pulido y electropulido, las cuales fueron caracterizadas en  $\text{KHCO}_3$  a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . En el VC del Cu pulido (línea negra) y Cu electropulido (línea roja), observándose 2 procesos de oxidación en el Cu pulido Figura 33 (A) los cuales se observan poco definidos, más bien son hombros de oxidación que se obtienen a +0,037 V **(1)** y +0,140 V vs Ag/AgCl **(2)** y solo un proceso de reducción de  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$  **(3)** a un potencial de -0,280 V vs Ag/AgCl. En cambio, en la Figura 33 (B) también se observan dos procesos es forma de hombros pocos definidos de oxidación del cobre -0,045 V **(1)** y +0,125 V vs Ag/AgCl **(2)** y un proceso electroquímico de reducción a -0,270 V vs Ag/AgCl **(3)** que corresponde a

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ . Además, este electrodo electropulido tiene menos corriente capacitiva, esta disminuye en casi un 25% menos que la superficie pulida mecánicamente.

Con esto se puede interpretar que el cobre electropulido genera una superficie más activa, electroquímicamente hablando, ya que las corrientes capacitivas disminuyen, lo que la hace necesitar menos energía para que ocurran los procesos electroquímicos del cobre, esto se consigue explicar debido a qué ocurre una diferencia en la transferencia de carga que se genera en la superficie electródica, ya que cambia el plano cristalográfico preferente en la superficie de cobre.

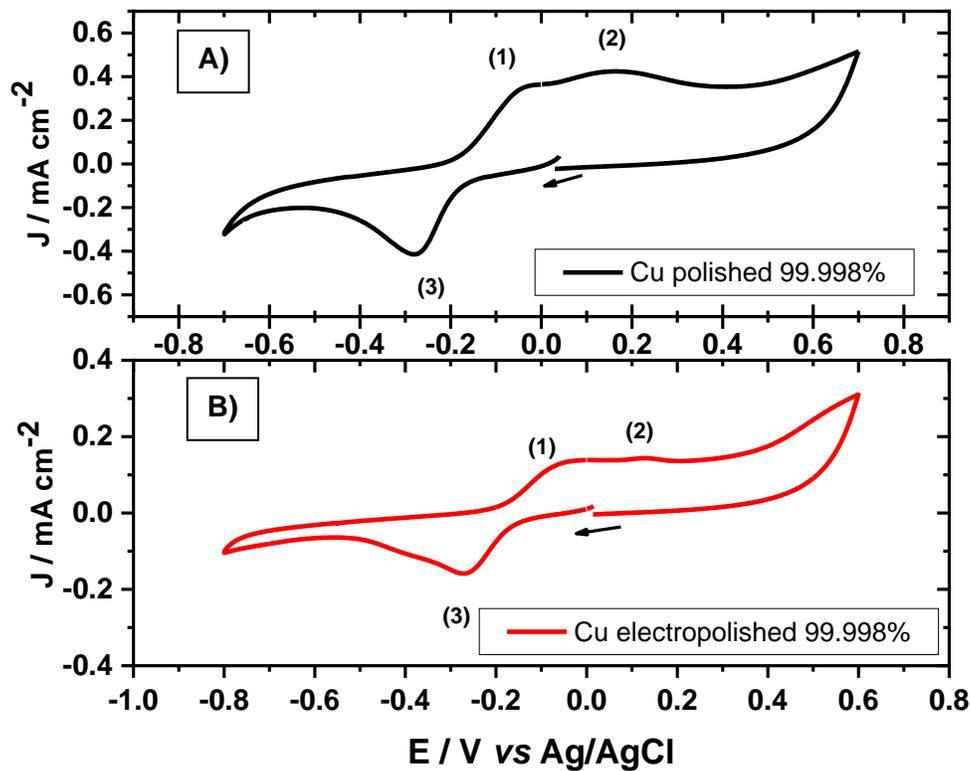


Figura 33: Voltametría Cíclica de electrodos de Cu de alta pureza; A) pulido y B) electropulido en  $\text{KHCO}_3$  0,1M pH 6,8; velocidad de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar.

A continuación, se muestran las curvas de pseudo polarización (Figura 34), las cuales se estudian en  $\text{KHCO}_3$  a bajas velocidades de barrido  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , en Ar y  $\text{CO}_2$  para el estudio electrocatalítico de reducción de  $\text{CO}_2$ . En estas voltametrías de la de la Figura 34 (A) se muestra que la superficie de cobre pulida es activa para a  $\text{RRCO}_2$  ya que se produce un aumento en la densidad de corriente de 40 % más que la superficie en Ar, con un Onset potential de  $-0,85 \text{ V}$  en Ar y  $-0,78 \text{ V}$  en  $\text{CO}_2$ . Figura 34 (B) se observa también que la superficie electropulida es activas para la reducción de  $\text{CO}_2$ , ya que se genera un aumento en la densidad de corriente de un 45% más en el estudio con  $\text{CO}_2$  sobre el estudio en Ar que solo reduce  $\text{H}_2$ . Además, se muestra que esta superficie tiene un potencial de inicio para  $\text{CO}_2$  de  $-0,70 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$ , con respecto al estudio de la superficie en Ar es  $-0,87 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  que reduce en la superficie mayoritariamente  $\text{H}_2$ . Si se comparan ambos electrodos el que posee un onset potential más pequeño, ósea más positivo, es el electrodo electropulido con un desplazamiento de  $0,08 \text{ V}$  en contraste con el pulido mecánico. Los insertos en cada Figura corresponden al zoom de las curvas de pseudo polarización, esto se realiza para mostrar con claridad los corrimientos de Onset potential de cada curva de pseudo polarización. Estos valores se muestran en la Tabla 11.

La rugosidad superficial de estas superficies es 1,06 y 1,27 respectivamente lo que hace aumentar el área activa superficial, realizar un electropulido. (Tabla 11)

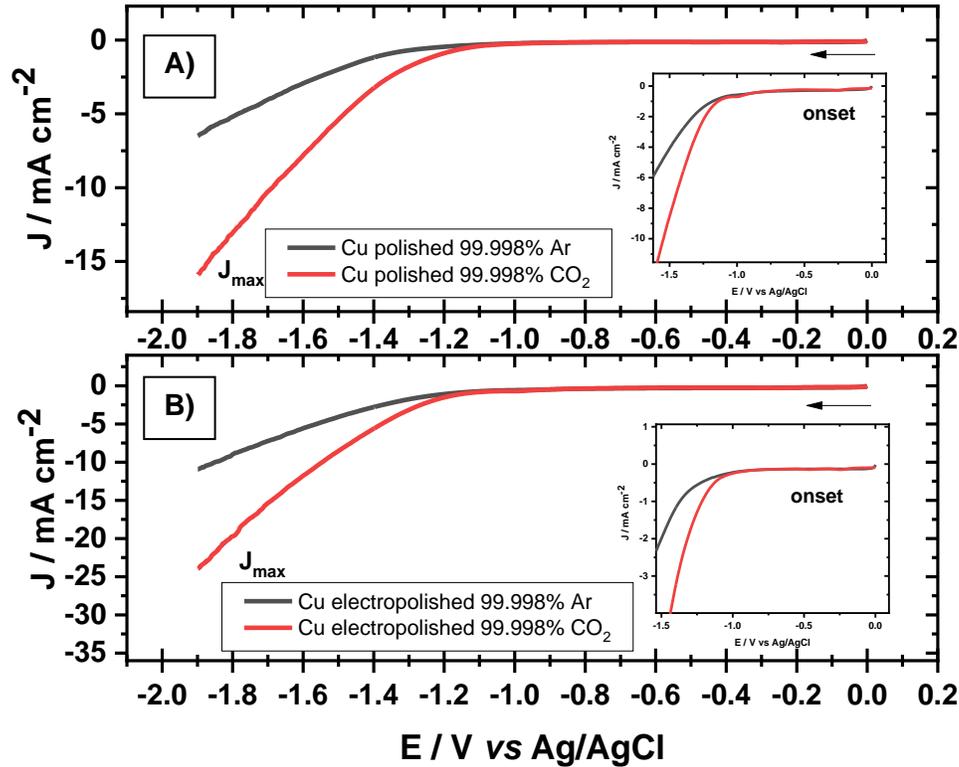


Figura 34: Curvas de pseudo Polarización de electrodos de Cu de alta pureza A) pulido y B) electropulido en  $\text{KHCO}_3$  0,1M pH 6,8; velocidad de barrido  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar y  $\text{CO}_2$ .

Tabla 11: Rugosidad, densidad de corriente máxima y potencial Onset para las curvas de pseudo polarización de los cobres sin modificar de electrodos de cobre de alta pureza.

<b>Electrodos Alta pureza</b>	Rugosidad (u.a)	$J_{\text{max}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) Ar	Onset (V) Ar	$J_{\text{max}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) $\text{CO}_2$	Onset (V) $\text{CO}_2$
Cu Pulido	1,06	-6,66	-0,85	-16,10	-0,78
Cu electropulido	1,27	-10,9	-0,87	-24,10	-0,70

### 5.2.2.3 Análisis FIA-DEMS: detección *in situ* en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> sobre electrodos de Cu de alta pureza.

Este análisis se realizó como lo expuesto en la sección 4.4 para la detección de productos *in situ* de RRCO<sub>2</sub>.

En la Figura 35, se puede ver claramente que al aplicar 4 pulsos de potencia desde -1,1 a -2,6 V vs Ag/AgCl que las corrientes iónicas para las señales  $m/z = 2,16$ ; 16,06; 28,13; 32,06; 46,00 aumentan mientras se aplican los potenciales.

Como se puede evaluar en la Figura 35, que al aplicar el menor potencial se observa que no hay gran cantidad de fragmentos  $m/z$  comparado con los electrodos DHP por la cuantificación de la corriente iónica. En este análisis se consigue saber que se forman en primer lugar de productos con oxígeno al igual que los procesos anteriores.

En la Figura 35 (A), que corresponde a cobre pulido de alta pureza, se detecta el fragmento asociado a formiato ( $m/z$  46,00) con pequeñas corrientes iónicas y metanol ( $m/z$  32,06) y al aplicar potenciales mayores se aprecia un aumento en la formación de hidrógeno ( $m/z$  2,16), metano ( $m/z$  16,06) y etileno ( $m/z$  28,13) y van disminuyendo los productos oxigenados. Para la Figura 35 (B), del electrodo electropulido de alta pureza, se observa un comportamiento similar por FIA-DEMS, pero se genera una mayor corriente iónica para en metano ( $m/z$  16,06) al incrementar el potencial aplicado y también se observa la detección de pequeñas corrientes iónicas de etileno ( $m/z$  28,13) y la detección de hidrógeno molecular que es casi constante con los potenciales aplicados. Todo esto se ratifica más adelante con la realización de una electrolisis a potencial controlado. Con este análisis de DEMS no se puede detectar CO debido a que se aplicaron potenciales demasiado negativos.

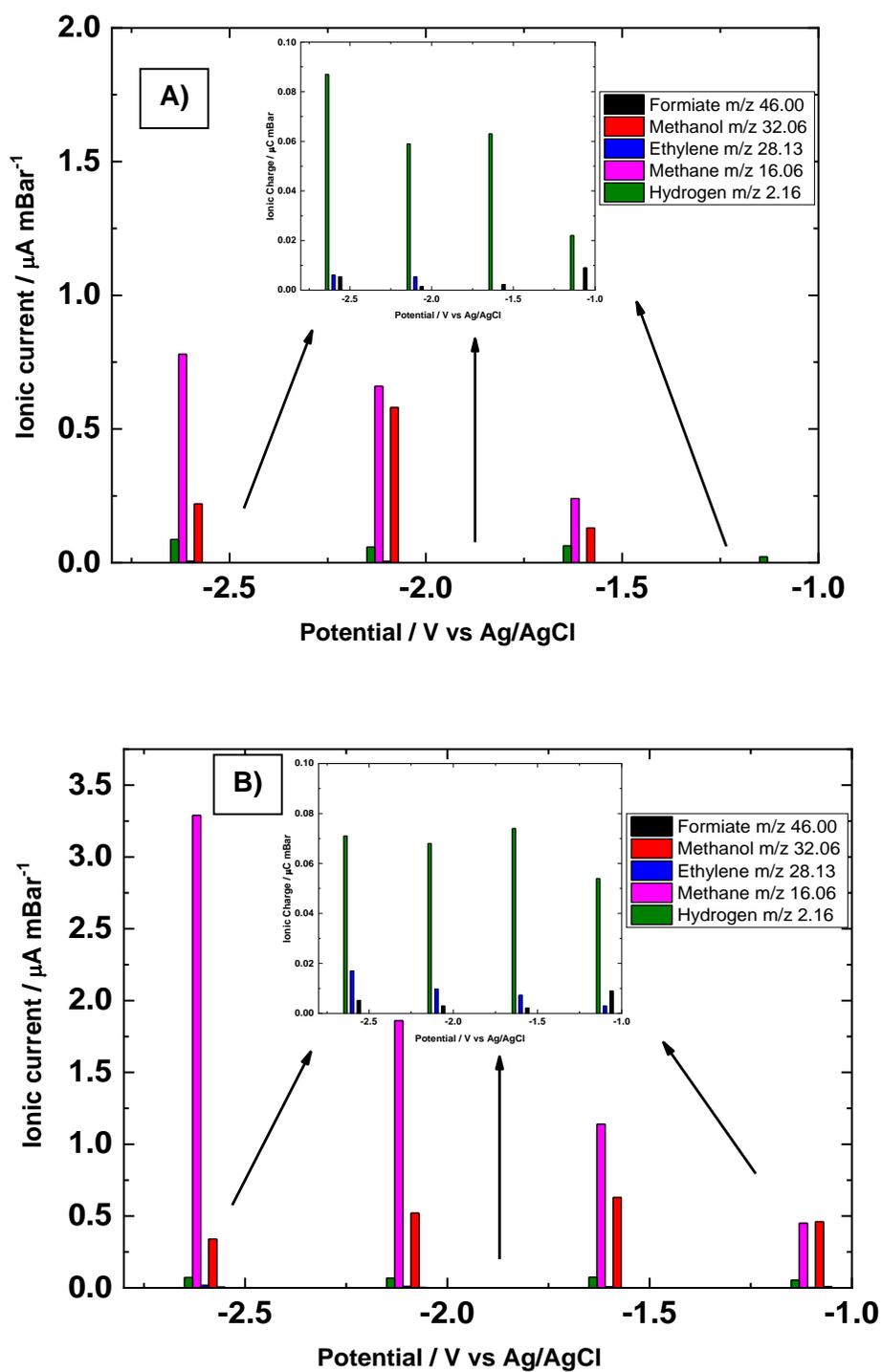


Figura 35: Detección *in situ* por FIA-DEMS de electrodos de cobre de alta pureza. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) Pulido; B) electropulido.

#### 5.2.2.4 Análisis productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC).

Como ya se ha mencionado con anterioridad el estudio de los productos de  $\text{RRCO}_2$  de la superficie de Cu de alta pureza se realizó una electrolisis a potencial controlado. Este experimento se lleva a cabo durante 3 horas a  $-1,9 \text{ V}$ . Y se analizaron los productos de formación por RMN protónico y Cromatografía de Gases.

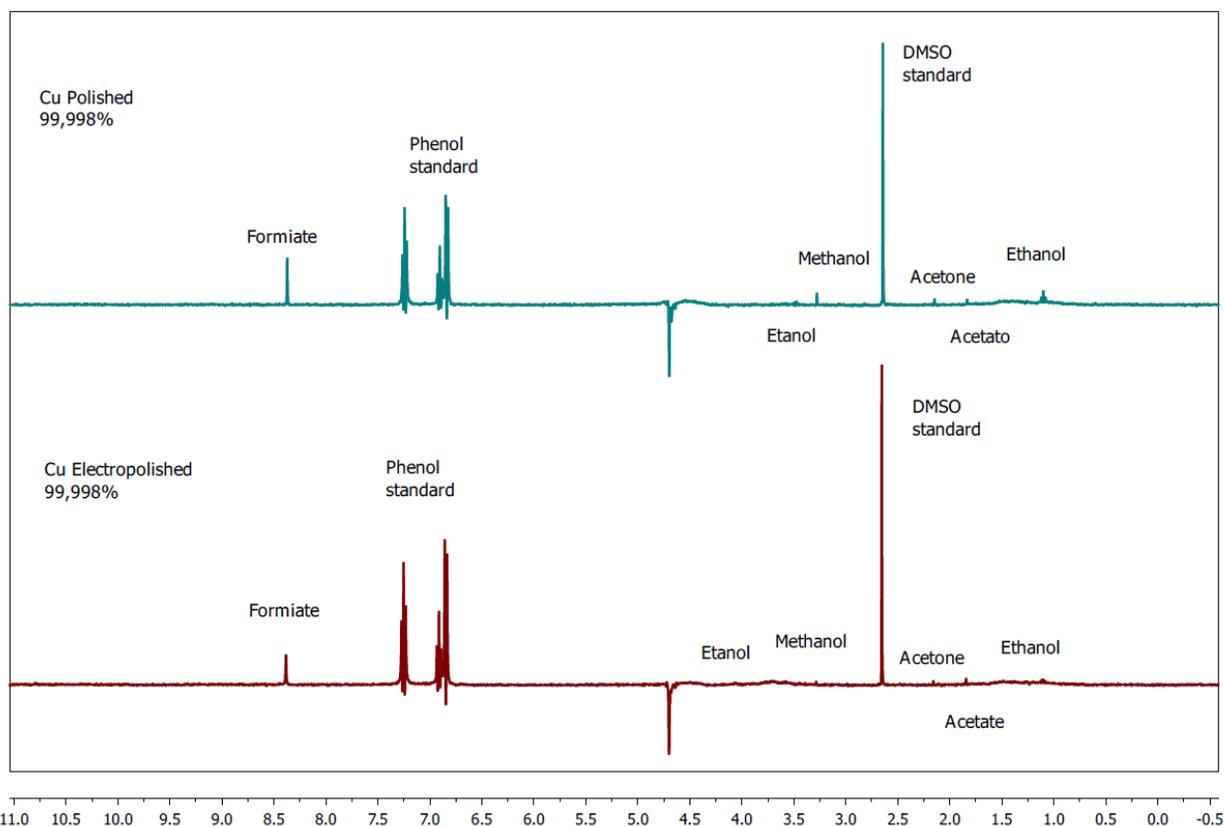


Figura 36: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  para electrodos de Cu de alta pureza; A) Pulido; B) Electropulido.

A continuación, se muestran los productos acuosos y gaseosos encontrados en RMN y GC que se producen en la electrolisis de la  $\text{RRCO}_2$  con estas dos superficies, en la Tabla 12 se observa que en términos de selectividad ambas superficies detectan compuestos con C1 y C2+.

Tabla 12: Cuantificación de los productos acuosos de reacción de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, esto se realizó usando <sup>1</sup>H NMR y cromatografía gaseosa.

	<b>Chemical shift y/o tiempo de retención</b>	<b><sup>1</sup>H splitting</b>	<b>Productos</b>	<b>Concentración / mM</b>
<b>Estándar Interno</b>				
	7,22	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,84	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,82	d	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	2,64	s	DMSO	10,00
<b>Cu Pulido</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,621
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,329
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,329
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,219
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,020
<sup>1</sup> H	1,79	s	Acetato (CH <sub>3</sub> C(=O)O <sup>-</sup> )	0,112
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,084
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,052
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,276
<b>Cu Electropulido</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,225
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,009
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,009
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,195

<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,120
<sup>1</sup> H	1,79	s	Acetato (CH <sub>3</sub> C(=O)O <sup>-</sup> )	0,111
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,498
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,265
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,143

A continuación, se muestra en la Tabla 13 la eficiencia farádica (FE) del proceso, para cada uno de los productos. Al igual como se mencionó anteriormente la EF se obtuvo por la ecuación 2. y este sistema de cobre de alta pureza para sistema pulido y electropulido muestra entre un 78,8 y 102,2% de FE.

Tabla 13: Eficiencia faradaica de diferentes productos de reducción de CO<sub>2</sub>, de las superficies de cobre de alta pureza modificado con estructura de forma cubica.

Eficiencias Faradaicas (%)									
Electrodo	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Formiato	Acetona	Acetato	Metanol	Etanol	Total
Cu Pulido	5,52	5,12	4,53	10,20	2,63	7,57	10,79	32,43	<b>78,8</b>
Cu Electropulido	33,98	27,11	2,44	3,85	16,35	7,58	9,99	0,920	<b>102,2</b>

En la Figura 37 se muestra el electrocatalizador de cobre de alta pureza pulido en el cual se obtienen EF para productos C1 (metano, formiato, metanol) con un porcentaje de 26,51 % y productos C2+ (etanol acetona, acetato y etileno) dan un porcentaje de 47,75 %. Para la superficie electropulida se producen compuestos C1 con EF de 47,82 % y compuestos C2+ con EF de 51,96 %. En conclusión, ambas superficies son selectivas para compuestos C2+ de la reducción de CO<sub>2</sub>. Y en estas superficies tampoco se observa la formación de CO, que es un producto común en la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>. Esto puede deberse al alto potencial negativo

aplicado para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, como se dijo anteriormente.

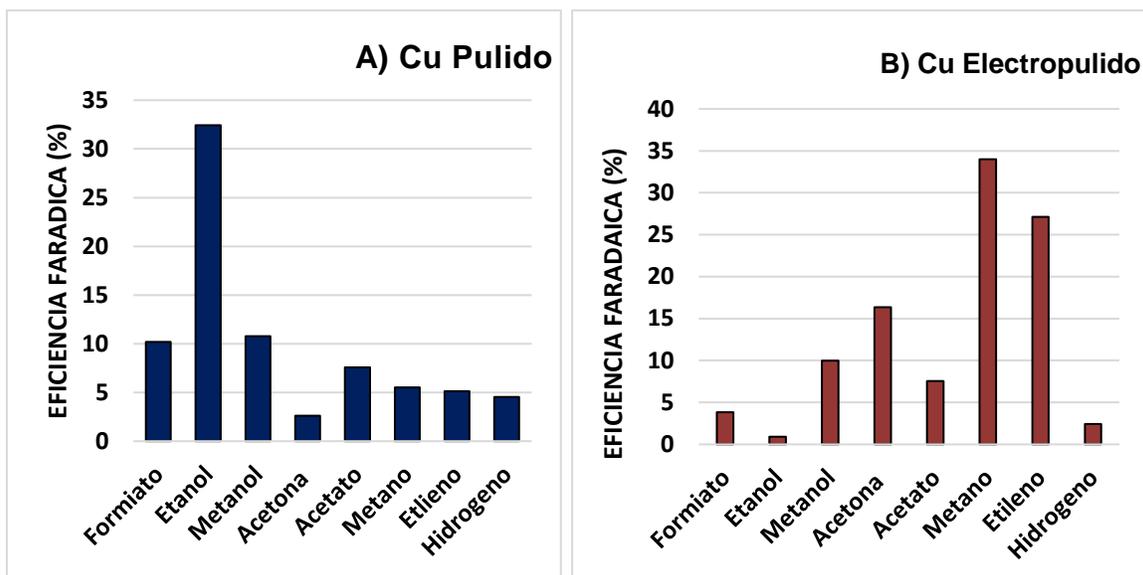


Figura 37: Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO<sub>2</sub> sobre cobre de alta pureza a -1,9 V vs. Ag/AgCl en KHCO<sub>3</sub> 0.1 M en una solución saturada con CO<sub>2</sub>.

### 5.2.3 Caracterización morfológica y XRD de Electroodos de cobre de alta pureza modificados con nanocubos (CuCubes).

A continuación, estudiaremos las estructuras en forma cúbica que fueron preparadas sobre electrodos de cobre de alta pureza, para estudiar la  $\text{RRCO}_2$ , como se mencionó con anterioridad en los cubos realizados sobre la superficie DHP, se suma a la evidencia que este tipo de estructura cúbica posee mayoritariamente sitios (100) para todos los tamaños de cubos formados.

Las imágenes SEM para la superficie de cobre con las estructuras cúbicas en la superficie de alta con tamaños promedio aproximadamente de 300 nm, 200 nm, 50 nm y 30 nm (Figura 38) La adición de KCl promueve la formación de la estructura de cúbica como ya se mencionó.

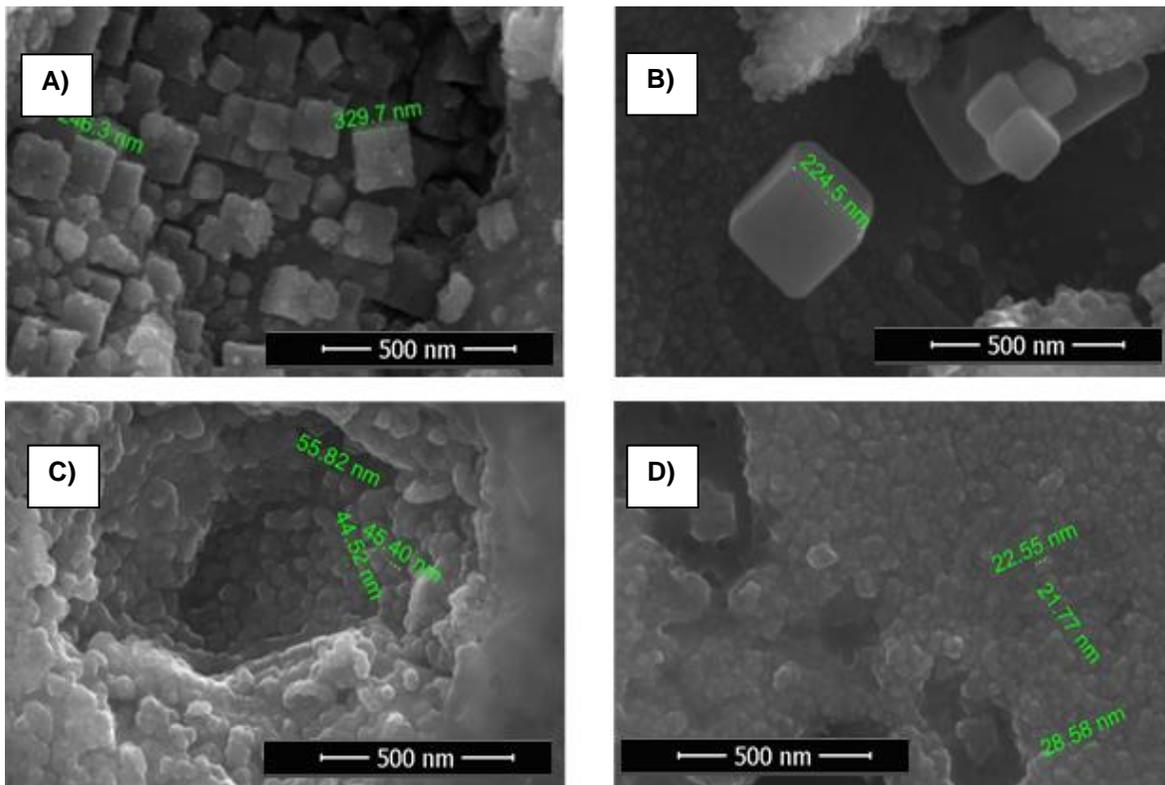


Figura 38: Imagen SEM de electrodos de cobre de alta pureza; A) CuCube 300 nm; B) CuCube 200 nm; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm; visto a 500 nm

En la Figura 39 muestra los XRD para las estructuras cúbicas (A) CuCubes 300 nm, los XRD poseen razones de intensidades de 0,66 (razón = intensidad (111) /intensidad (100)). Para la Fig. 39 (B) CuCubes 200 nm, tiene una razón 0,63. Para la Fig. 39 (C) CuCubes 50 nm se obtiene una razón 0,62 y para la Fig. 39 (D) CuCubes 30, razón 0,62. Todas estas razones de intensidad nos muestran que por difracción de rayos x estas estructuras tiene tienen un plano preferente (100) y este plano es muy activo para el acoplamiento de enlaces C-C, o sea para reducir CO<sub>2</sub> a compuestos con C2. Esto es correlativo con los que sucedió con los cubos formados en la superficie DHP.

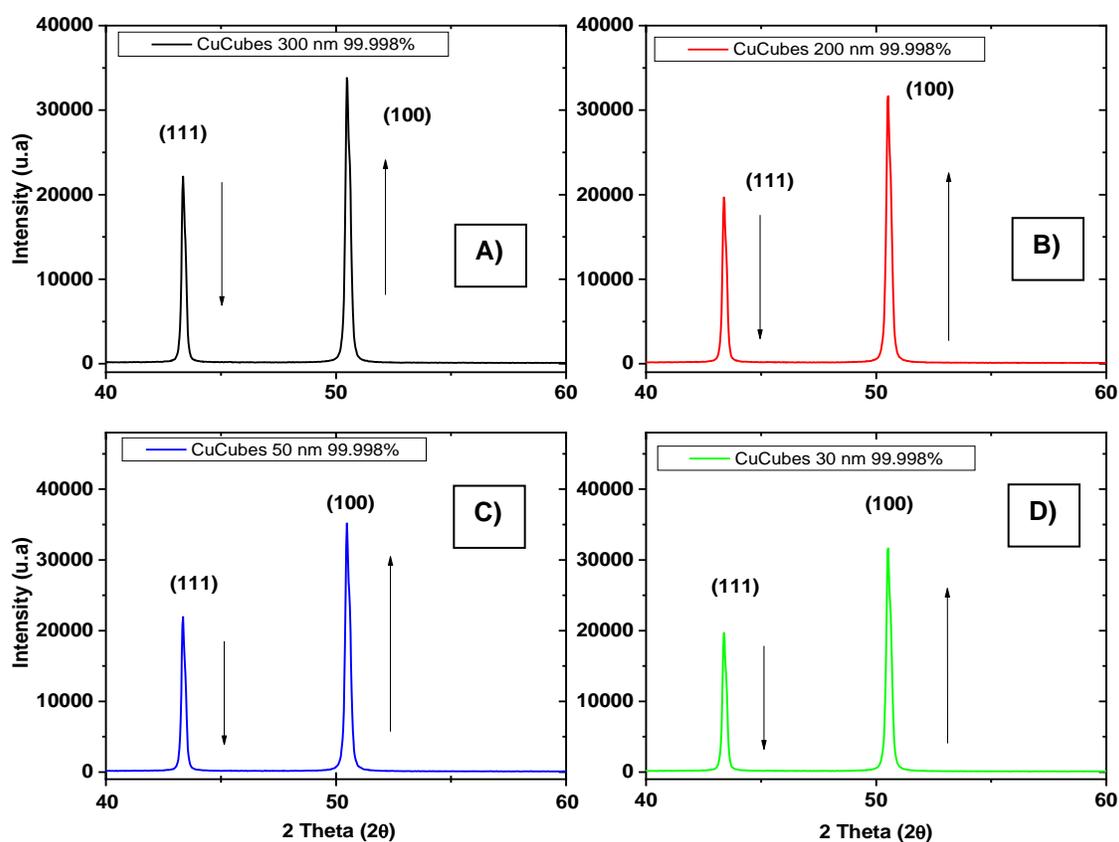


Figura 39: XRD de electrodo de cobre de alta pureza; A) Cucube 300 nm; B) CuCube 200 mn; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm.

### 5.2.3.1 Caracterización electroquímica de electrodos de cobre de alta pureza modificados con nanocubos (CuCubes).

La Figura 40 muestra la voltametría cíclica para las estructuras en forma cúbica generadas en la superficie de cobre de alta pureza. Se aprecia una disminución en la corriente capacitiva de los voltamogramas, con respecto a las sin modificar, esto se debe a que las nanopartículas poseen una transferencia de carga distinta y de menor corriente, que una superficie sin nanoestructuras, lo que las hace una superficie más parecida a lo que sucede con los microelectrodos como lo explicado en la sección 5.1.3, caracterización electroquímica.

Además, se observan en la Figura 40 (A) se observan dos procesos de oxidación del cobre a un potencial marcados con **(1)** y **(2)** de -0,04 V y +0,10 vs Ag/ AgCl y un solo proceso de reducción marcado como **(3)** de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$  a -0.25 V vs Ag/AgCl. Para las Figuras 40 (B, C y D) solo se aprecia un proceso de oxidación del cobre marcado como **(1)** se aprecia a +0.07; +0,09; +0,12 y -0,04 V vs Ag/AgCl aprox. y el proceso de reducción **(3)** de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$  es -0.25, -0.34 (poco definido) y -0.28 V vs Ag/AgCl, respectivamente.

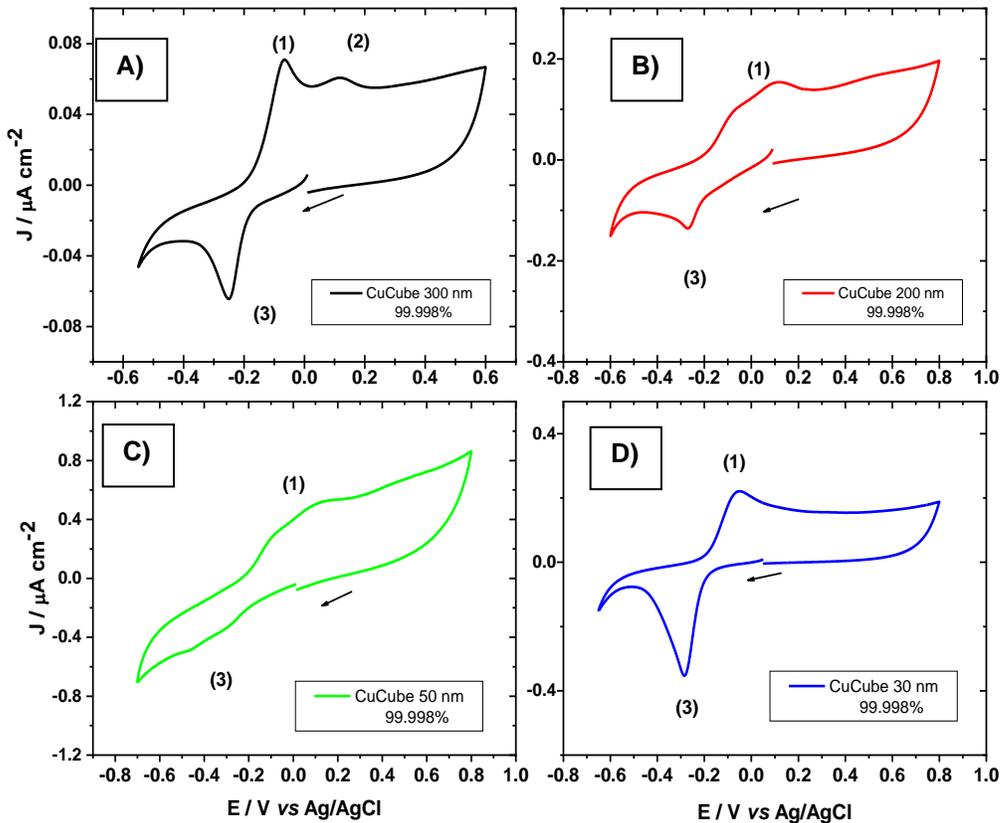


Figura 40: Voltamogramas cíclicos de electrodo de cobre de alta pureza; A) Cucube 300 nm; B) CuCube 200 mn; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm; Electrolito de  $\text{KHCO}_3$  solución saturada Ar 0,1 M, velocidad de barrido =  $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ .

En las voltametrías lineales o curvas de pseudo polarización que veremos en la Figuras 41, nos muestra que no se genera un aumento en la densidad de corriente con respecto a la superficie sin modificar electropulida, pero si hay un aumento en el onset potencial (zoom inserto en la Figura 19) para cada estructura en forma cúbica. Estos valores (Tabla 14) son -0,66 V (A), -0,64 V (B), -0,63 V (C), -0,62 V (D) vs Ag/AgCl. Se genera un desplazamiento en aproximadamente 0,1 V vs Ag/AgCl aprox. respecto a la superficie electropulida.

La rugosidad superficial de estas estructuras es mayor a 1,5 lo que hace aumentar el área activa superficial, en comparación con las sin modificar. (Tabla 14)

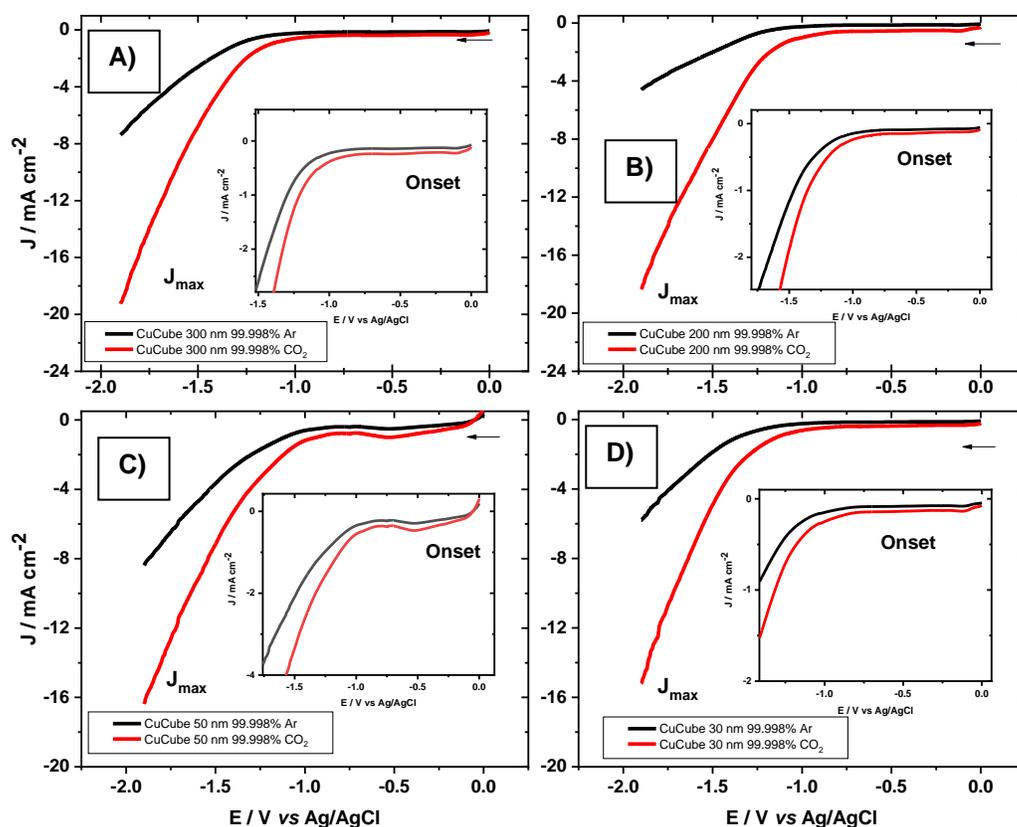


Figura 41: Curva de pseudo polarización (PC) Electrodo de cobre de alta pureza; A) CuCube 300 nm; B) CuCube 200 nm; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm; Electrolito: 0,1 M KHCO<sub>3</sub>; Velocidad de barrido = 0.005 Vs<sup>-1</sup> (PC); Solución saturada de CO<sub>2</sub>; Sin velocidad de rotación.

Tabla 14: Rugosidad, densidad de corriente máxima y potencial Onset para las curvas de pseudo polarización de los cobres de alta pureza modificados *in situ* con estructuras cúbicas.

Electrodo	Rugosidad (u.a)	J <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) Ar	Onset (V) Ar	J <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) CO <sub>2</sub>	Onset (V) CO <sub>2</sub>
CuCubes 400 nm	1,68	-7,26	-0,86	-19,51	-0,66
CuCubes 100 nm	1,68	-4,68	-0,83	-18,30	-0,64
CuCubes 50 nm	1,60	-8,55	-0,70	-16,25	-0,63
CuCubes 30 nm	1,52	-5,60	-0,76	-15,10	-0,62

### **5.2.3.2 Análisis FIA-DEMS: detección *in situ* en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> sobre electrodos de alta pureza modificados con estructuras cúbicas.**

Como se mencionó anteriormente aquí se analizan y detectan los productos generados en la reducción de CO<sub>2</sub> a través de FIA-DEMS.

La Figura 42 muestra la aplicación de 4 diferentes potenciales a través de cronoamperometría, al igual que los vistos anteriormente, los cuales se considera un aumento en la corriente iónica de cada uno de los fragmentos  $m/z$ , que se estudiaron y se forman en primer lugar el fragmento de H<sub>2</sub> y de los productos que tienen en su estructura oxígeno y luego se observa un aumento en las corrientes iónicas de los productos de hidrocarburos. En la gráfica de corriente iónica vs potencial de la Figura 42 (A) de las estructuras cúbicas de 300nm se observa la detección de formiato ( $m/z$  46,00) y altas corrientes iónicas para metanol independiente del potencial aplicado, y la detección del fragmente  $m/z$  16,06 asociado al metano que también aumenta incrementar el potencial y también se muestran señales de corrientes iónicas pequeñas asociadas a etileno ( $m/z$  28.13). También muestra que a medida que aumenta el potencial incrementa la corriente iónica de H<sub>2</sub> que se genera en la superficie a medida que crece el potencial aplicado. Para la Figura 42 (B, C y D) de las nanoestructuras de 200, 50 y 30 muestra un comportamiento similar al del cubo de mayor tamaño, pero aquí se observa que se genera una mayor cantidad de corriente iónica para el fragmento  $m/z$  16,06. Lo que se ratifica por electrolisis a potencial controlado.

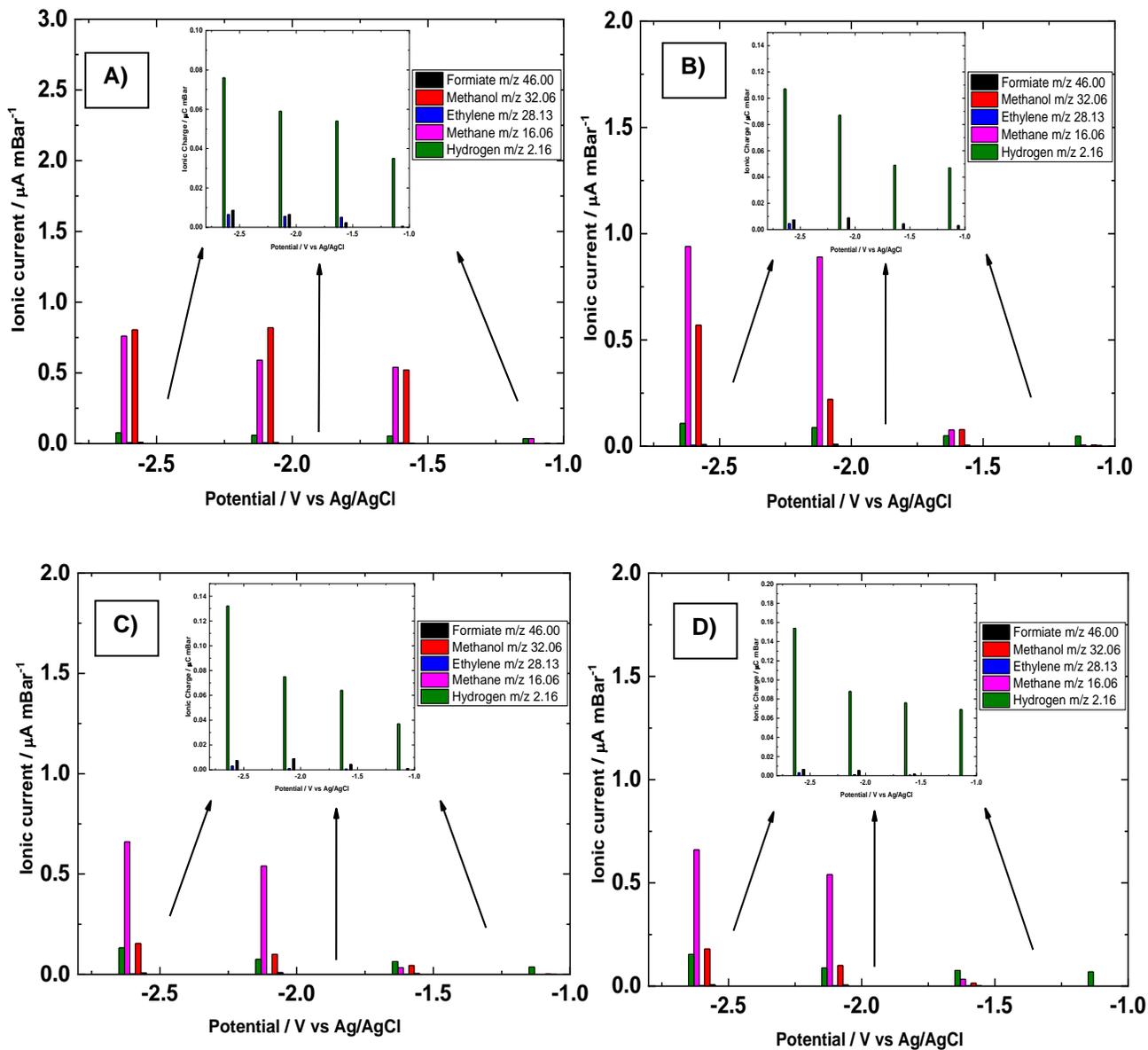


Figura 42: Detección *in situ* por FIA-DEMS de electrodos de cobre de alta pureza. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) CuCube 300nm; B) CuCube 200nm; C) CuCube 50nm; D) CuCube 30nm.

### 5.2.3.3 Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC).

Para estudiar los productos de reacción de los diferentes tamaños de las estructuras cúbicas de cobre de alta pureza. Se realizó una electrolisis a potencial controlado durante 3 horas a  $-1,9$  V vs Ag/AgCl, al igual como se mencionó anteriormente, los cromatogramas se muestran en el anexo (Figura 76).

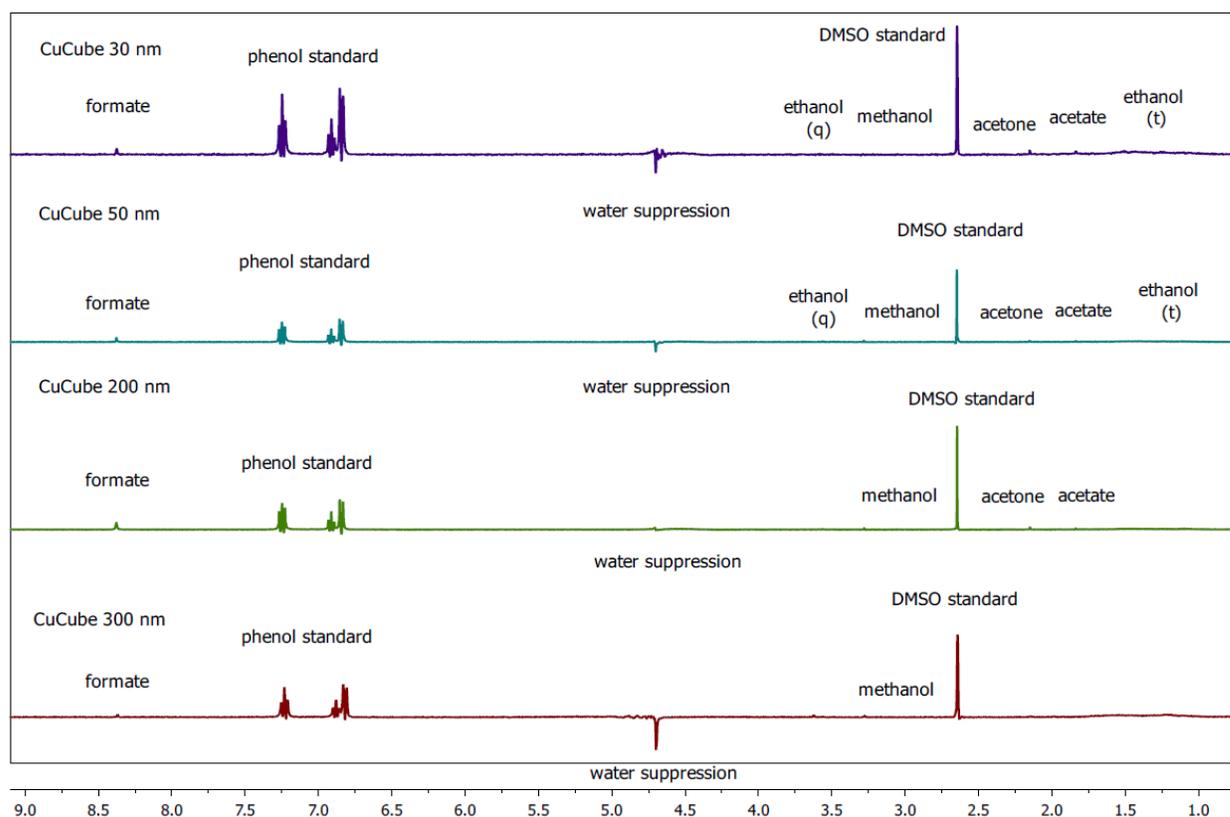


Figura 43: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  para electrodos de Cu de alta pureza; A) Cucube 300 nm; B) CuCube 200 nm; C) CuCube 50 nm; D) CuCube 30 nm.

Como se verá en la Tabla 15 se muestra el resumen de productos en concentraciones de los que se generan en la electrolisis a potencial controlado de los electrodos de Cu de alta pureza con estructuras cúbicas. En el cual se observa los productos generados por la  $\text{RRCO}_2$ , en este análisis.

Tabla 15: Cuantificación de los productos acuosos de reacción de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, esto se realizó usando <sup>1</sup>H NMR y cromatografía gaseosa.

	<b>Chemical shift y/o tiempo de retención</b>	<b><sup>1</sup>H splitting</b>	<b>Productos</b>	<b>Concentración / mM</b>
Estándar Interno				
	7,22	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,84	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,82	d	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	2,64	s	DMSO	10,00
CuCube 300 nm				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	1,240
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,142
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,851
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,053
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,143
CuCube 200 nm				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,148
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,126
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,126
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,091
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,031
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,285
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,096

GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,155
CuCube 50 nm				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,188
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,132
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,132
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,234
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,011
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,298
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,104
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,175
CuCube 30 nm				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	0,243
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,179
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,179
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,176
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,010
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,175
GC	1,97		Etileno (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0,134
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,194

La Tabla 16 muestra las Eficiencias Farádicas (FE) en porcentaje de cada uno de los productos de RRCO<sub>2</sub> para las estructuras cúbicas formados en el cobre de alta pureza. Los % de FE se obtuvieron con la *ecuación 2* antes mencionada en la sección 5.1.2.

Los sistemas muestran FE de casi 90 % que es lo esperado para este tipo de superficie modificadas con cubos. Los valores de FE se calcularon a partir de los productos de reacción detectados (RMN y GC) y la carga de electrólisis integrada. Cabe destacar que no se produce en esta superficie CO, por el alto potencial de reducción aplicado.

Tabla 16: Eficiencia faradaica de diferentes productos de reducción de CO<sub>2</sub>, de las superficies de cobre de alta pureza modificado con estructura de forma cubica.

Eficiencias Faradaicas (%)								
Electrodo	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Formiato	Acetona	Metanol	Etanol	Total
CuCube 300nm	58,17	5,43	2,44	21,19	--	7,28	--	<b>94,5</b>
CuCube 200nm	30,89	15,61	4,20	4,01	6,76	7,39	20,49	<b>89,4</b>
CuCube 50nm	29,20	15,29	2,23	4,42	1,42	17,19	19,39	<b>89,1</b>
CuCube 30nm	17,48	20,08	4,85	6,06	1,99	13,18	26,82	<b>90,5</b>

En la gráfica, Figura 44, se muestran las eficiencias faradaicas en porcentaje, para cada nanoestructura cúbica en la superficie metálica de alta pureza para la reducción de CO<sub>2</sub>. Aquí se muestran que la superficie con mayor selectividad es la que posee la estructura cúbica de mayor tamaño (300 nm), se producen compuestos con C1 y C2, donde el porcentaje para productos C1 en EF es 86,64 % y para compuestos C2 es 5,43 % y para productos oxigenados el porcentaje es 28,47 %. Por ende, la superficie de cubos de 300 nm es más selectiva para productos C1. Para la superficie de estructuras cúbicas de 200 nm genera productos de la RRCO<sub>2</sub> de C1 y C2+, donde el porcentaje de EF para producto C1 es 42,29 % y para C2+ es 42,86, en conclusión, esta superficie reduce al CO<sub>2</sub> en cantidades iguales de productos C1 y C2+. La estructura cúbica de 50 nm reduce CO<sub>2</sub> también a productos C1 y C2+, con porcentajes 50,81 % y 36,1 % respectivamente, en esta superficie es más selectiva para productos C1. La superficie con los cubos de 30 nm también genera productos C1 y C2+ con porcentajes de 36,72 % para C1 y 48,89 % para C2+, lo que nos produce una superficie favorable para productos C2+.

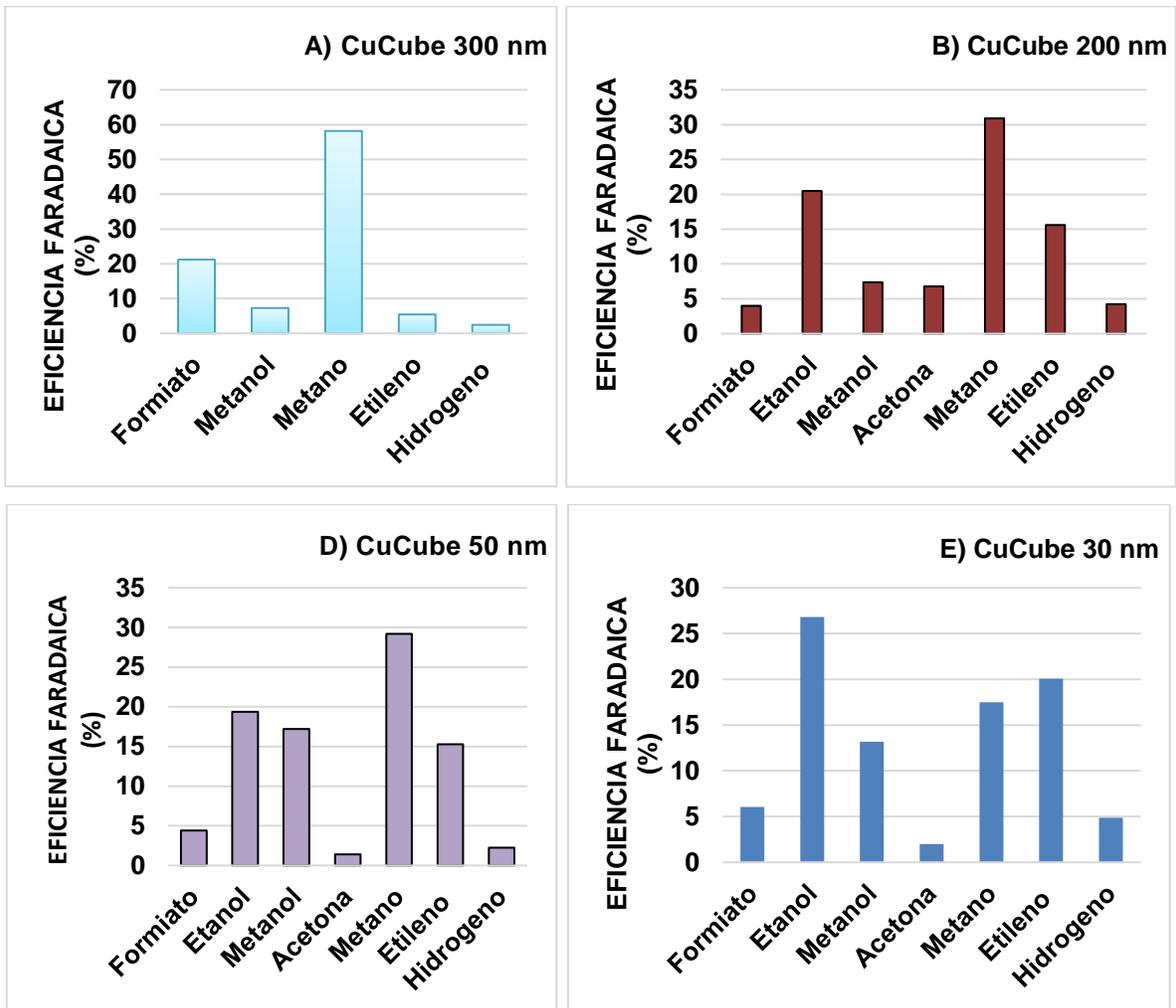


Figura 44: Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO<sub>2</sub> sobre cobre de alta pureza modificado con estructuras cúbicas de diferentes tamaños a -1,9 V vs. Ag / AgCl en KHCO<sub>3</sub> 0,1 M en una solución saturada con CO<sub>2</sub>.

#### 5.2.4 Caracterización morfológica y XRD de Electroodos de cobre de alta pureza modificados con nanohilos (CuNws).

Para la formación de CuNwb vertical implica la aplicación de un potencial catódico adecuado a un electrodo sumergido en una solución que contiene una plantilla de surfactante (CTAB) para generar los iones hidroxilo que son necesarios para catalizar la policondensación de los precursores en forma de una película delgada de sílice hecha de canales microporosos empaquetados en 1D hexagonalmente que crecen normales a la superficie del electrodo, según lo informado previamente por Walcarius *et al.* [48]. El potencial de reducción aplicado puede ayudar simultáneamente al crecimiento de nanohilos de Cu (OH)<sub>2</sub> en estos canales microporosos 1D que luego se redujeron *in situ* bajo potencial reducción a nanohilos de Cu metálico. Al tratar el sustrato después de la electrodeposición con solución de HCl-etanol, la plantilla de sílice se elimina dejando atrás los nanocables de cobre 1D (Cu NWb).

La Figura 45 (A y B) muestra la imagen SEM de ambos electrodos de cobre de alta pureza, donde toda la superficie de Cu está cubierta uniformemente con los hilos. La película CuNwA tiene nanohilos de cobre alineados horizontalmente al sustrato que tiene un diámetro entre 70 - 100 nm y decenas de micrómetros de longitud, Figura 45 (A). Sin embargo, las formas de nanocables son sinuosas y rugosas en la superficie. Esto se confirma aún más con la imagen 3D AFM (Figura 45 (C)) que también muestra bastantes gránulos alargados horizontalmente en la superficie, como nanocolinas que corren paralelos a la superficie de cobre. Por otro lado, la película de CuNwb (Figura 45 (B)) muestra nanohilos de cobre ordenados y orientados verticalmente con un diámetro de 100 - 125 nm formados mediante plantillas de sílice microporosas mediante un proceso de autoensamblaje electroquímico en condiciones reductoras. La superficie se observa ordenada con los nanohilos que crecen en dirección perpendicular a la superficie de cobre y su alta relación de aspecto pueden confirmarse aún más a partir de sus imágenes 3D AFM, Figura 45 (D).

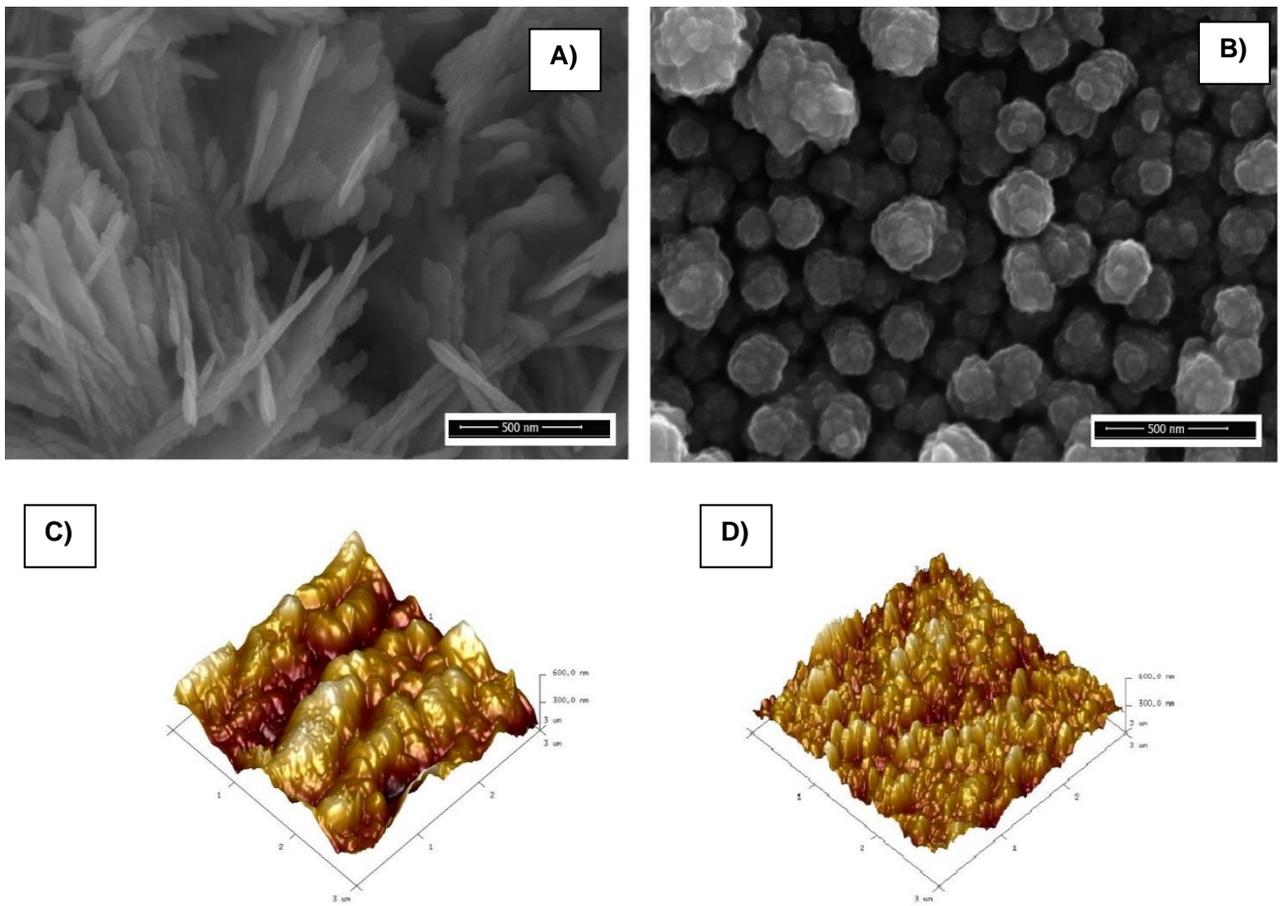


Figura 45: Imagen SEM y AFM de electrodos de cobre de alta pureza; A) CuNw a; B) CuNw b

La Figura 46 compara los patrones típicos de difracción de rayos X para películas de nanohilos de cobre de alta pureza, los cuales muestran la orientación preferencial para CuNw a y CuNw b (111) y (100), respectivamente.

En el electrodo de CuNw b, el plano cristalino preferente (100) es más pronunciado que el del (111), lo que indica el predominio facetas (111) en los nanohilos orientados verticalmente. Mientras que CuNw a contiene predominantemente facetas cristalinas (111). Por lo tanto, la dirección de crecimiento de los nanohilos

puede afectar la proporción de las facetas expuestas que a su vez controla la selectividad en la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> como se muestra en este estudio.

Por otro lado por XRD se puede observar que en la Figura 46, existe una una razón de intensidades (razón = (intensidad (111) / intensidad (100))) de 3,17, con área de (111) 139,76 u.a y (100) 52,00 u.a para (CuNwa) y CuNwb tiene una razón de 0,73 y con áreas 103,84 u.a y 171,97 u.a para (111) y (100) respectivamente. Este resultado mostro claramente que loa orientación preferente de CuNwa es (111) por la gran área de este plano y la intensidad de este, y al contrario sucede con CuNwb que el plano preferente es (100) por estas dos relaciones área e intensidad, favorece a este plano.

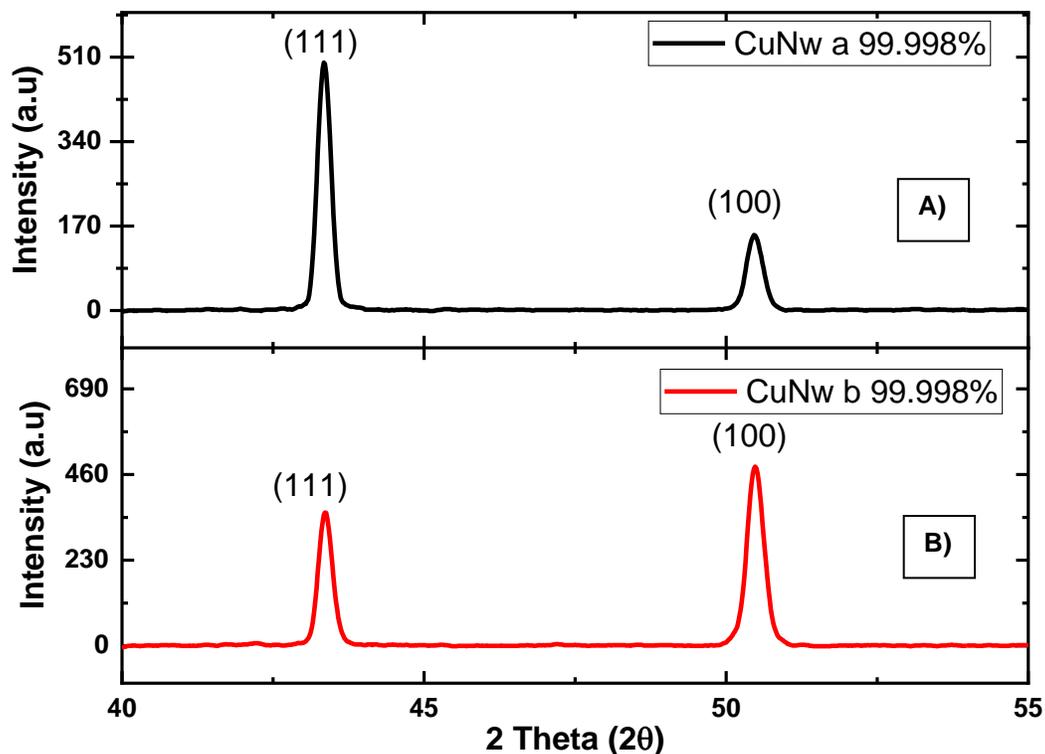


Figura 46: XRD de electrodo de cobre de alta pureza; A) CuNw a; B) CuNw b.

### 5.2.4.1 Caracterización electroquímica de electrodos de cobre de alta pureza modificados con nanohilos (CuNws).

Como caracterización electroquímica de las superficies, se realizó un voltamograma cíclico (VC) en el electrolito  $\text{KHCO}_3$  0,1 M saturado con Ar, a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . El VC muestra una diferencia notable solo por la orientación cristalina de ambas superficies modificadas. El VC de la Figura 47 (A), para CuNwa carece de procesos electroquímicos (ausencia de cualquier proceso redox de superficie) ya que la orientación preferida es la dirección (111) similar a los informes de Hori et al. [31] que está de acuerdo con el análisis XRD. En contraste, el VC para el electrodo CuNwb muestra la presencia de procesos electroquímicos asociados con la oxidación de cobre, marcado como (1) a un potencial  $+0.1 \text{ V vs Ag / AgCl}$  y la reducción marcada como (2) observa un proceso  $\text{CuO/Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$  a un potencial de  $-0.28 \text{ V vs Ag / AgCl}$ . Estos procesos se atribuyen al electrodo de CuNw b que tiene una orientación preferente (100).

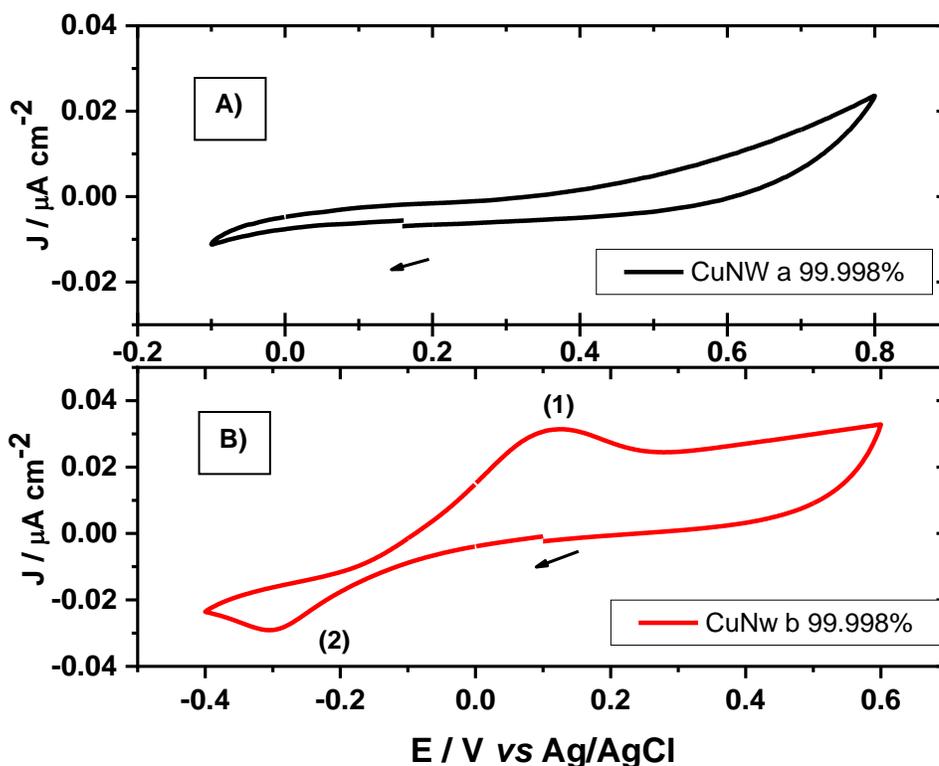


Figura 47: Voltametría Cíclica de los electrodos de Cu de alta pureza: A) CuNw a; B) CuNw b; en  $\text{KHCO}_3$  0,1M pH 6,8; velocidad de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar.

A continuación, en la Figura 48 se representa la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$  para ambos nanohilos de Cu de alta pureza se examinó mediante voltametría de barrido lineal (LSV) y/o curvas de pseudo polarización en el electrolito  $\text{KHCO}_3$  a 0,1 M saturado con Ar y  $\text{CO}_2$  a baja velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Las curvas de pseudo polarización se realizaron vs Ag/AgCl que permitió comparar los potenciales de inicio del proceso de reducción, como la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en el entorno saturado de Ar y los dos procesos simultáneos como lo son HER y  $\text{RRCO}_2$  en un entorno saturado de  $\text{CO}_2$ .

Al saturar el electrolito con  $\text{CO}_2$ , el electrodo CuNwa (Figura 48 (A)) exhibe un cambio de corriente catódica poco significativa de aprox. de  $8,00 \text{ mAcm}^{-2}$  (ver Tabla 14) comparado con el electrodo sin modificar y un potencial de inicio (onset) de  $-0,70 \text{ V}$  (Ar) y  $-0,19 \text{ V}$  ( $\text{CO}_2$ ) lo que nos da un desplazamiento de  $0,51 \text{ V}$  hacia potenciales más positivos, en el análisis con  $\text{CO}_2$ . Para el electrodo CuNwb (Figura 48 (B)) exhibe un aumento de densidad de corriente de aprox.  $11,7 \text{ mAcm}^{-2}$  y un y un potencial de inicio de  $-0,70 \text{ V}$  para el estudio en Ar y  $-0,27 \text{ V}$  en  $\text{CO}_2$ , esto nos muestra un desplazamiento más favorable para el estudio con  $\text{CO}_2$  de casi  $0,43 \text{ V}$ . Y al comparar los dos hilos el que se desplaza a potenciales más favorable en términos de potencial de inicio es el CuNwa y el que tiene una mayor densidad de corriente es el electrodo CuNwb, aunque la rugosidad es menor que el hilo que crece horizontal, ver Tabla 17.

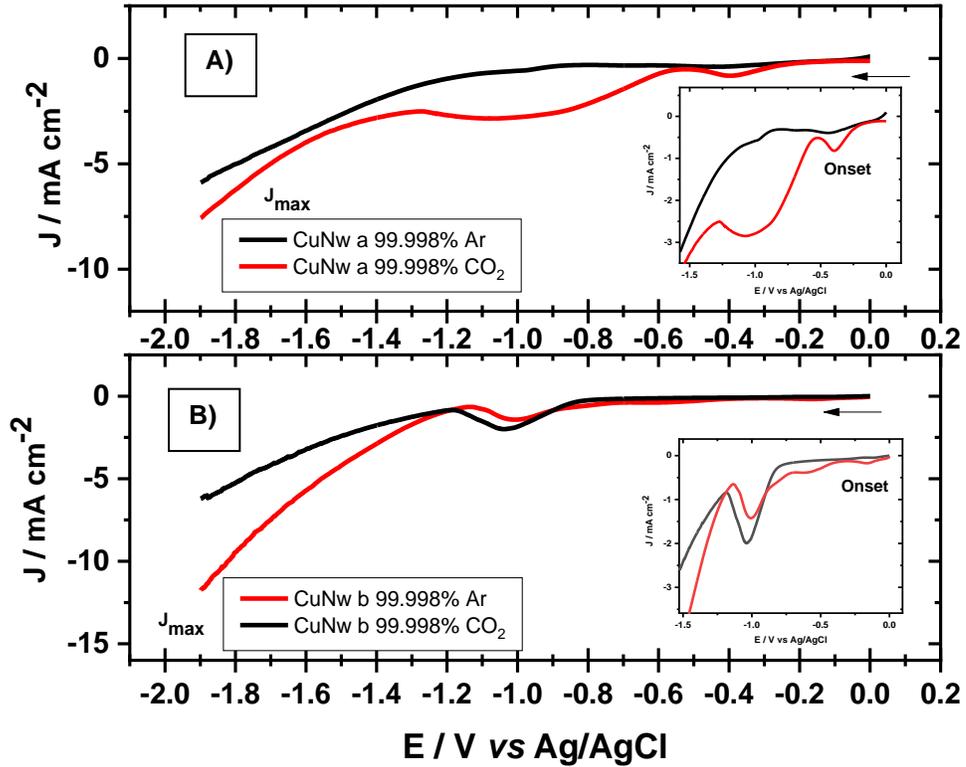


Figura 48: Curvas de pseudo polarización de electrodos de Cu de alta pureza; A) CuNw a; B) CuNw b; en  $\text{KHCO}_3$  0,1M pH 6,8; velocidad de barrido  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado con Ar y  $\text{CO}_2$ .

Tabla 17: Rugosidad, densidad de corriente máxima y potencial Onset para las curvas de pseudo polarización de los cobres de alta pureza modificados *in situ* con estructuras tipo nanohilo.

Electrodo	Rugosidad (u.a)	$J_{\max}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) Ar	Onset (V)	
			Ar	$\text{CO}_2$
CuNw a	14,75	-5,80	-0,70	-0,19
CuNw b	4.36	-6,27	-0,70	-0,27

#### **5.2.4.2 Análisis FIA-DEMS: detección *in situ* en tiempos cortos de aplicación de potencial para la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> sobre electrodos de alta pureza modificado con hilos.**

A continuación, se analizó por FIA-DEMS la reacción *in situ* de RRCO<sub>2</sub> para los electrodos modificados con hilos verticales y horizontales en la Figura 49. En este análisis se observa un aumento en las corrientes iónicas para cada uno de los fragmentos m/z de la reducción de CO<sub>2</sub>.

En Figura 49 (A) corresponde a los hilos horizontales (CuNwa) se observa la detección de metanol y formiato, los cuales van disminuyendo con el tiempo al aplicar potenciales mayores a -1,1 V, por 120 s lo que significa que al aumentar el potencial aplicado ocurre una formación mayoritaria de corrientes iónicas de compuestos gaseosos como metano (m/z 16,06). Para la Figura 49 (B), del electrodo modificado con hilos verticales (CuNwb), se muestra que hay formación en la superficie electródica de etileno (m/z 28.13) a diferencia del anterior, pero se genera en forma creciente corriente iónica para el fragmento de H<sub>2</sub> (m/z 2.16) ir incrementando el potencial aplicado. Estos cambios en la detección de productos se basan netamente en la orientación cristalina superficial y en la posición de los hilos estudiados. Todo este análisis se ratifica a continuación a través de electrolisis a potencial controlado.

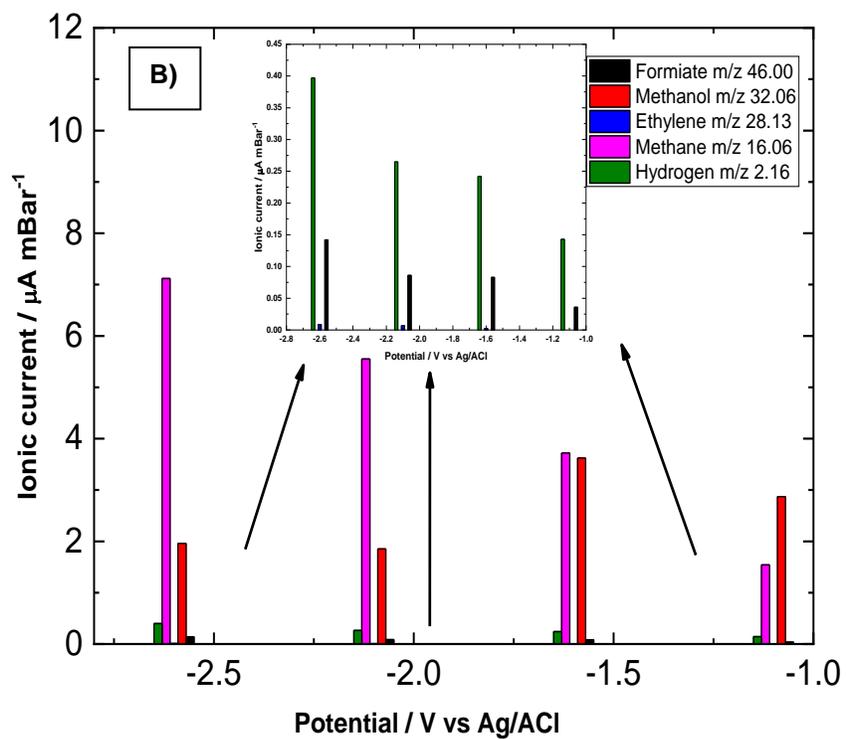
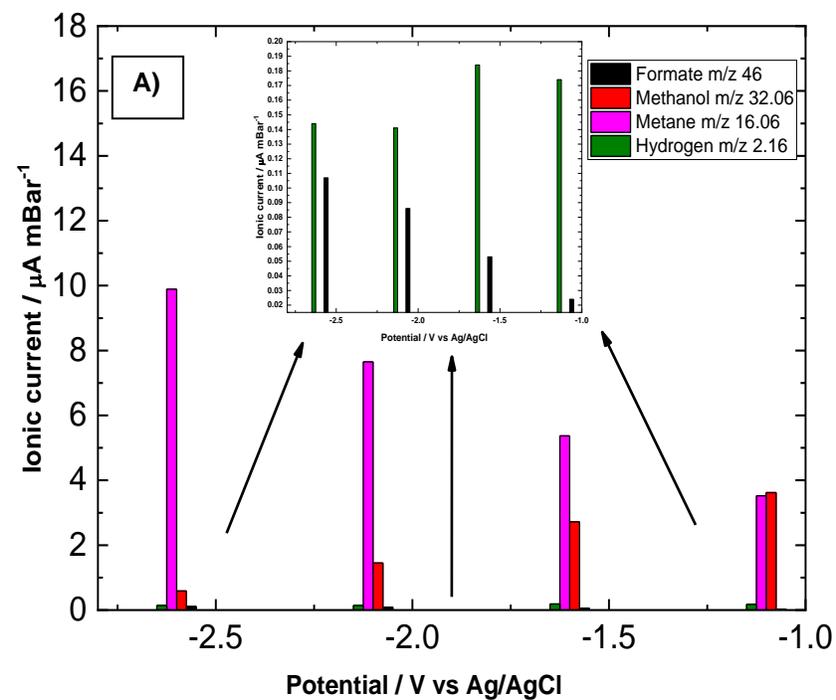


Figura 49: Detección *in situ* por FIA-DEMS de electrodos de cobre de alta pureza. Corriente iónica vs cuatro potenciales aplicados durante 120 s. A) CuNwa; B) CuNwb.

### 5.2.4.3 Análisis de productos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Gases (GC).

En esta sección se estudian los productos de  $\text{RRCO}_2$  de los dos nanohilos horizontales y verticales en la superficie de Cu de alta pureza, se realizó este análisis con una electrolisis a potencial controlado. Este experimento se lleva a cabo durante 3 horas a  $-1,9 \text{ V}$ , en una celda tipo H.

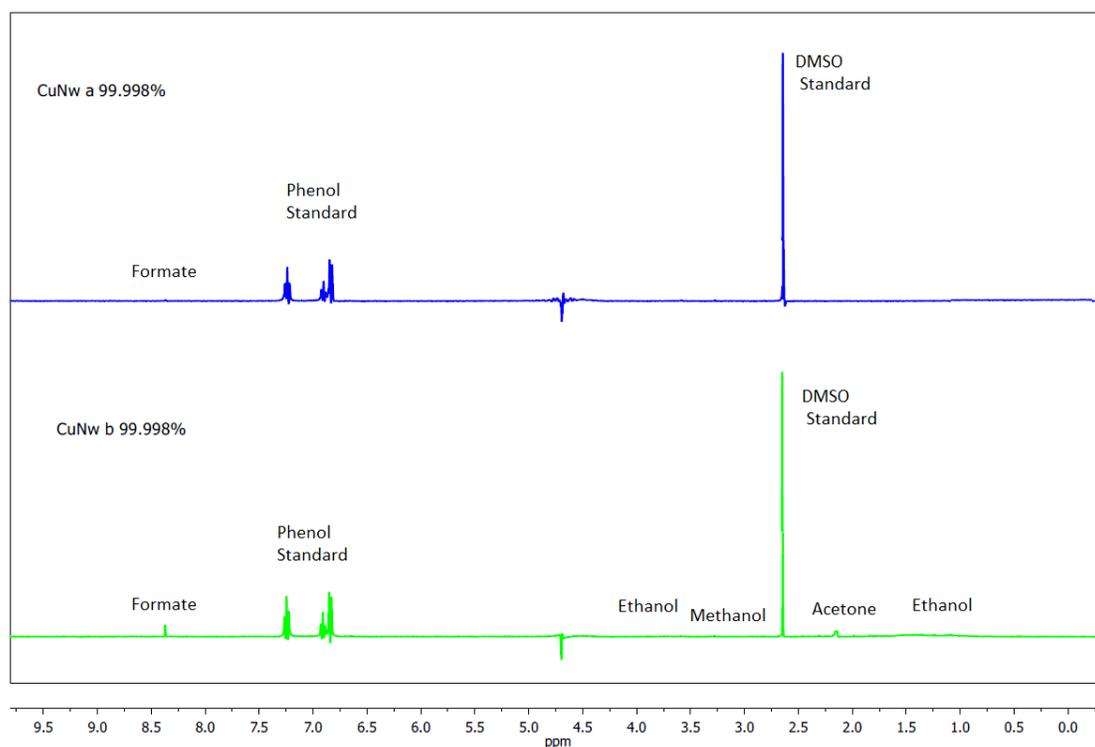


Figura 50: Determinación de los productos acuosos de reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  para electrodos de Cu de alta pureza; A) CuNw a; B) CuNw b.

La Tabla 18 muestra un resumen de productos acuosos encontrados por RMN y gaseosos por GC que se producen en la electrolisis de la  $\text{RRCO}_2$  con estos dos nanohilos, esta Tabla muestra que en términos de selectividad el nanohilo horizontal en la superficie (CuNwa) da un solo producto C1 como formiato ( $\text{HCOO}^-$ ) y metano e hidrógeno en fase gaseosa siendo entre las dos la superficie con mayor

selectividad para productos con un carbono (C1), en cambio el electrodo CuNwb se reducen productos C2+.

Tabla 18: Cuantificación de los productos acuosos de reacción de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, esto se realizó usando <sup>1</sup>H NMR y cromatografía gaseosa.

	<b>Chemical shift y/o tiempo de retención</b>	<b><sup>1</sup>H splitting</b>	<b>Productos</b>	<b>Concentración / mM</b>
<b>Estándar Interno</b>				
	7,22	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,84	t	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	6,82	d	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	50,00
	2,64	s	DMSO	10,00
<b>CuNw a</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	1,280
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	1,032
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,688
<b>CuNw b</b>				
<sup>1</sup> H	8,37	s	Formiato (HCOO <sup>-</sup> )	1,230
<sup>1</sup> H	3,58	q	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,008
<sup>1</sup> H	1,10	t	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0,008
<sup>1</sup> H	3,28	s	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,002
<sup>1</sup> H	2,15	s	Acetona (CH <sub>3</sub> C=OCH <sub>3</sub> )	0,009
GC	1,04		Metano (CH <sub>4</sub> )	0,504
GC	1,46		Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,255

Como ya se ha mencionado la FE de los productos líquidos y gaseosos también se calculó utilizando la ecuación para la eficiencia faradaica ecuación 2 antes señalada. Con respecto a la FE total de los productos líquidos y gaseosos de la reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub> fue alrededor de 100 % (Tabla 19), lo que explica la determinación de todos los productos.

Tabla 19: Eficiencia faradaica de diferentes productos de reducción de CO<sub>2</sub>, de las superficies de cobre de alta pureza modificado con hilos en su estructura.

Electrodo	Eficiencias Faradaicas (%)							Total
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Formiato	Acetona	Metanol	Etanol	
CuNw a	66,57	--	11,09	20,64	--	--	--	<b>98,3</b>
CuNw b	33,45	25,39	2,19	20,41	11,95	0,99	7,96	<b>102,3</b>

Las gráficas de la EF se muestran en la Figura 51. Aquí se observa que el catalizador CuNwa en forma horizontal favorece selectivamente la producción de productos C1 (metano y formiato) e hidrógeno; mientras que el otro electrodo de nombre CuNwb de nanohilo vertical tiene una mayor eficiencia faradaica hacia los productos C2+ (etanol, acetona, FE total de 19,91%). Además, CuNwb también tiene una selectividad más alta hacia los compuestos con oxígeno como ácido fórmico, metanol, etanol, acetona con FE total 41,31%, en comparación con el CuNwa que tiene solo un producto oxigenado con FE 20,64%. Como se ha mencionado en todos los dos los electrodos de alta pureza y DHP modificado o sin modificar no produjeron monóxido de carbono (CO), que es un producto común en la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>. Esto puede deberse al alto potencial negativo de -1,9 V aplicado para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>.

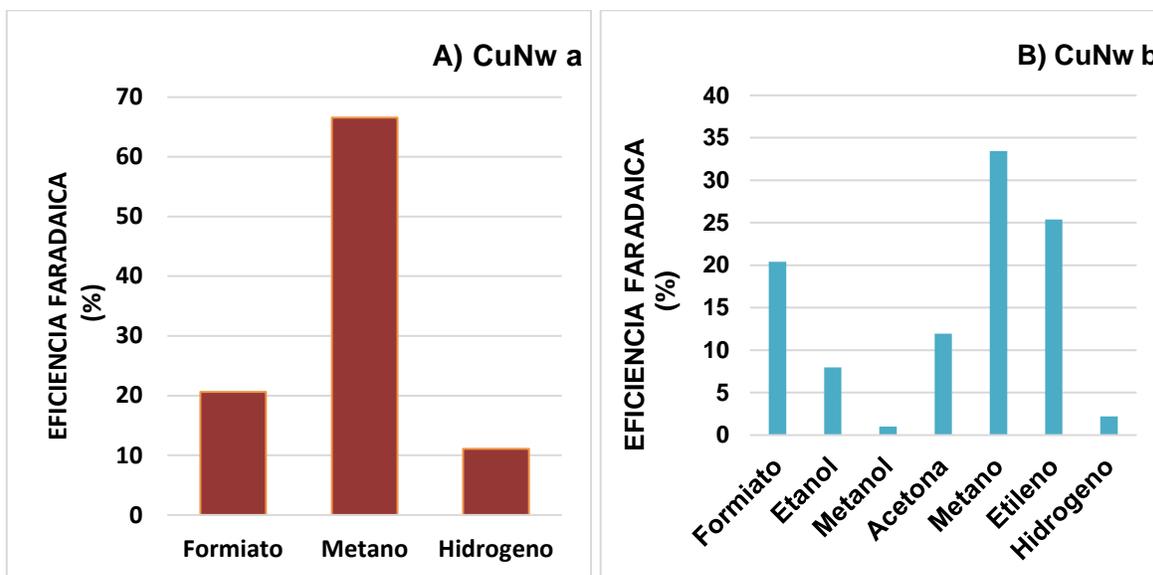


Figura 51 :Eficiencias Faradaicas promedio (FE) de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, formiato, etanol, metanol y acetona para la electrólisis de reducción de CO<sub>2</sub> sobre cobre de alta pureza modificado con estructuras en forma de hilo en diferentes posiciones a -1,9 V vs. Ag/AgCl en KHCO<sub>3</sub> 0.1 M en una solución saturada con CO<sub>2</sub>.

### 5.3 Mecanismos de reacción de los productos más comunes de $\text{RRCO}_2$

En la reducción de  $\text{CO}_2$  sobre superficies metálicas, es amplio el número de publicaciones que estudian y determinan los mecanismos más adecuados para la formación de los productos de reducción de  $\text{CO}_2$ . El estudio de estos mecanismos se centra en la interacción de la superficie del catalizador con la molécula de  $\text{CO}_2$ , el medio en que evoluciona la reacción, la migración de los portadores de carga, así como las especies involucradas en la reacción, etc. Todas estas condiciones hacen del proceso de electroreducción, un proceso complejo donde intervienen muchas variables en la formación de los nuevos productos.

#### 5.3.1 Pendientes de Tafel

Lo que nos puede ayudar en los mecanismos de reacción son las pendientes de Tafel. Los datos cinéticos, representados por el diagrama de Tafel, son mostrados en la Figura 52. El primer paso en el proceso de activación de  $\text{CO}_2$  implica la transferencia de electrones al  $\text{CO}_2$  adsorbido, que probablemente sea asistido por protones[36] [68]. Posteriormente, el intermedio de  $^*\text{COOH}$  reacciona con un segundo electrón y protón para formar productos C-H y agua. Pendientes de Tafel de  $> 200$  mV/década forman productos con C2. La pendiente aparente de Tafel  $> 400$  mV/década a potenciales mayores a  $-1,9$  V que es consecuencia a sobrepotenciales altos y bajas corriente que hacen que se sature el electrodo [69].

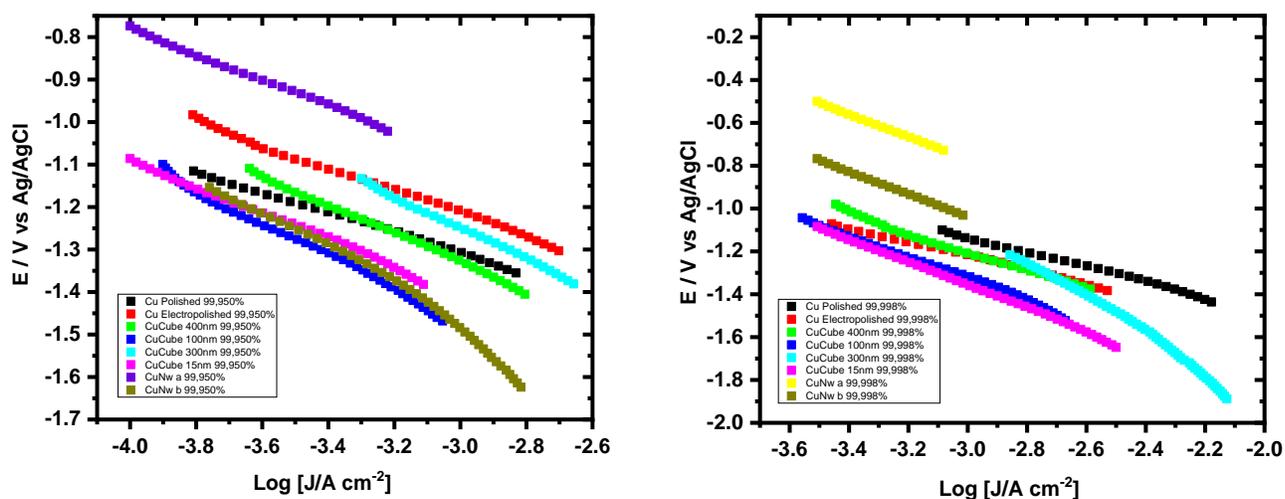


Figura 52: Pendientes de Tafel para ambos electrodos de cobre con y sin modificar

Tabla 20: Pendientes de Tafel, para cada una de las superficies estudiadas

Electrodos	Pendientes de Tafel (mV/	Pendientes de Tafel (mV/
	Dec)	Dec)
	Cu DHP (99,950%)	Cu A. Pureza (99,998%)
<b>Pulido Cu</b>	236 ± 1,24	346 ± 1,12
<b>Electropulido Cu</b>	266 ± 1,13	322 ± 0,92
<b>CuCubes (400 - 300nm)</b>	352 ± 1,33	340 ± 1.75
<b>CuCubes (100 - 200 nm)</b>	382 ± 1,87	384 ± 1.65
<b>CuCubes (30 - 50 nm)</b>	367 ± 1,65	310 ±3,71
<b>CuCubes (30 - 15 nm)</b>	314 ± 1,26	341±0,74
<b>CuNw a</b>	302 ± 2,33	294 ± 1,56
<b>CuNw b</b>	382 ± 3,33	348 ± 1,11

Todas las reacciones electrocatalíticas que se producen en cobre y estas presentan transferencia de mas de dos electrones a traves de un intermediario causa que la reaccion sea reversible. Esto se debe a que las energías de unión de ciertos

intermedios adsorbidos siguen relaciones lineales de energía libre [70][71][72]. La reducción de CO<sub>2</sub> por transferencia de múltiples electrones a una escala energética similar entre los intermedios \*CO y \*HCO conduce a un sobrepotencial para la reducción de CO<sub>2</sub> de seis u ocho electrones a metanol o metano.

Otros estudios proponen que existe evidencia que sugiere la existencia de vías sensibles a la estructura y dependientes del pH en el Cu [73].

Estas pendientes de Tafel que se generaron en este estudio son complicadas para proponer un mecanismo mas claro. Se debieron realizar aplicando cada uno de los potenciales de formación de productos en las curvas de pseudo polarización y así correlacionar la pendiente con el producto formado, pero en este caso se mostró el global de todas las reacciones estudiadas, por eso las pendientes son mayores a 200 mV/dec. Pero en esta tesis se deja como propuesta.

### **5.3.2 Reducción de CO<sub>2</sub> a productos C1**

Los mecanismos expuestos en esta tesis propone varias rutas que conducen a metano (C1) y otra que conduce al etileno (C2). La ruta para formación de compuestos C1 nos dice que existe un intermediario CO que se reduce en primer lugar a formilo \*CHO o una especie \*COH que reduce a metano Figura 53. Este mecanismo supone la ruptura temprana del segundo enlace C-O, aunque hay estudios por DFT que sugieren una ruptura tardía de C-O que es más favorable termodinámicamente hablando [73]. La dimerización de los intermediarios para compuestos C1 también pueden reducir a C2, como sucede en este trabajo, al aplicar potenciales altos. Cabe destacar que estas rutas para C1 hacia etileno se cree que la mayor parte de la cantidad de etileno se forma a densidades de corriente mayores a 10 mA cm<sup>-2</sup> y tienen lugar tanto en Cu (100) como en Cu (111) [73].

Estos productos que veremos a continuación a través del mecanismo son los mismos que se formaron y detectaron por medio de DEMS y electrolisis a potencial

controlado.

a) Metano:

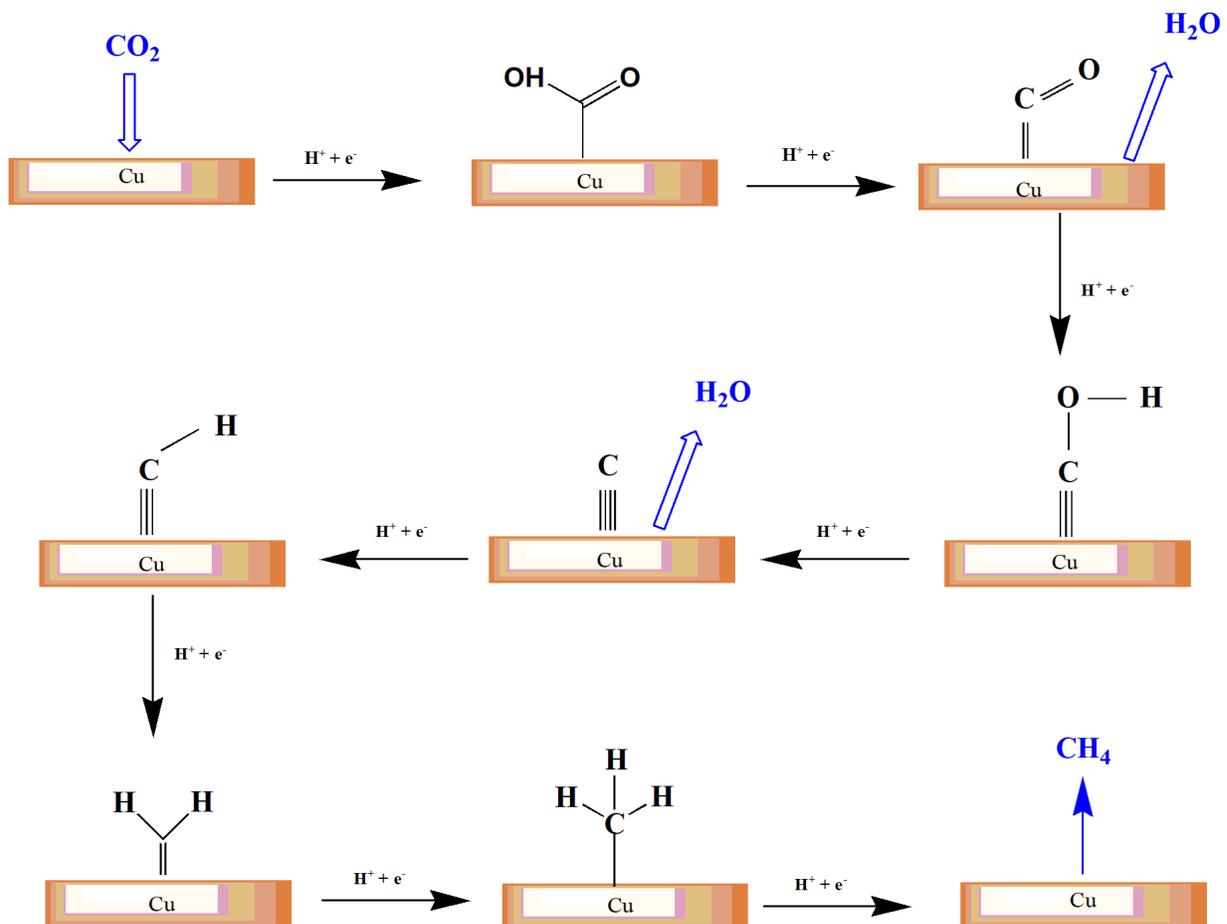


Figura 53: Reduccion de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> sobre cobre.

b) Metanol

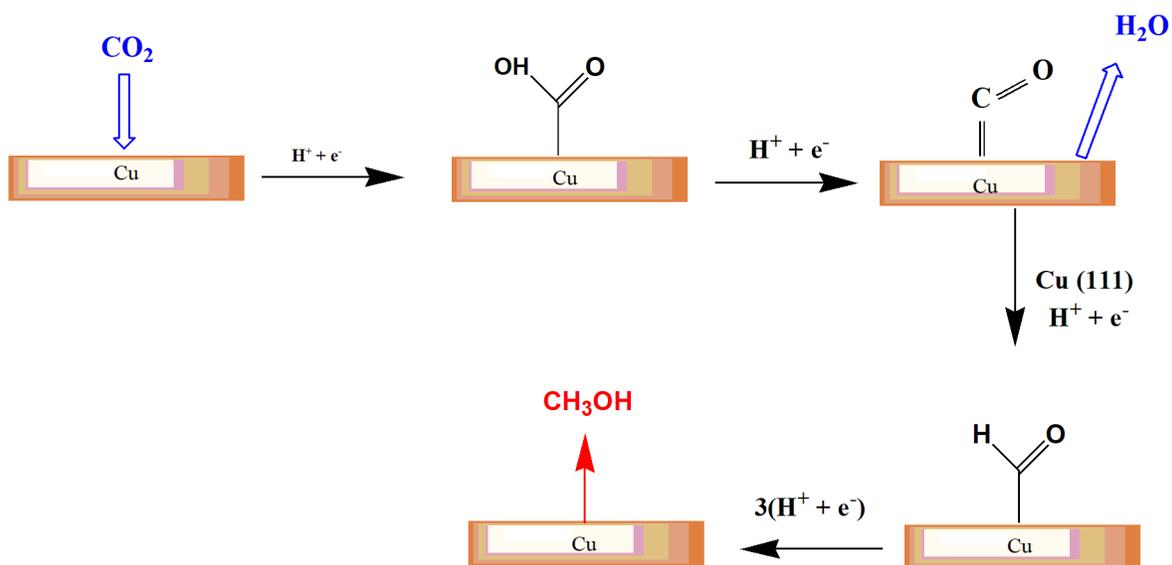


Figura 54: Reduccion de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  sobre cobre.

c) Formiato

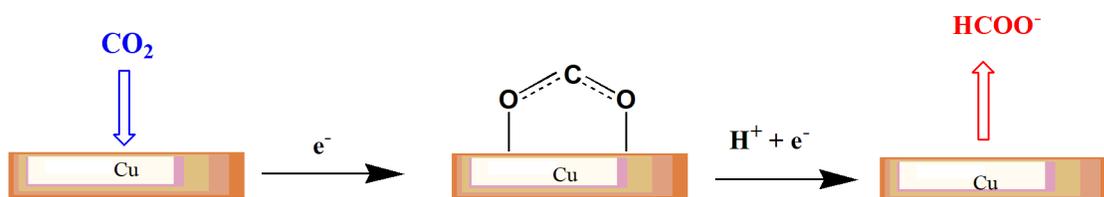


Figura 55: Reduccion de  $\text{CO}_2$  a  $\text{HCOO}^-$  sobre cobre.

### 5.3.3 Reducción de CO<sub>2</sub> a productos C<sub>2</sub>

En la ruta que genera compuestos C<sub>2</sub>, el paso clave para la formación de enlaces C–C a bajos sobrepotenciales es un paso de dimerización de CO mediado por transferencia de electrones que da como resultado un intermediario \*C<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>. La transferencia de protones ocurre solo después de la formación del dímero de CO adsorbido cargado negativamente [74]. Se debe tener en cuenta que esta dimerización es el paso determinante de la velocidad para la reducción de CO<sub>2</sub>. Un desacoplamiento que resulta en el primer electrón y luego en la transferencia de protones explica por qué la reducción de CO prefiere medios alcalinos. La unión de C–C por el acoplamiento reductor de CO es algo similar al acoplamiento reductor de carbonilo a olefinas como sugirió originalmente McMurry.[75]

Calculos de Koper y colaboradores [73] en DFT han demostrado que la formación del dímero de CO cargado negativamente es más estable en disposiciones de cuatro átomos en forma cuadradas en la superficie [76] explicando la formación preferencial observada de etileno en Cu (100) a bajos potenciales. Asimismo se dice que esta dimerización de CO es el paso clave en la reducción selectiva de CO<sub>2</sub> a etanol en electrodos de cobre derivados de óxido.



b) Etanol

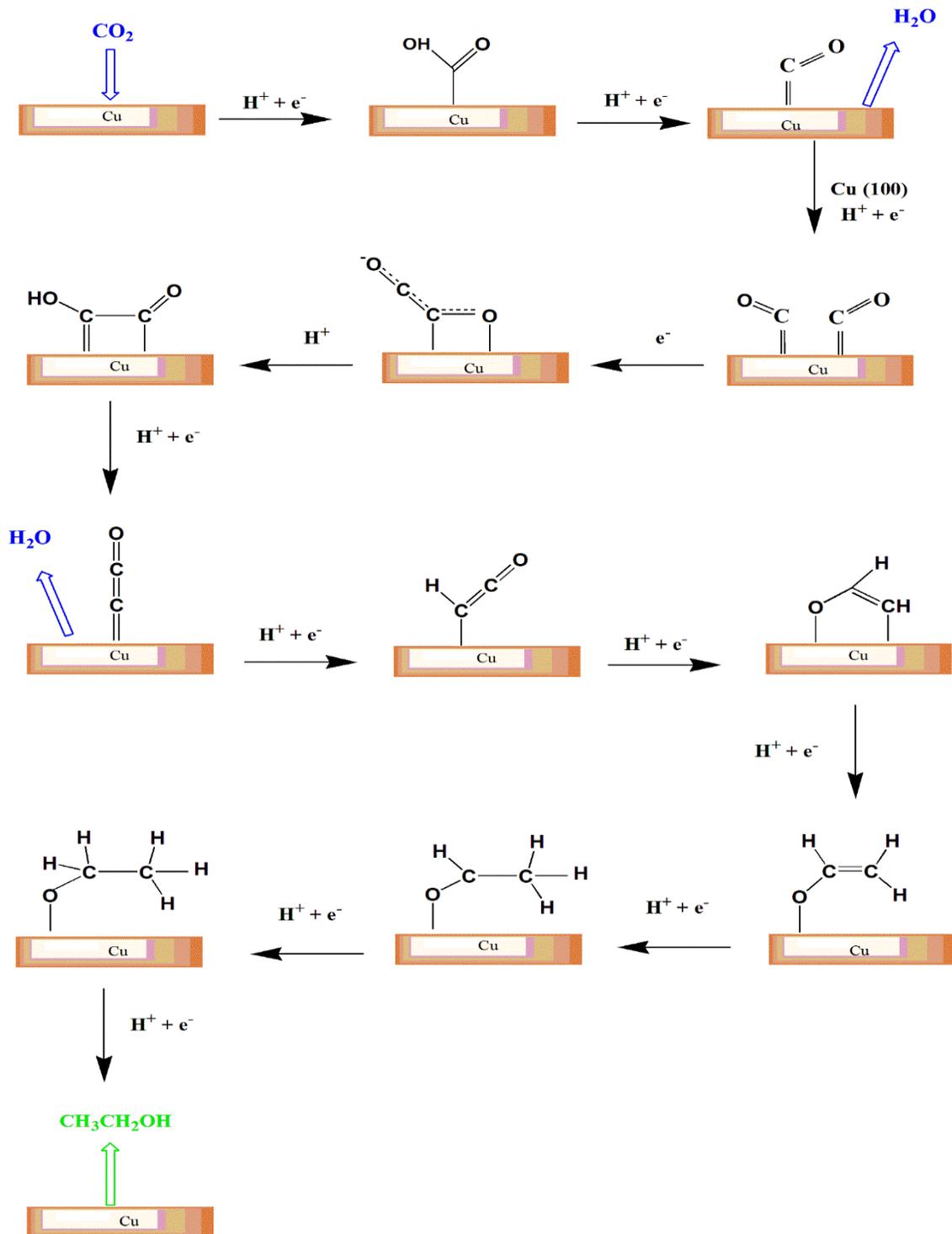


Figura 57: Reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  sobre cobre.

## 5.4 Discusión general

### 5.4.1 Relaciones entre Eficiencia Faradaica, densidad de corriente máxima y onset potential para los productos formados mayoritariamente en las nanoestructuras estudiadas.

En las Figuras 58 a 61 se observan comparaciones entre productos de formación más comunes y en mayor proporción (% EF) generados en esta tesis, para cada estructura estudiada, comparando entre si la superficie de cobre DHP y de alta pureza. En esta parte se observó que, para la electrocatálisis, la densidad de corriente en la superficie de alta pureza de cobre tiene una relación lineal. Ocurre lo contrario con la superficie DHP que es no lineal, lo mismo sucede si se observan estas estructuras frente al onset potential, la relación también es muy lineal, para el cobre de mayor pureza en contraste con lo que sucede con el cobre DHP. Que la relación sea lineal nos sugiere que en la superficie de alta pureza la electrocatálisis es homogénea al cambiar de tamaño y posición de las nanoestructuras y que es inversamente proporcionales los % de eficiencia faradaica vs la densidad de corriente, ya que, a menor densidad, mayor % de producto (metano, etano, hidrógeno y formiato). Y ocurre algo similar con el onset potential, a mayor % de EF menor onset potential. Lo contrario ocurre con la superficie DHP, ya que no hay una relación entre % EF, densidad de corriente y onset potential. Esto es debido a que esta superficie no es pura, debido al alto porcentaje de fósforo que posee el cobre DHP, esto hace que la electrocatálisis no sea homogénea, como en la otra superficie. Pero la respuesta electroquímica es similar en ambas superficies y eso se corroboró en las VC, y por análisis DEMS, ya que se determinaron los mismos productos en cada superficie y los mismos procesos electroquímicos, solo cambiaron los onset potential y la densidad de corriente en las nanoestructuras estudiadas. Además, que por esto no se genera un aumento creciente y proporcional en las EF vs densidad de corriente y onset potential para la superficie DHP.

Las especies químicas que se generan de la  $\text{RRCO}_2$  sobre cobre DHP, quizás fosfuros de cobre o sulfuros de cobre, hacen que la superficie tenga menor

selectividad y la relación de no sea ideal con respecto al cobre de alta pureza.

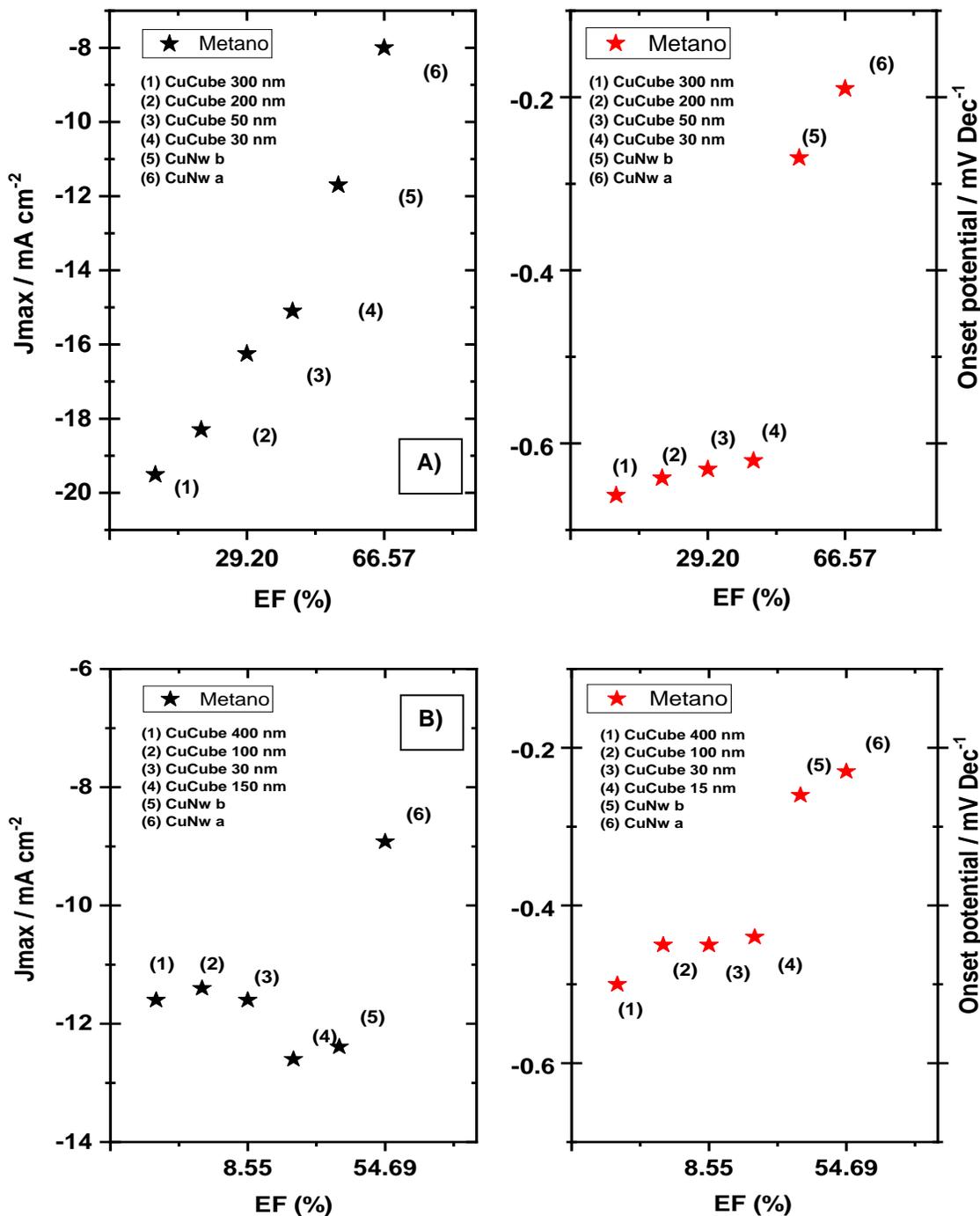


Figura 58 : Eficiencia Faradaica vs densidad de corriente y onset potencial para la reducción de CO<sub>2</sub> sobre cobre: Metano; A) Cu alta pureza, B) Cu DHP.

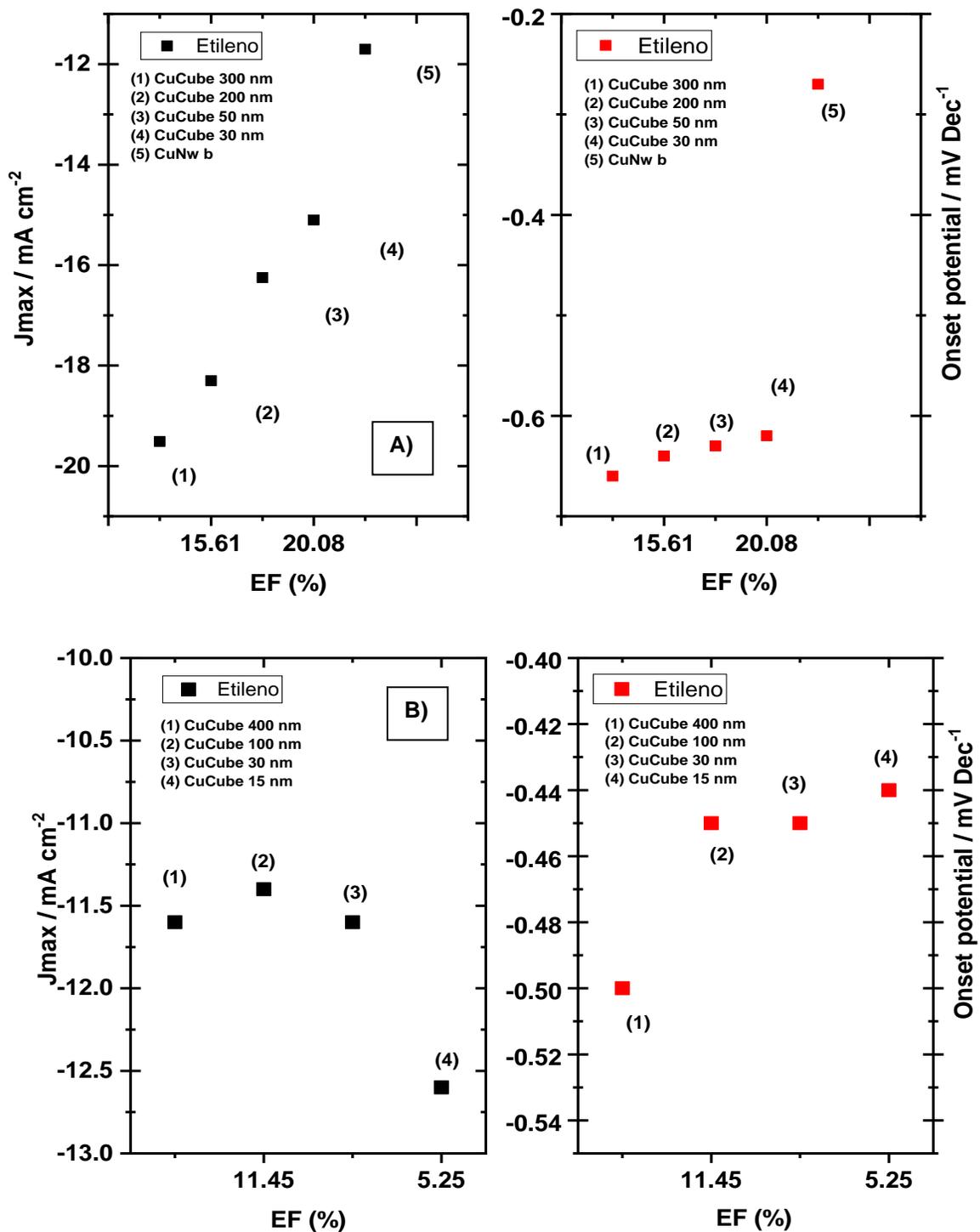


Figura 59: Eficiencia Faradaica vs densidad de corriente y onset potential para la reducción de CO<sub>2</sub> sobre cobre: Etileno; A) Cu alta pureza, B) Cu DHP.

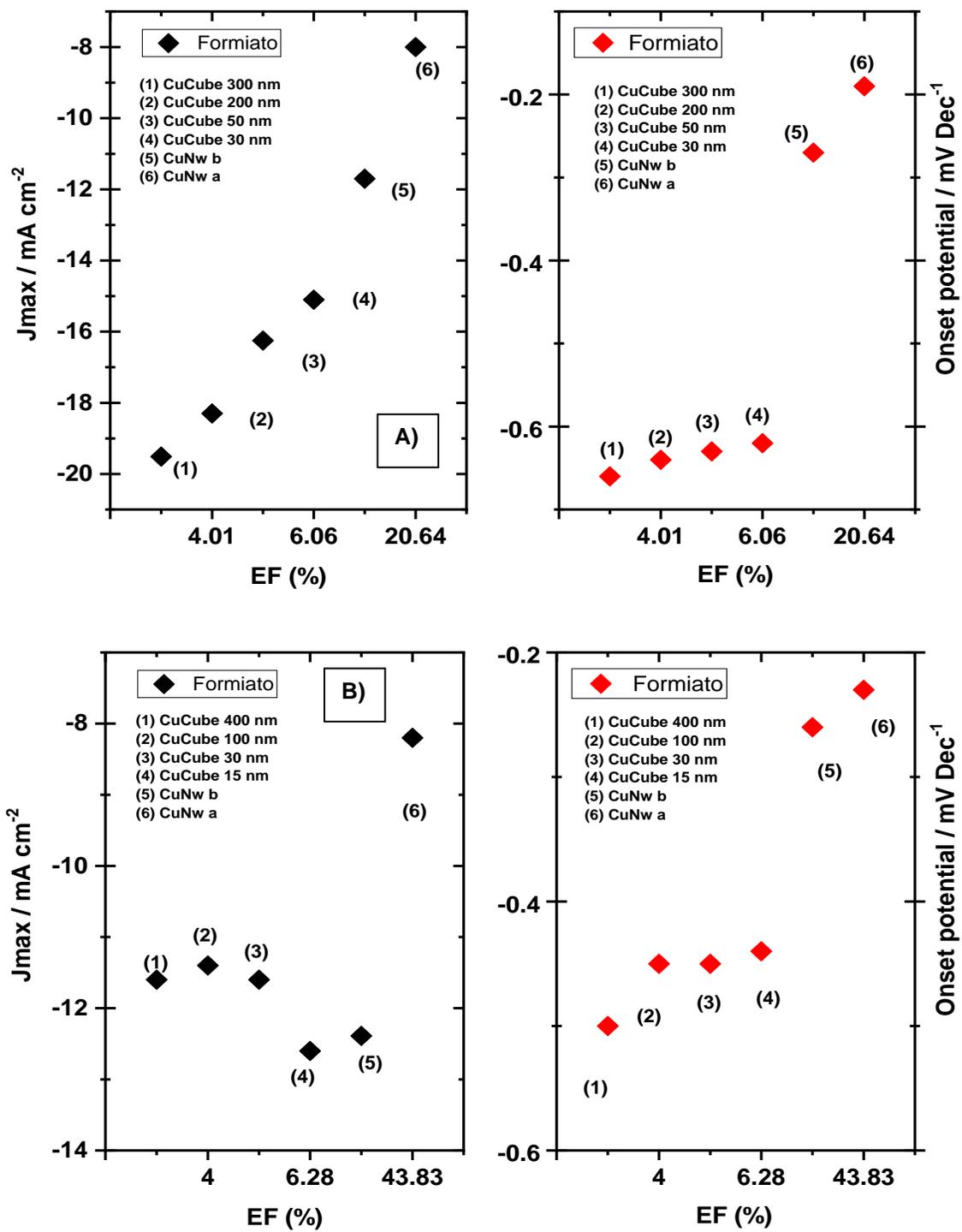


Figura 60: Eficiencia Faradaica vs densidad de corriente y onset potential para la reducción de CO<sub>2</sub> sobre cobre: Formiato; A) Cu alta pureza, B) Cu DHP.

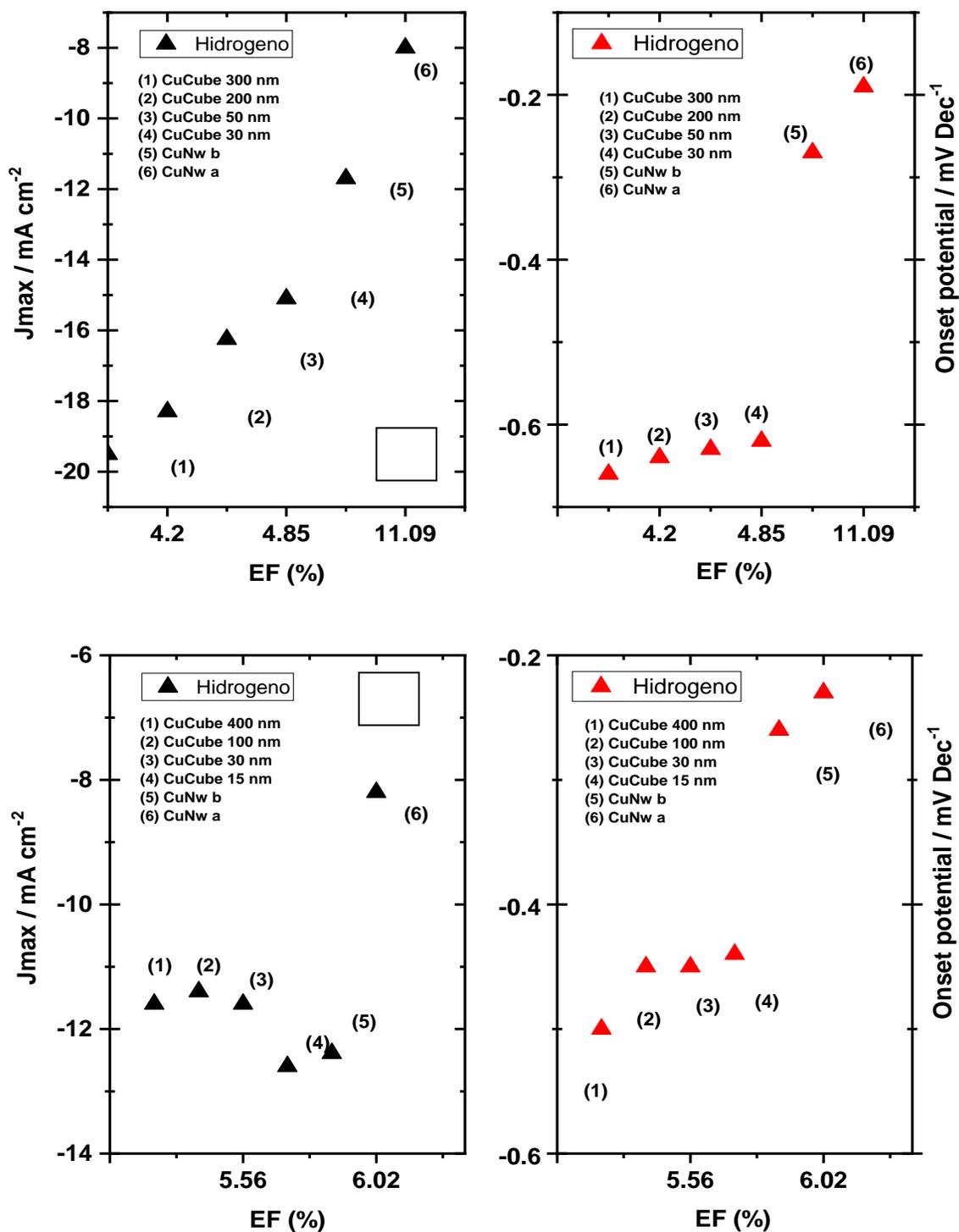


Figura 61: Eficiencia Faradaica vs densidad de corriente y onset potential para la reducción de  $\text{CO}_2$  sobre cobre: Hidrogeno; A) Cu alta pureza, B) Cu DHP.

Teniendo en cuenta todos estos parámetros estudiados, ya sea morfológicos, cristalográficos, densidad de corriente, onset potential, DEMS y electrólisis, las superficies de cobre DHP para las nanoestructuras estudiadas genera una electrocatálisis no "ideal" (por lo visto anteriormente), pero lo que nos entrega esta superficie es una mayor cantidad de producto, pero menores densidades de corriente y onset potential. En contraste con lo que sucede en la superficie de alta pureza, en esta se observa una linealidad entre los parámetros afectados, lo que hace una electrocatálisis "ideal" y constante, pero con menores cantidades de productos de la  $RRCO_2$  y mayores densidades de corrientes.

Por DEMS podemos ratificar los productos formados por electrolisis y además que este análisis no tiene relación con el área electródica y la forma de la superficie que se este detectando y además se logra determinar cada producto en tiempos cortos y aplicando potencial de manera creciente.

Por ejemplo, por DEMS al aplicar un potencial de  $-1,1$  V vs Ag/AgCl puede comenzar a formar productos como metano y al aumentar este potencial se comienza a formar etileno. Con este análisis, podría controlar la cantidad de producto que se formará en  $RRCO_2$  y formar un análisis más selectivo para un determinado producto de reacción.

Todos estos parámetros permitieron realizar una relación entre los productos formados, los parámetros cinéticos y morfológicos con respecto a cada superficie de cobre, estos muestran que estas superficies de cobre aún teniendo un gran porcentaje de cobre (mediana pureza y alta pureza) actúan de manera diferentes tan solo por su configuración superficial y por la forma que se forman las nanoestructuras. Estas nanoestructuras poseen un plano cristalográfico preferente específico en cada superficie y esto hace que genere una selectividad determinada frente a la  $RRCO_2$ . Esto es muy relevante, ya que en ninguna de las superficies estudiadas (modificadas o no) genero las misma concentración de productos, ya que todas poseían una diferencia, aunque esta sea pequeña (área o intensidad) en los planos cristalinos de las superficies de cobre.

## VI. CONCLUSIONES

- Se caracterizaron morfológica y electroquímicamente las superficies precursoras de cobre, ya sea DHP y de alta pureza con las estructuras cúbicas y en forma de hilo, a través de microscopía de barrido electrónico (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (XRD) y voltametría cíclica (VC).
- Se observó por XRD que la faceta cristalina preferentes en las superficies de cobre DHP modificadas para ambas estructuras tipo hilo es (111) y para la superficie de alta pureza los hilos horizontales son (111) y para los hilos verticales (100).
- Se analizaron las estructuras cúbicas en ambas superficies, ya sea de alta pureza o DHP, estas estructuras poseen una faceta cristalografía preferente (100).
- Se estudió la respuesta electroquímica de los electrodos de cobre DHP y de alta pureza, ya sea pulido y electropulido frente a la reducción de  $\text{CO}_2$  y se determinaron los productos de reacción en solución por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y cromatografía gaseosa (GC). Al realizar el análisis se observó una mezcla de hidrocarburos entre los cuales se encuentran el metano ( $\text{CH}_4$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), acetona ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_3$ ) y formiato ( $\text{HCOO}^-$ ).
- También se estudió la respuesta electroquímica de las estructuras cúbicas en ambas superficies de cobre frente a  $\text{RRCO}_2$ , en las cuales las superficies modificadas más selectivas fueron las de mayor tamaño 400 y 300 nm solo reduciendo  $\text{CO}_2$  a productos C1 y C2. En cambio, las de menor tamaño redujeron dióxido de carbono a compuestos C1 y C2+.
- Asimismo, se analizaron ambas superficies de cobre modificadas con hilos en diferentes posiciones versus la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$ . Las superficies modificadas con las estructuras tipo hilo en posición horizontal reducen este gas a solo compuestos C1, en cambio para los hilos de forma vertical transforman  $\text{CO}_2$  en productos C1 y C2+.

- Se pudieron analizar todas las superficies a través de una nueva configuración, que solo se ha utilizado para esta tesis. Esta nueva configuración de análisis de inyección por flujo y espectrometría de masas diferencial electroquímica (FIA-DEMS), gracias a este nuevo *set up*, se logró cuantificar y detectar productos en reacciones complejas, como la  $\text{RRCO}_2$ . Estos productos detectados por FIA-DEMS son los mismos detectados coinciden con un análisis de electrolisis a potencial controlado.

A partir de los objetivos logrados, se puede concluir que:

Se demostró que una superficie de cobre DHP es un excelente precursor para electrosintetizar *in situ* diferentes estructuras, y estas con un buen potencial para reducir selectivamente los productos que se generan por la reducción de  $\text{CO}_2$ . Por ende, la utilización de estos electrodos es muy conveniente, ya que disminuyen los costos de la utilización en estos metales y dan excepcionales resultados, muy similares a los de una superficie de alta pureza y alto costo. Lo que lo hace más sustentable y conveniente para el fin de generar una superficie económica, eficiente y selectiva.

Con este trabajo se demostró que generar una superficie electropulida se produce una microcristalinidad que hace que las estructuras que crecen *in situ* tengan la misma orientación cristalina, pero aún más preferente, como lo observado en los cubos de diferentes tamaños en ambas superficies de cobre (100). Lo que no ocurre con los hilos, pero esto es debido a los precursores y surfactantes que se utilizan para que estos crezcan en la superficie.

Se demuestra que los electrocatalizadores estudiados que sobre pasan densidades de corriente mayores a  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  generan etileno y los que no solo metano ya sea en superficies (100) o (111). Esto ya se a demostrado por otros investigadores por DFT, aquí se ratifica.

También se ha demostrado que por FIA-DEMS es posible detectar fragmentos de moléculas de la  $\text{RRCO}_2$  aplicando diferentes pulsos de potencial e inyectando volúmenes controlados de electrolito.

## VII. ANEXO



Figura 62: Celda electroquímica tipo H; donde a) Electrodo de trabajo; b) Electrodo de referencia y c) contra electrodo.

- Patrón de XRD de una lámina de cobre ultra pura.

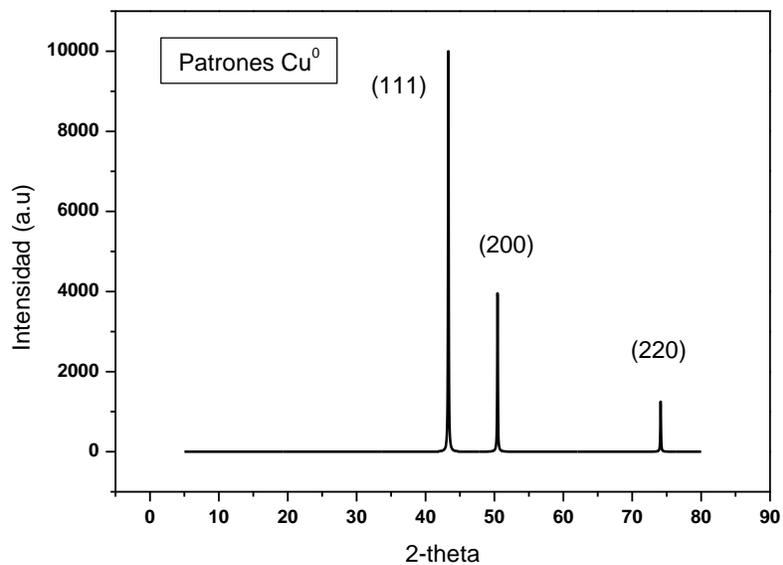


Figura 63: Patrón de planos cristalográficos de Cu metálico de XRD

- Patrón de XRD de una lámina de óxidos de cobre

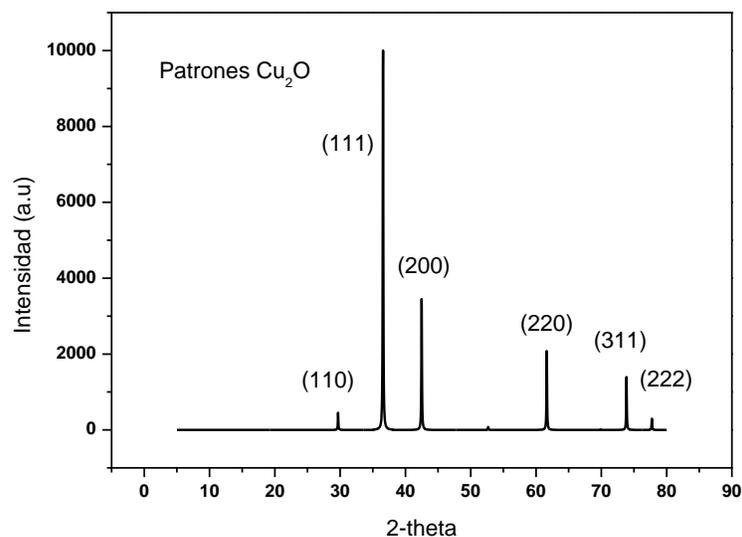


Figura 64: Patrón de planos cristalográficos de Cu<sub>2</sub>O metálico de XRD

- Curvas de Calibración

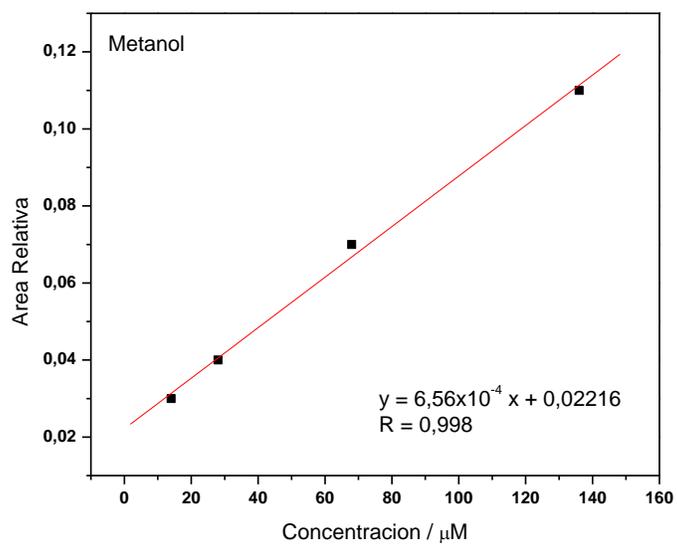


Figura 65: Curva de calibración Metanol por RMN

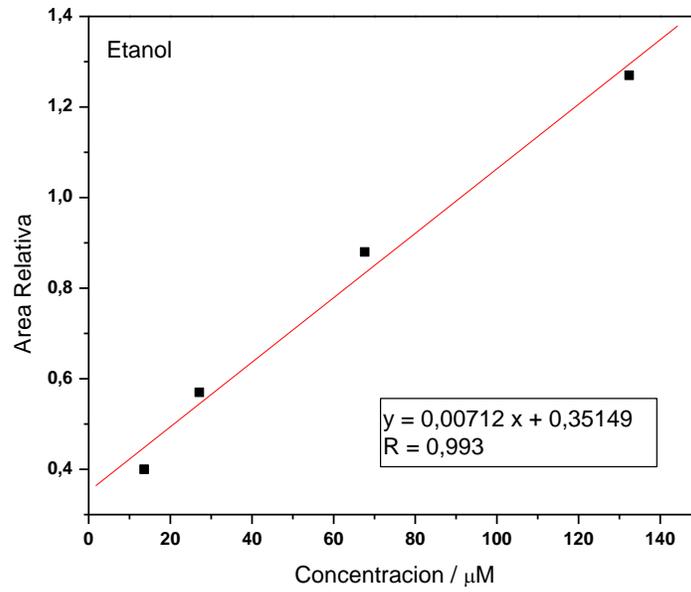


Figura 66: Curva de calibración Etanol por RMN

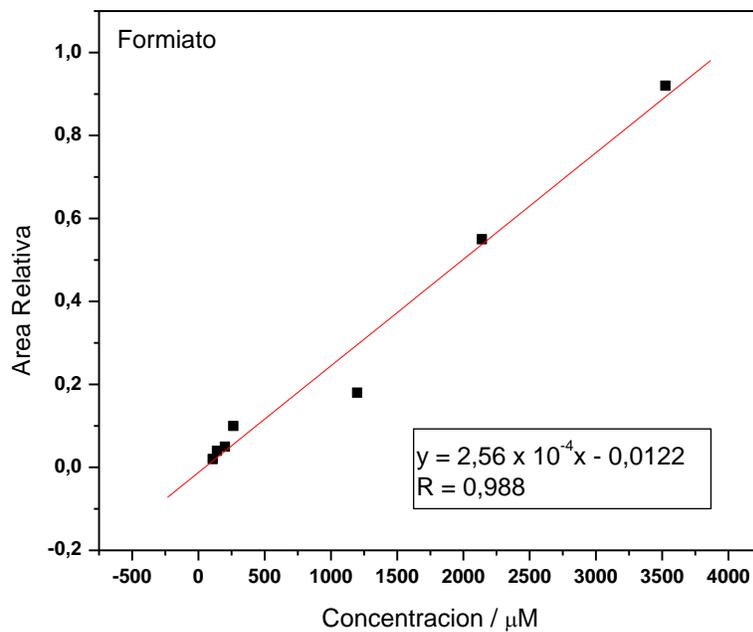


Figura 67: Curva de calibración Formiato por RMN

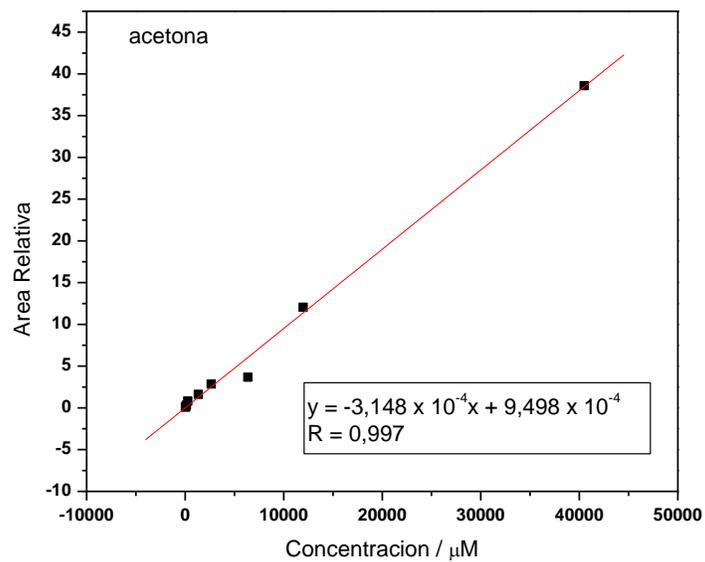


Figura 68: Curva de calibración Acetona por RMN

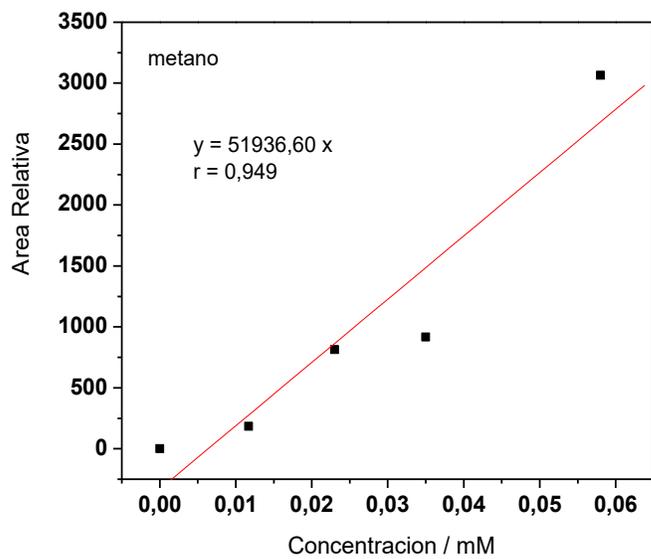


Figura 69: Curva de calibración Metano por GC

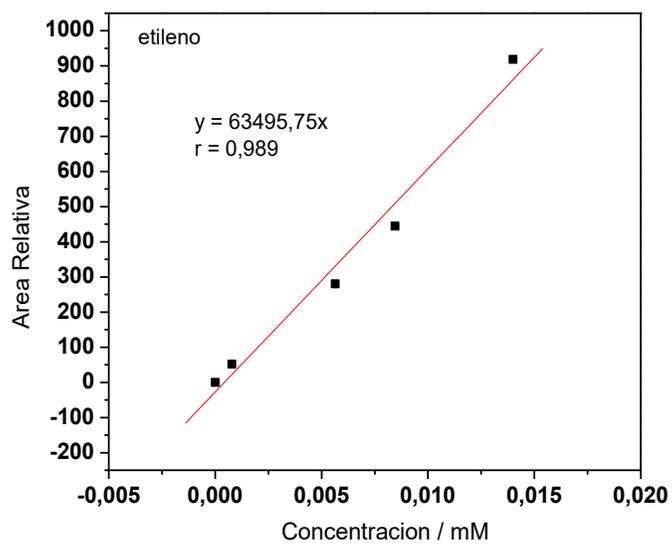


Figura 70: Curva de calibración Etileno por GC

- Blanco de solo  $\text{KHCO}_3$  por RMN

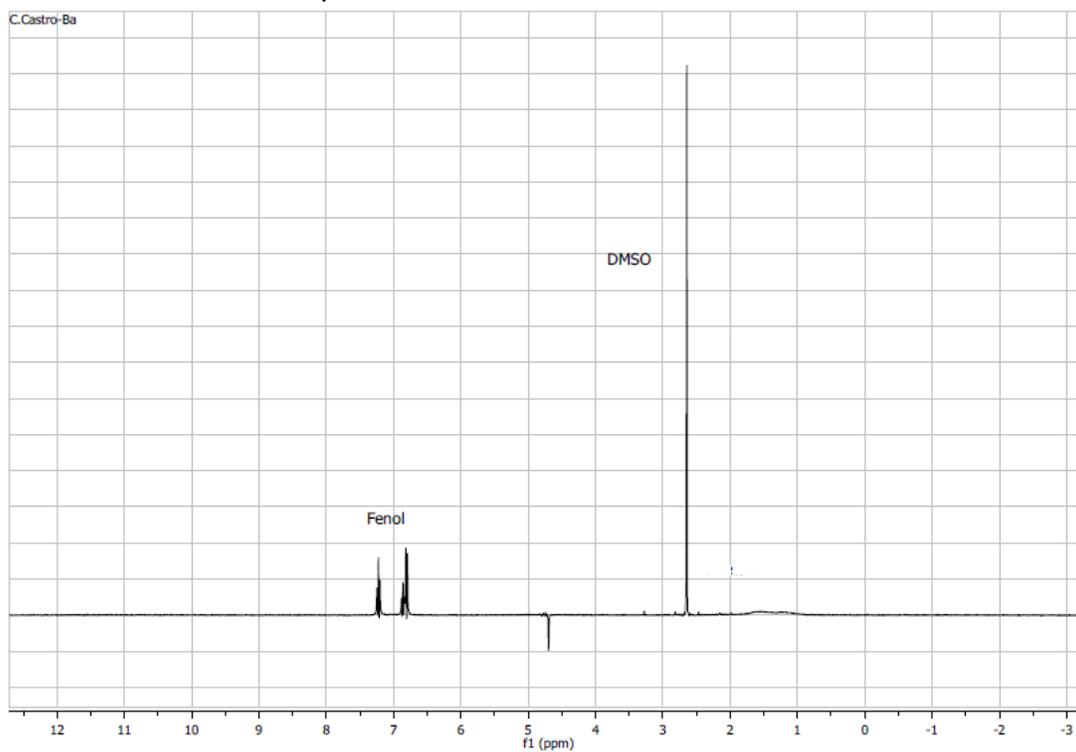


Figura 71: Espectro de RMN de  $\text{KHCO}_3$  sin purga de  $\text{CO}_2$

- Cromatogramas de Gases

(1) Ácido fórmico (2) Metano (3) Etileno

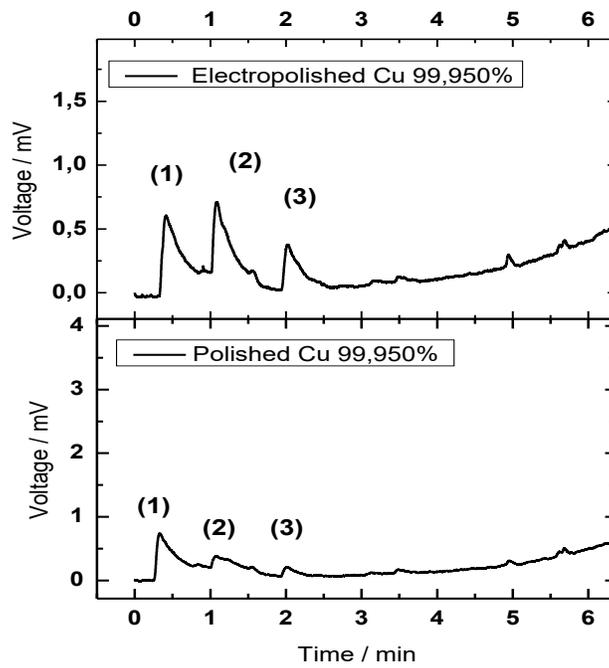


Figura 72: Cromatograma de electrodos sin modificar de una pureza de 99,950%

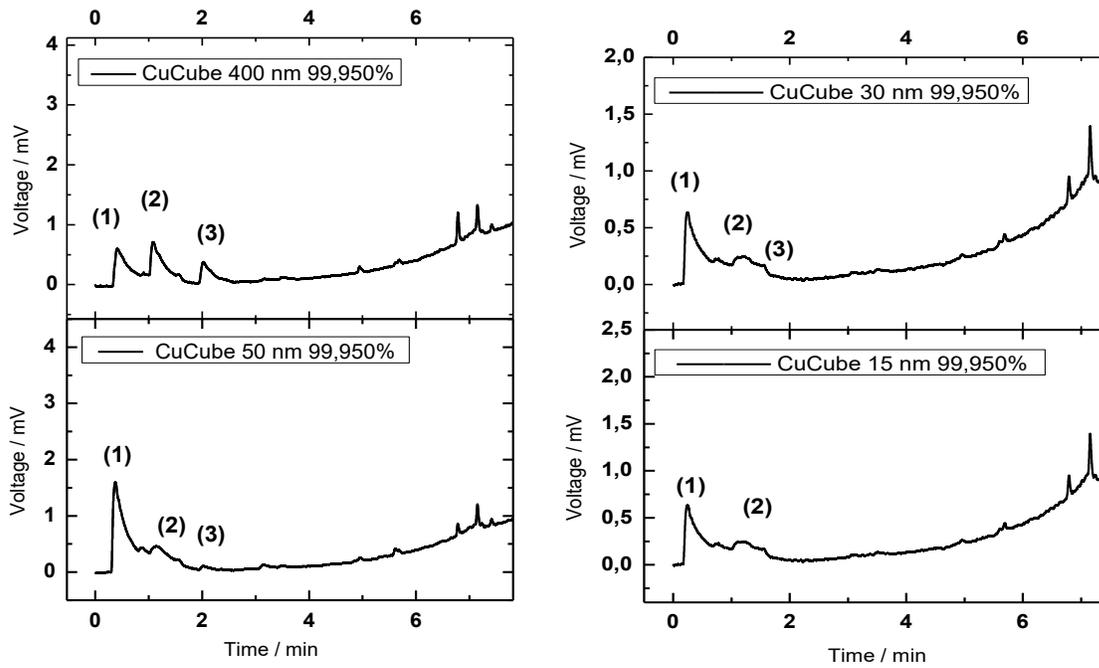


Figura 73: Cromatograma de electrodos de Cu modificados con cubos de una pureza de 99,950%

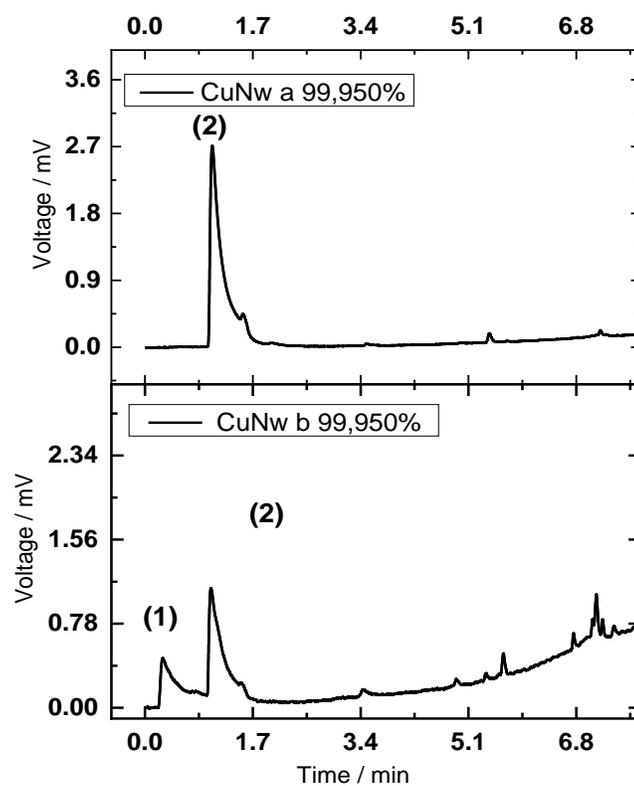


Figura 74: Cromatograma de electrodos de Cu modificados con hilos de una pureza de 99,950%.

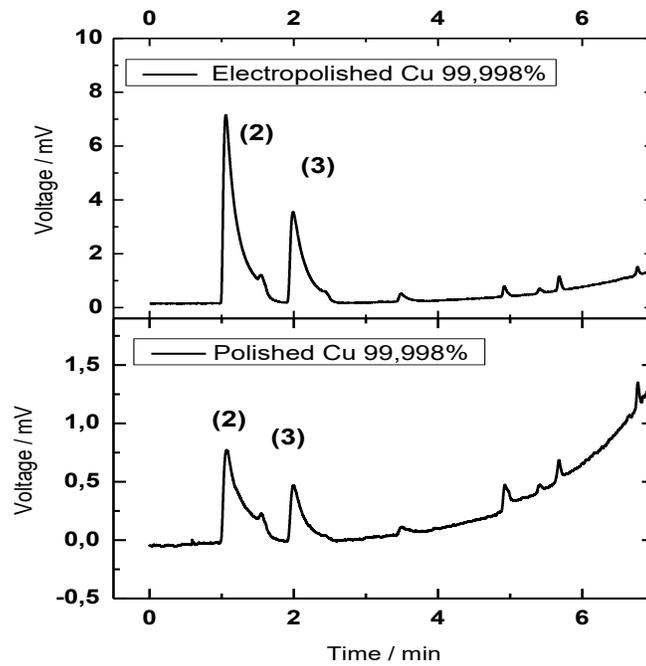


Figura 75 :Cromatograma de electrodos de Cu sin modificar de una pureza de 99,998%

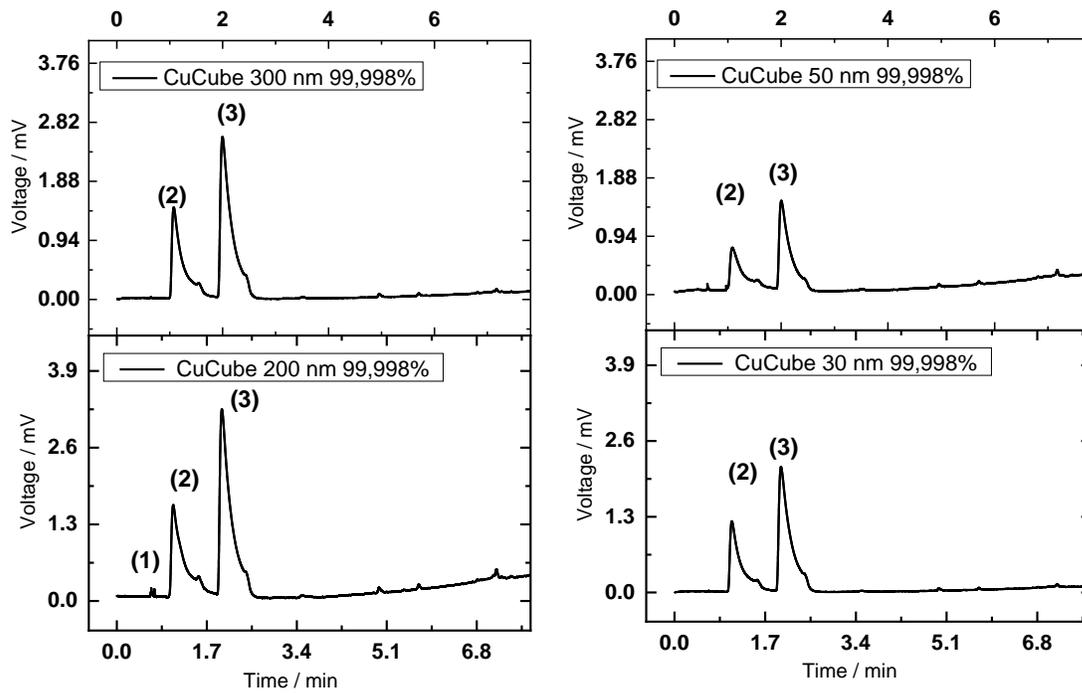


Figura 76: Cromatograma de electrodos de Cu modificados con cubos de una pureza de 99,998%

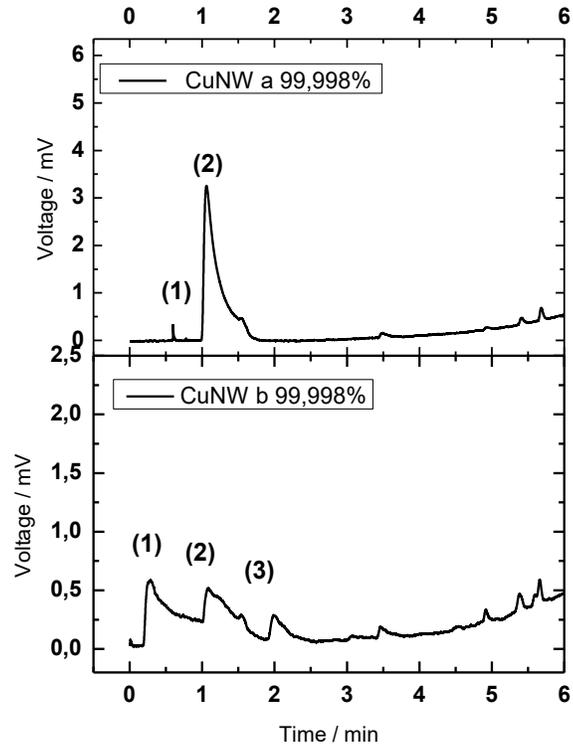


Figura 77: Cromatograma de electrodos de Cu modificados con hilos de una pureza de 99,998%.

## VIII. REFERENCIAS

- [1] R. P. S. Chaplin and A. a. Wragg, "Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to format formation," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, no. 52, pp. 1107–1123, 2003.
- [2] G. Q. Yuan, H. F. Jiang, C. Lin, and S. J. Liao, "Efficient electrochemical synthesis of 2-arylsuccinic acids from CO<sub>2</sub> and aryl-substituted alkenes with nickel as the cathode," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2170–2176, 2008.
- [3] C. Wang, X.-X. Ma, J. Li, L. Xu, and F. Zhang, "Reduction of CO<sub>2</sub> aqueous solution by using photosensitized-TiO<sub>2</sub> nanotube catalysts modified by supramolecular metalloporphyrins-ruthenium(II) polypyridyl complexes," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 363–364, pp. 108–114, 2012.
- [4] M. García, M. J. Aguirre, G. Canzi, C. P. Kubiak, M. Ohlbaum, and M. Isaacs, "Electro and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide on multimetallic porphyrins/polyoxotungstate modified electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 115, pp. 146–154, 2014.
- [5] F. Studt *et al.*, "Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol," *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 4, pp. 320–4, 2014.
- [6] G. Melaet *et al.*, "Evidence of Highly Active Cobalt Oxide Catalyst for the Fischer–Tropsch Synthesis and CO<sub>2</sub> Hydrogenation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 6, pp. 2260–2263, 2014.
- [7] D. R. Kauffman *et al.*, "Efficient Electrochemical CO<sub>2</sub> Conversion Powered by Renewable Energy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 28, pp. 15626–15632, 2015.
- [8] C. Finn, S. Schnittger, L. J. Yellowlees, and J. B. Love, "Molecular approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide.," *Chem. Comm.*, vol. 48, no. 10, pp. 1392–9, 2012.
- [9] J. Honores *et al.*, "Carbon neutral electrochemical conversion of carbon

dioxide mediated by  $[M^{n+}(\text{cyclam})Cl_n]$  ( $M = Ni^{2+}$  and  $Co^{3+}$ ) on mercury free electrodes and ionic liquids as reaction media," *Green Chem.*, 2017.

- [10] J. Sun, J. Ren, S. Zhang, and W. Cheng, "Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate," *Tetrahedron Lett.*, vol. 50, no. 4, pp. 423–426, 2009.
- [11] T. Ema, Y. Miyazaki, S. Koyama, Y. Yano, and T. Sakai, "A bifunctional catalyst for carbon dioxide fixation: cooperative double activation of epoxides for the synthesis of cyclic carbonates," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 37, pp. 4489–4491, 2012.
- [12] H. Ishida, K. Tanaka, and T. Tanaka, "Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by ruthenium complexes  $[Ru(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  and  $[Ru(\text{bpy})_2(\text{CO})Cl]^+$ . Effect of pH on the formation of CO and HCOO<sup>-</sup>," *Organometallics*, vol. 6, no. 1, pp. 181–186, 1987.
- [13] H. Takeda and O. Ishitani, "Development of efficient photocatalytic systems for CO<sub>2</sub> reduction using mononuclear and multinuclear metal complexes based on mechanistic studies," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 3–4, pp. 346–354, 2010.
- [14] E. Portenkirchner *et al.*, "Electrocatalytic and photocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide using the alkynyl-substituted rhenium(I) complex (5,5'-bisphenylethynyl-2,2'-bipyridyl)Re(CO)<sub>3</sub>Cl," *J. Organomet. Chem.*, vol. 716, pp. 19–25, 2012.
- [15] M. Gattrell, N. Gupta, and A. Co, "A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 594, no. 1, pp. 1–19, 2006.
- [16] K. P. Kuhl, T. Hatsukade, E. R. Cave, D. N. Abram, J. Kibsgaard, and T. F. Jaramillo, "Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 40, pp. 14107–14113, 2014.
- [17] R. Hinogami, Y. Nakamura, S. Yae, and Y. Nakato, "An Approach to Ideal Semiconductor Electrodes for Efficient Photoelectrochemical Reduction of

Carbon Dioxide by Modification with Small Metal Particles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 6, pp. 974–980, 1998.

- [18] J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, and J. Vargas, “Carbon dioxide activation by aza-macrocyclic complexes,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 148, pp. 221–248, 1996.
- [19] X. Kang *et al.*, “Highly efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> in an ionic liquid using a metal–organic framework cathode,” *Chem. Sci.*, vol. 00, pp. 1–8, 2015.
- [20] B. A. Rosen *et al.*, “Ionic liquid-mediated selective conversion of CO(2) to CO at low overpotentials,” *Science (80-. )*, vol. 334, no. 6056, pp. 643–644, 2011.
- [21] T. W. Woolerton, S. Sheard, E. Reisner, E. Pierce, S. W. Ragsdale, and F. A. Armstrong, “Efficient and clean photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO by enzyme-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles using visible light,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 7, pp. 2132–2133, 2010.
- [22] J. F. Hull *et al.*, “Reversible hydrogen storage using CO<sub>2</sub> and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures,” *Nat. Chem.*, vol. 4, no. 5, pp. 383–388, 2012.
- [23] E. Barton Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, and A. B. Bocarsly, “Using a one-electron shuttle for the multielectron reduction of CO<sub>2</sub> to methanol: Kinetic, mechanistic, and structural insights,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 33, pp. 11539–11551, 2010.
- [24] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, A. Corma, and H. Garcia, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by TiO<sub>2</sub> and related titanium containing solids,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, p. 9217, 2012.
- [25] M. R. Gonçalves *et al.*, “Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub> hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits,” *Electrochim. Acta*, vol. 102, pp. 388–392, 2013.
- [26] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. R. Cuenya, and P. Strasser, “Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu Nanoparticles,”

no. 3, pp. 4–12, 2014.

- [27] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, and T. F. Jaramillo, “New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 7050–7059, 2012.
- [28] K. J. P. Schouten, Y. Kwon, C. J. M. van der Ham, Z. Qin, and M. T. M. Koper, “A new mechanism for the selectivity to C1 and C2 species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes,” *Chem. Sci.*, vol. 2, no. 10, p. 1902, 2011.
- [29] Y. Chen, C. W. Li, and M. W. Kanan, “Aqueous CO<sub>2</sub> Reduction at Very Low Overpotential Aqueous CO<sub>2</sub> Reduction at Very Low Overpotential on Oxide-Derived Au Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 19969–19972, 2012.
- [30] Y. Hori, K. Kikuchi, and S. Suzuki, “Production of CO and CH<sub>4</sub> in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution,” *Chem. Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 1695–1698, 1985.
- [31] Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, and N. Hoshi, “Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 199, no. 1–2, pp. 39–47, 2003.
- [32] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, and O. Koga, “Adsorption of CO accompanied with simultaneous charge transfer on copper single crystal electrodes related with electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons,” *Surf. Sci.*, vol. 335, no. C, pp. 258–263, 1995.
- [33] M. S. Babiloniaei and L. Diekhöner, “Molecular self-assembly at nanometer scale modulated surfaces: trimesic acid on Ag(111), Cu(111) and Ag/Cu(111).,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 23, pp. 11265–9, 2014.
- [34] C. W. Li and M. W. Kanan, “CO<sub>2</sub> Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick Cu<sub>2</sub>O Films,” pp. 10–13, 2012.

- [35] E. Landaeta, M. Isaacs Casanova, R. Schrebler, Z. D. Schultz, and A. Burgos, "Enhanced photostability of cuprous oxide by lignin films on glassy carbon electrodes in the transformation of carbon dioxide," *Green Chem.*, 2018.
- [36] R. Kas *et al.*, "Three-dimensional porous hollow fibre copper electrodes for efficient and high-rate electrochemical carbon dioxide reduction.," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 10748, 2016.
- [37] F. S. Roberts, K. P. Kuhl, and A. Nilsson, "High selectivity for ethylene from carbon dioxide reduction over copper nanocube electrocatalysts," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 17, pp. 5179–5182, 2015.
- [38] M. S. Xie *et al.*, "Amino acid modified copper electrodes for the enhanced selective electroreduction of carbon dioxide towards hydrocarbons," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 1687–1695, 2016.
- [39] Y. Chen *et al.*, "Recent advances in the utilization of copper sulfide compounds for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction," *Nano Mater. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 235–247, 2020.
- [40] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Editio. New York: JOHN WILEY & SONS, INC., 2001.
- [41] J. H. Zagal, S. Griveau, J. F. Silva, T. Nyokong, and F. Bedioui, "Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 23–24, pp. 2755–2791, 2010.
- [42] J. Janata, "Physical Electrochemistry. Fundamentals, Techniques and Applications," *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 41, pp. 9710–9710, 2011.
- [43] H. Chang, D. C. Johnson, and R. S. Houk, "In situ coupling between electrochemistry and mass spectrometry - a literature review," *Trends Anal. Chem.*, vol. 8, no. 9, pp. 328–333, 1989.
- [44] H. Baltruschat, "Differential electrochemical mass spectrometry," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 15, no. 12, pp. 1693–1706, 2004.
- [45] E. Pastor, "A DEMS AND FTIR SPECTROSCOPIC INVESTIGATION," vol. 39,

no. 4, pp. 531–537, 1994.

- [46] E. Pastor, G. A. Planes, and G. Garcia, “High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation . A DEMS study,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 839–844, 2007.
- [47] O. Guillén-Villafuerte, G. García, M. C. Arévalo, J. L. Rodríguez, and E. Pastor, “New insights on the electrochemical oxidation of ethanol on carbon-supported Pt electrode by a novel electrochemical mass spectrometry configuration,” *Electrochem. commun.*, vol. 63, pp. 48–51, 2016.
- [48] A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, and J. Ghanbaja, “Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 602–608, 2007.
- [49] K. K. Diao, Z. Xiao, and Y. Y. Zhao, “Specific surface areas of porous Cu manufactured by Lost Carbonate Sintering: Measurements by quantitative stereology and cyclic voltammetry,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 162, pp. 571–579, 2015.
- [50] J. Ambrose, R. G. Barradas, and D. W. Shoesmith, “Investigations of copper in aqueous alkaline solutions,” vol. 47, no. December, pp. 47–64, 1973.
- [51] C. Castro-Castillo, F. Armijo, M. Isaacs, E. Pastor, and G. García, “Electrochemistry Communications Flow injection analysis coupled with differential electrochemical mass spectrometry for hydrogen detection and quantification,” *Electrochem. commun.*, vol. 118, no. July, p. 106809, 2020.
- [52] S. Devasahayam, “Review: Opportunities for simultaneous energy/materials conversion of carbon dioxide and plastics in metallurgical processes,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 22, p. e00119, 2019.
- [53] F. Hussin and M. K. Aroua, “Recent development in the electrochemical conversion of carbon dioxide: Short review,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2124, no. 1, p. 30017, 2019.
- [54] K. J. P. Schouten, E. P. Gallent, and M. T. M. Koper, “The electrochemical characterization of copper single-crystal electrodes in alkaline media,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 699, pp. 6–9, 2013.

- [55] J. C. Hoogvliet, M. Dijkma, B. Kamp, and W. P. Van Bennekom, "Electrochemical pretreatment of polycrystalline gold electrodes to produce a reproducible surface roughness for self-assembly: A study in phosphate buffer pH 7.4," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 9, pp. 2016–2021, 2000.
- [56] W. Tang *et al.*, "The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO<sub>2</sub> electroreduction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 1, pp. 76–81, 2012.
- [57] C. W. Li, J. Ciston, and M. W. Kanan, "Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper," *Nature*, 2014.
- [58] R. Kas, R. Kortlever, H. Yilmaz, M. T. M. Koper, and G. Mul, "Manipulating the Hydrocarbon Selectivity of Copper Nanoparticles in CO<sub>2</sub> Electroreduction by Process Conditions," *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 3, pp. 354–358, 2015.
- [59] H. Liu *et al.*, "Scalable synthesis of hollow Cu<sub>2</sub>O nanocubes with unique optical properties via a simple hydrolysis-based approach," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 2, pp. 302–307, 2013.
- [60] G. Bianchi and P. Longhi, "Copper in sea-water, potencial-pH diagrams," *Corros. Sci.*, vol. 13, no. 11, pp. 853–864, 1973.
- [61] C. N. LaFratta and D. R. Walt, "Very high density sensing arrays," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 2, pp. 614–637, 2008.
- [62] X. Zhou *et al.*, "Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO with 100% faradaic efficiency by using pyrolyzed zeolitic imidazolate frameworks supported on carbon nanotube networks," *J. Mater. Chem. A*, 2017.
- [63] P. Summers and W. Frese, "The electrochemical reduction of aqueous carbon dioxide to methanol at molybdenum electrodes with low overpotentials," *J Electroanal. Chem.*, 205 219-232, vol. 205, pp. 219–232, 1986.
- [64] Y. L. Qiu, H. X. Zhong, T. T. Zhang, W. Bin Xu, X. F. Li, and H. M. Zhang, "Copper Electrode Fabricated via Pulse Electrodeposition: Toward High Methane Selectivity and Activity for CO<sub>2</sub> Electroreduction," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 9, pp. 6302–6310, 2017.

- [65] C. S. Chen, A. D. Handoko, J. H. Wan, L. Ma, D. Ren, and B. S. Yeo, "Stable and selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on copper mesocrystals," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 161–168, 2015.
- [66] A. J. Göttle and M. T. M. Koper, "Proton-coupled electron transfer in the electrocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction: prediction of sequential vs. concerted pathways using DFT," *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 458–465, 2016.
- [67] C. Hahn *et al.*, "Engineering Cu surfaces for the electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub>: Controlling selectivity toward oxygenates and hydrocarbons," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 114, no. 23, pp. 5918–5923, 2017.
- [68] W. J. Durand, A. A. Peterson, F. Studt, F. Abild-pedersen, and J. K. Nørskov, "Surface Science Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by copper surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 605, no. 15–16, pp. 1354–1359, 2011.
- [69] J. J. Kim, D.P. Summers and K.W. Frese, "Reduction of CO, and CO to methane on Cu foil electrodes," vol. 245, pp. 223–244, 1988.
- [70] M. T. M. Koper, "Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 660, no. 2, pp. 254–260, 2011.
- [71] F. Calle-Vallejo and M. T. M. Koper, "First-principles computational electrochemistry: Achievements and challenges," *Electrochim. Acta*, vol. 84, pp. 3–11, 2012.
- [72] F. Abild-Pedersen *et al.*, "Scaling properties of adsorption energies for hydrogen-containing molecules on transition-metal surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 1, pp. 4–7, 2007.
- [73] R. Kortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-vallejo, and M. T. M. Koper, "Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide," 2015.
- [74] J. H. Montoya, C. Shi, K. Chan, and J. K. Nørskov, "Theoretical insights into a CO dimerization mechanism in CO<sub>2</sub> electroreduction," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 11, pp. 2032–2037, 2015.

- [75] J. E. McMurry and M. P. Fleming, "A new method for reductive coupling of carbonyl compounds to olefins. Synthesis of B-Carotene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, no. 14, pp. 4708–4709, 1974.
- [76] H. Li, Y. Li, M. T. M. Koper, and F. Calle-Vallejo, "Bond-making and breaking between carbon, nitrogen, and oxygen in electrocatalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 44, pp. 15694–15701, 2014.

