



Universidad
Zaragoza



Trabajo Fin de Grado

Sistemas catalíticos eficientes basados en materiales de carbono para la valorización de CO₂ por ruta electroquímica.

Efficient catalytic systems based on carbon materials for CO₂ valorization by electrochemical route.

Autor

Carlos Serrano Alcalde

Directores

David Sebastián del Rio
Cinthia Alegre Gresa

Ponente

Joaquín Barberá Gracia

Facultad de Ciencias
Departamento de Química Orgánica
2020

Resumen

La reducción electrocatalítica de CO_2 surge para tratar de disminuir la gran cantidad de CO_2 atmosférico y conseguir convertirlo en productos de utilidad. Esta reacción presenta una cinética lenta y problemas de selectividad, así que para llevarla a cabo con éxito es necesario el uso de electrocatalizadores. Dichos electrocatalizadores deben ser activos para la reducción de CO_2 , a la vez que selectivos en la producción de compuestos orgánicos. Para ello se debe seleccionar cuidadosamente la naturaleza del catalizador, para que sea capaz de mitigar la reacción de evolución de H_2 (una reacción que compite por los sitios activos del catalizador para la reducción de CO_2), posea elevada selectividad hacia los productos de interés, durabilidad y bajo coste. Los electrocatalizadores más recientemente estudiados se basan en materiales a base de carbono, que tratan de cumplir esos requisitos, sobre todo por su bajo coste y abundancia.

En este trabajo, el objetivo principal es hacer una revisión bibliográfica sobre los estudios más recientes realizados sobre sistemas catalíticos en materiales de carbono para la reacción de electro-reducción de CO_2 (CO_2RR). Se comienza hablando sobre los fundamentos principales de la CO_2RR y de los diferentes tipos de electrocatalizadores. A continuación se describen los diferentes materiales de carbono, y por último, se detallan los principales métodos de identificación de los productos.

Los materiales de carbono son inertes a la reacción, pero se ha observado que al ser dopados con heteroátomos, consiguen tener sitios activos en donde llevar a cabo la conversión de CO_2 . Además del dopado con heteroátomos también existe la posibilidad de que el material de carbono actúe como soporte de nanopartículas metálicas. Estos soportes de carbono con nanopartículas metálicas tienen unas capacidades similares o incluso mejores que los electrocatalizadores metálicos policristalinos y además son más económicos por su menor cantidad de metal.

Abstract

The electrocatalytic reduction of CO₂ has been proposed as an efficient technology able to reduce the large amount of atmospheric CO₂, by converting it into valuable products or to store intermittent electrical energy in chemical products. However, this reaction presents two major disadvantages: the slow kinetics and the lack of selectivity. Electrocatalysts must then be used to overcome these challenges, being highly active towards CO₂ reduction and selective to the production of useful products. To this end, the nature of the catalyst must be carefully controlled in such a way that the catalyst avoids the hydrogen evolution (a parasitic reaction competing for the active sites with CO₂), it must possess a proper durability and it must be low-cost, to assure its future commercialization. The latest electrocatalysts studied that try to meet these requirements, especially due to their low cost and abundance, are carbon-based materials.

In this work the main objective is to review the studies carried out on catalytic systems in carbon materials for the CO₂ electro-reduction reaction (CO₂RR). First, the main fundamentals of CO₂RR are presented, followed by the description of the different types of electrocatalysts available. Then, a detailed insight on different carbon materials: graphene, nanofibers, nanotubes, nanodiamonds, metal-nitrogen-carbon structures, carbon gels is shown, and finally, the main methods available to identify products from CO₂ conversion are presented.

Carbon materials are themselves inert to this reaction, however, if carbon materials are doped with heteroatoms, they present active sites to carry out the conversion of CO₂. Besides heteroatom doping, there is also the possibility that the carbon material acts as a support for metallic nanoparticles. These carbon supports with metallic nanoparticles have similar or even better capacities than polycrystalline metallic electrocatalysts and are also cheaper due to their lower amount of metal.

Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO ₂	3
3. CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO ₂	6
3.1. Catalizadores metálicos.....	7
3.2. Catalizadores derivados de óxidos	9
3.3. Catalizadores no metálicos.....	10
4. SOPORTES CARBONOSOS DE CATALIZADORES PARA ELECTRO- REDUCCIÓN DE CO ₂	10
4.1. Papel de los materiales de carbono en la catálisis de CO ₂ RR.....	10
4.2. Estado del arte en materiales de carbono como soporte/catalizador para CO ₂ RR	12
4.2.1. Grafeno	12
4.2.2. Nanofibras.....	13
4.2.3. Nanotubos	13
4.2.4. Nanodiamantes	14
4.2.5. Estructuras metal-nitrógeno-carbono (M-N-C).....	14
4.3. Geles de carbono y su papel en CO ₂ RR.....	15
4.4. Estrategias de dopado de geles de carbono	16
5. TÉCNICAS DE IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN (CROMATOGRAFÍA, RMN, ESPECTROMETRÍA DE MASAS) DE LOS PRODUCTOS DE REDUCCIÓN DE CO ₂	20
5.1. Métodos <i>ex situ</i>	20
5.2. Métodos <i>in situ</i>	21
6. CONCLUSIÓN.....	21
BIBLIOGRAFÍA	22
LISTA DE ABREVIATURAS	26

1. INTRODUCCIÓN

El consumo mundial de energía primaria está basado mayoritariamente en el uso de combustibles fósiles (>70 % del total de la producción mundial de energía). El carácter no renovable de estos recursos, junto al aumento exponencial del requerimiento energético por las grandes industrias y países, provoca la necesidad de encontrar fuentes de energías alternativas ^[1]. Además del problema energético asociado al agotamiento de recursos no renovables, encontramos los problemas ambientales derivados de la quema de los combustibles fósiles. La generación de energía, la industria, el uso de electricidad pública y producción de calor mediante el uso de combustibles fósiles, son las principales causas de emisión de CO₂ ^[2], así como de otros contaminantes como NO_x y SO_x, entre otros ^[3]. Todos ellos poseen un gran impacto ambiental contribuyendo a empeorar el cambio climático, dado que el CO₂ absorbe buena parte del calor emitido de la superficie terrestre al espacio exterior dando lugar al ya bien conocido efecto invernadero ^[2]. El CO₂, si bien no es el gas más dañino para la atmósfera a diferencia de otros como el CH₄ o N₂O, es el contaminante que se encuentra en mayor cantidad en la atmósfera, por lo que su efecto es de gran importancia ^[4]. A esto hay que unirle la deforestación debida a la actividad humana, donde la vegetación actuaba como un medio de fijación de CO₂ natural, creando un ciclo cerrado de carbono que mantenía las concentraciones de CO₂ atmosféricas constantes ^[5]. En el panorama energético a corto-medio plazo, los combustibles fósiles van a seguir siendo la principal fuente de energía, por lo que la comunidad científica tiene la necesidad de abordar una alternativa real a estas fuentes de energía no renovables. Además, debe encontrar una solución para la gran cantidad de CO₂ presente en la atmósfera y que a pesar de los daños que genera, sigue en aumento. Por ejemplo, en el año 2016, China produjo 9000 millones de toneladas de emisiones de CO₂, suponiendo un aumento del 400% con respecto a las de 20 años atrás ^[6].

Una alternativa al uso de combustibles fósiles son las energías renovables (EERR), como la energía eólica o la energía solar, entre otras muchas (hidráulica, geotérmica, etc). Sin embargo, el carácter intermitente de las EERR (el consumo no se ajusta a la producción de energía) limita su expansión e implementación en las redes de suministro eléctrico. Por este motivo, es necesario el desarrollo de sistemas capaces de almacenar energía cuando la producción excede la demanda, y de liberarla en el caso contrario.

Por otro lado, existen distintas estrategias para reducir las emisiones de CO₂:

- i. La reducción de la cantidad de CO₂ producido.
- ii. La captura y almacenamiento del CO₂ emitido.
- iii. La conversión química del CO₂ emitido en productos de mayor valor.

(i) Para la **reducción de la cantidad de CO₂ producido**, existe la posibilidad de sustituir un portador de energía rico en carbono (como C_nH_{2n+2}), por otros combustibles fósiles menos ricos en carbono (como por ejemplo el metano), o cambiarlo por combustibles no fósiles como H₂.

(ii) La **captura y almacenamiento de CO₂** (CCS, de sus siglas en inglés, Carbon Capture and Storage), consiste en generar una corriente concentrada de CO₂ a alta presión, para transportarla hasta el lugar de su almacenamiento. Este CO₂ a alta presión es llevado por medio de oleoductos, si el lugar de almacenamiento es cercano, o en embarcaciones si es necesario un transporte de mayor distancia. Como desventajas, la construcción de estos oleoductos debe tener unas características muy concretas para soportar la alta presión, además de que los barcos

convencionales no son aptos para su transporte a gran escala por la misma razón, lo que provoca un elevado coste en sus construcciones. El almacenamiento o secuestro geológico utiliza los recursos naturales que proporciona la Tierra, tales como cavidades geológicas profundas, acuíferos salinos, campos de gas o petróleo gastados, minas de carbón, o el fondo de los océanos, atrapándolo durante miles de años. Esta técnica de almacenamiento de CO₂ ha demostrado su viabilidad, pero existe el riesgo y la incertidumbre de que el CO₂ inyectado permanezca en el subsuelo y no existan fugas a gran escala [2,7]. La tecnología CCS aún no cuenta con la suficiente potencia para ingresar con éxito en el mercado debido a sus altos costes, donde las empresas no encuentran su rentabilidad si no es por medio de estrategias para la recuperación mejorada de petróleo. Esta técnica consiste en bombear CO₂ bajo tierra para ayudar a la extracción de combustible fósil [4]. La CCS es una clara técnica de reducción de emisiones de CO₂, aunque no aborda el problema de la energía no renovable.

(iii) La **conversión química de CO₂** mediante la reacción de reducción del CO₂ [8] es otra alternativa que permitiría reducir su concentración en la atmósfera. Esta conversión se puede llevar a cabo mediante diferentes tipos de procesos como son transformaciones inorgánicas, reducción fotocatalítica y reducción electroquímica. Las transformaciones inorgánicas consisten en la carbonatación de un mineral (como la bauxita) utilizando CO₂ y absorbentes básicos (generalmente hidróxidos de sodio o potasio), lo que da lugar a carbonatos en los que el carbono mantiene su mismo estado de oxidación (E.O. +4) [2]. La reducción fotocatalítica se trata de un proceso basado en la absorción de energía de determinada longitud de onda por un sólido semiconductor (fotocatalizador) para provocar reacciones de reducción de CO₂ en presencia de luz y que producen compuestos orgánicos. Por último, la reducción electroquímica es un proceso de electrólisis en el que el CO₂ reacciona con protones H⁺ para dar lugar a distintos compuestos orgánicos (metanol, ácido fórmico, etc), mediante un proceso de transferencia multielectrón acoplado a un proceso multiprotón. Este proceso requiere el uso de altos sobrepotenciales (>1,0 V) para obtener cantidades razonables de productos químicos debido a la termodinámica del proceso y a la cinética de las reacciones [9]. La principal diferencia entre la reducción fotocatalítica y la reducción electroquímica, se encuentra en la fuente proveniente de electrones. En la fotocatalisis los electrones provienen de un semiconductor expuesto a la luz, mientras que en la reducción electroquímica los electrones son suministrados por una corriente eléctrica externa. El gran inconveniente de la reducción fotocatalítica es el alto coste de los compuestos donantes de electrones, donde en ausencia de ellos los rendimientos serían extremadamente bajos [2].

Este trabajo se centra principalmente en el método de **reducción electroquímica del CO₂, (CO₂RR)**. Este método es el que presenta mejores perspectivas para ser implantado a gran escala. Sus principales ventajas son: la capacidad de control del proceso por el ajuste de potencial del electrodo aplicado, un entorno de reacción suave, alta eficiencia de reacción, funcionalidad a altas velocidades de reacción y gran eficiencia en unas condiciones de temperatura y presión cercanas a las ambientales. Los productos se obtienen además separados en diferentes compartimentos, evitando el costoso proceso de separación a posteriori. Además, un sistema de este tipo requiere de un espacio relativamente pequeño, lo que favorece su aplicación en distintos ámbitos y suele requerir un consumo mínimo de productos químicos [5,10,11].

En este trabajo, se hace una revisión bibliográfica de los sistemas catalíticos a base de materiales de carbono para la electro-reducción de CO₂. Primero se introduce la electro-reducción de CO₂ y se presentan los diferentes catalizadores utilizados en esta reacción. A continuación, se explican los soportes carbonosos de catalizadores para la electro-reducción de CO₂, con especial énfasis

en los geles de carbono. Por último, se desarrollan las técnicas llevadas a cabo para la identificación y cuantificación de los productos de la reacción.

2. ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO₂

La electro-reducción de CO₂ (CO₂RR) está siendo muy estudiada en los últimos años. Los resultados que se han ido obteniendo son prometedores para hacer esta tecnología viable y rentable de manera industrial en un futuro no muy lejano. Por lo general un electrolizador de CO₂, como se muestra en la Figura 1, consta de dos cámaras separadas por una membrana conductora de iones ^[12]. En el electrodo positivo (ánodo) tiene lugar la oxidación del agua a oxígeno molecular también conocida como reacción de evolución de oxígeno (OER de sus siglas en inglés Oxygen Evolution Reaction)^[4], mientras que en el electrodo negativo (cátodo) se produce la reducción del CO₂ a productos orgánicos. Los protones utilizados en la reacción del cátodo provienen de la OER traspasando la membrana.

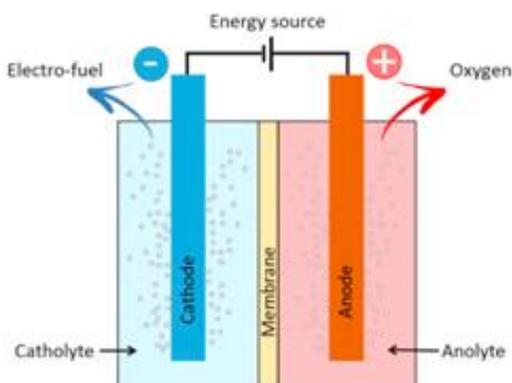
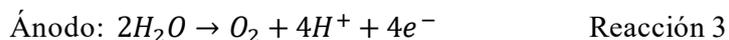
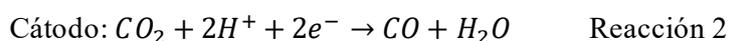
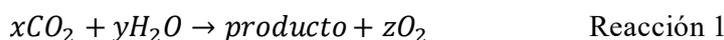


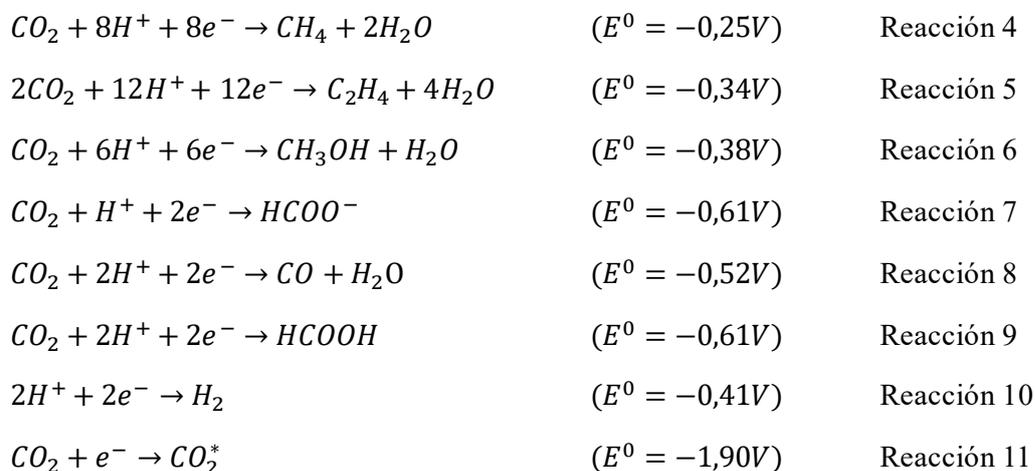
Figura 1: Electrolizador típico de una membrana conductora de iones ^[12].

La ecuación general de la electro-reducción de CO₂ junto con las semi-reacciones que tienen lugar en ambos electrodos son:



La reacción de reducción del CO₂ es una reacción desfavorable termodinámicamente, que se puede definir como un proceso de reacción de múltiples pasos acoplado a protones, que puede involucrar vías de reacción de dos, cuatro, seis o hasta dieciocho electrones ^[13]. La molécula de CO₂ es una molécula lineal, por lo que es necesario el aporte de un potencial externo de -1,90 V vs SHE (Standard Hydrogen Electrode) para conseguir flexionar la molécula y sobrepasar la barrera cinética necesaria para la primera transferencia de electrones y formar CO₂* adsorbido ^[8].
^[4] Por el contrario, cuando dicha reducción se produce en combinación con la electrolisis del agua, la transferencia de electrones, asistida por protones, hace los procesos más favorables, disminuyendo el potencial necesario para la reducción de CO₂ a potenciales en el intervalo de -

0,2 y -0,6 V vs SHE, como se muestra en las Reacciones 4 a 11. Además, la electro-reducción de CO₂ combinada con la electrolisis del agua permite obtener una amplia gama de productos, dependiendo del número de electrones suministrados. Sin embargo, dado que ambas reacciones tienen lugar a potenciales similares, esto conlleva problemas de selectividad.



La baja selectividad a productos derivados de la CO₂RR se produce principalmente en medio acuoso, debido a la reacción de evolución de H₂ (HER, de sus siglas en inglés, Hydrogen Evolution Reaction) que ocurre simultáneamente, a un potencial parecido y en competencia con los sitios activos que llevan a cabo la reducción de CO₂ en el cátodo ^[1,2,14]. Esta competencia se debe a que el intermedio formado de H* es más estable que los intermedios formados en la CO₂RR de CO* o COOH*, además de que en términos de cinética la HER es más rápida que la CO₂RR ^[15].

Para intentar resolver este problema de selectividad de los productos de la reducción de CO₂, se debe tratar de suprimir la HER con configuraciones atómicas de los catalizadores que inhiban el acoplamiento protón-protón en los sitios activos y optimicen la fuerza de unión de los intermedios COOH* y CO* ^[16].

En medio acuoso debemos tener en cuenta la influencia del pH, ya que, siguiendo la ecuación de Nernst, los potenciales de equilibrio para las reacciones dependientes de protones disminuyen al aumentar el pH del medio de reacción ^[9,12].

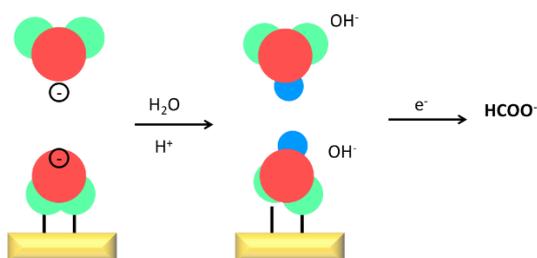
$$E = E^0 - 0.059 * \log[H^+] \quad \text{Reacción 12. Ecuación de Nernst.}$$

De manera general la CO₂RR en disolución acuosa se puede dividir en tres pasos elementales: 1) adsorción química de las moléculas de CO₂ sobre la superficie del electrocatalizador; 2) ruptura del enlace C-O y formación de un nuevo enlace C-H; 3) desorción/transposición de los productos en la superficie del electrocatalizador ^[17].

Aunque la reacción de reducción está siendo ampliamente estudiada, no se ha conseguido determinar aún cuál es el mecanismo por el que transcurren los intermedios implicados en el proceso y se han sugerido varias vías de reacción. Las investigaciones coinciden en que el primer paso de todos es la formación del radical CO₂*. Esta primera transferencia de electrones, que requiere altos sobrepotenciales para la formación del intermedio, es el paso limitante de la

velocidad de la reacción o RDS (del inglés, Rate Determining Step). En consecuencia, el mayor o menor grado de estabilidad de este intermedio en la superficie del electrodo proporcionará una selectividad de productos u otra. Por lo tanto, la superficie del electrodo cobra una gran importancia ya que el intermedio CO_2^* se adsorberá formando una coordinación con el carbono o con el oxígeno, con la fuerza de adsorción dependiendo de la naturaleza del electrodo. Por ejemplo, electrodos de metales como Cd o Pb presentan una adsorción débil y coordinación con el oxígeno, mientras que electrodos de metales como Cu o Au tienen una adsorción fuerte con coordinación del carbono. En la Figura 2 se muestra el ejemplo de adsorción por coordinación con el carbono o con el oxígeno, y cómo esta coordinación que viene producida por la composición del electrodo favorece la selectividad hacia un producto u otro ^[9].

(1) Sin adsorción de CO_2^* o adsorción con coordinación en el O



(2) Adsorción de CO_2^* con coordinación en el C

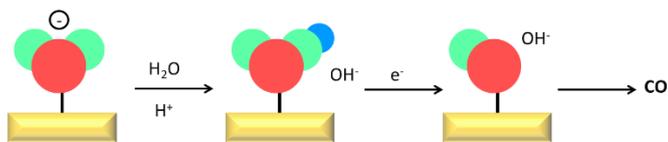


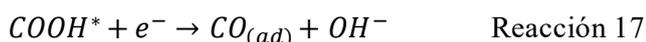
Figura 2: Esquema de reacción de la reducción electroquímica de CO_2 en medios acuosos ^[9].

La Figura 2 muestra un esquema general, pero para más información se muestran las reacciones que tienen lugar para la formación de estos productos que son mayoritarios como el ácido fórmico (HCOOH) y el monóxido de carbono (CO).

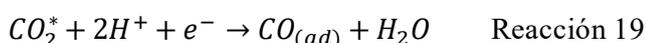
Para la formación de ácido fórmico las reacciones que tienen lugar son:



Por otro lado, la formación de CO puede ocurrir pasando por el intermedio COOH :



O sin pasar por el intermedio COOH :



Este CO obtenido puede desorberse fácilmente de manera volátil o también puede servir como

intermedio para la producción de otros productos como CH_2CO , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2H_6 , o CH_3OH [9]. Además, el mecanismo de electro-reducción de CO_2 a hidrocarburos, parece apuntar a un mecanismo de propagación en cadena de Fischer-Tropsch (el CO y el H_2 forman el gas de síntesis) [18].

Un ejemplo para el mecanismo de reducción de CO_2 a CH_4 , se encuentra en la Figura 3. Tras la transferencia del primer electrón se forma el radical CO_2^* que se coordina a la superficie del electrodo mediante el carbono. Después, se ha propuesto que el radical CO_2^* adsorbido se somete a un acoplamiento carbono-oxígeno con un CO_2 ácido de Lewis para formar $\text{CO}_2\text{-CO}_2^*$, proceso limitante de la velocidad, que se reduce y protona aún más para formar CO adsorbido y finalmente CH_4 [9].

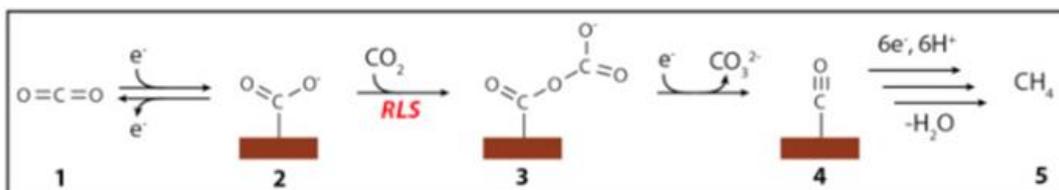


Figura 3: Mecanismo para la reducción electroquímica de CO_2 a CH_4 [12].

Para conseguir esas mejoras en selectividad y eficiencia se requieren catalizadores muy efectivos, capaces de formar el radical CO_2^* y de favorecer las distintas etapas de reacción hacia el producto deseado [19].

3. CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO_2

El rol principal de los catalizadores de CO_2RR es producir selectivamente los productos deseados, mientras trata de suprimir, en la medida de lo posible, las reacciones secundarias para así generar los así denominados electrocombustibles utilizando CO_2 como fuente de carbono. Para conseguir los productos deseados, los electrocatalizadores ayudan en la transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos, para facilitar la transformación de los intermedios químicos [12,20].

Las características que debe tener un catalizador para ser eficaz son: estabilidad a largo plazo, alta selectividad y baja actividad para la HER competitiva, y capacidad de unión de CO en su superficie [1], además lógicamente de proporcionar una elevada velocidad de reacción.

El rendimiento de un electrocatalizador para la reducción de CO_2 se evalúa mediante los cuatro parámetros siguientes: eficiencia faradaica (FE), sobrepotencial, densidad de corriente parcial y estabilidad [21]. La FE es la parte de la corriente eléctrica que va a un producto específico en la electrólisis en estado estable, o lo que es lo mismo, relaciona los moles de producto obtenidos con la carga consumida durante una reacción electroquímica. El sobrepotencial, en cambio, es la diferencia absoluta entre el potencial real necesario para obtener un producto y el potencial termodinámico [4]. La densidad de corriente es una magnitud vectorial que mide el movimiento promedio de las cargas eléctricas en un material a un determinado (sobre)potencial (teniendo en cuenta el área del electrodo), y la estabilidad es la variabilidad de dichos parámetros en el tiempo

[22].

Hasta la fecha, distintos grupos de investigación han investigado una amplia variedad de materiales como catalizadores para la reducción de CO₂. Estos materiales se dividen en tres grupos: catalizadores metálicos, no metálicos y derivados de óxidos [23].

3.1. Catalizadores metálicos

Para la CO₂RR, los catalizadores metálicos estructurados se empezaron a estudiar por Yoshio Hori et al. en 1985 y con posteriores estudios se han clasificado en cuatro grandes grupos: metales productores de ácido fórmico (Sn, Hg, Pb, Bi, Tl, Cd, In), metales productores de monóxido de carbono (Au, Ag, Zn, Pd, Ga), metales que reducen muy poco CO₂ y sí reducen agua a H₂ (Ni, Fe, Pt, Ti), y por último el cobre (Cu) que tiene la capacidad de producir hidrocarburos de orden superior, aldehídos y alcoholes [1,4]. El Cu es el único metal puro con la capacidad de reducir el CO₂ a productos de múltiples carbonos (por ejemplo C₂H₄ o CH₃CH₂OH) que requieren más de 2 transferencias de electrones con suficiente eficiencia faradaica. Esta capacidad única del cobre se debe al hecho de que posee una energía de adsorción negativa para CO* pero positiva para el H* [4,11]. En cambio, estos catalizadores metálicos presentan un gran problema de selectividad, por lo que en las siguientes secciones nos centraremos en los electrocatalizadores y soportes basados en carbono que son más estables y eficaces.

La tabla 1 muestra los resultados adaptados de Hori et al. (1985) de la reducción de CO₂ en electrodos metálicos.

Metal	E [V vs RHE]	J _{total} [mA/cm ²]	CH ₄ %	C ₂ H ₄ %	EtOH %	PrOH %	CO %	HCOO ⁻ %	H ₂ %	Total %
Pb	-1,24	-5,0	0	0	0	0	0	97,4	5,0	102,4
Hg	-1,12	-0,5	0	0	0	0	0	99,5	0	99,5
Tl	-1,21	-5,0	0	0	0	0	0	95,1	6,2	101,3
In	-1,16	-5,0	0	0	0	0	2,1	94,9	3,3	100,3
Sn	-1,09	-5,0	0	0	0	0	7,1	88,4	4,6	100,1
Cd	-1,24	-5,0	1,3	0	0	0	13,9	78,4	9,4	103,0
Au	-0,65	-5,0	0	0	0	0	87,1	0,7	10,2	98,0
Ag	-0,98	-5,0	0	0	0	0	81,5	0,6	12,4	94,6
Zn	-1,15	-5,0	0	0	0	0	79,4	6,1	9,9	95,4
Pd	-0,81	-5,0	2,9	0	0	0	28,3	2,8	26,2	60,2
Ga	-0,85	-5,0	0	0	0	0	23,2	0	79,0	102,0
Cu	-1,05	-5,0	33,3	25,5	5,7	3,0	1,3	9,4	20,5	103,5

Ni	-1,09	-5,0	1,8	0,1	0	0	0	1,4	88,9	92,4
Fe	-0,52	-5,0	0	0	0	0	0	0	94,8	94,8
Pt	-0,68	-5,0	0	0	0	0	0	0,1	95,7	95,8
Ti	-1,21	-5,0	0	0	0	0	tr.	0	99,7	99,7

Tabla 1: Eficiencias faradaicas de los productos de reducción del CO_2 en electrodos metálicos y en disolución acuosa $0,1 \text{ M KHCO}_3$ (pH 6,8) [4].

Dentro de los catalizadores metálicos, se encuentran varios tipos de catalizadores como los bimetalicos o nanomateriales. Los materiales metálicos investigados más recientemente se basan en materiales nanoestructurados ya que los estudios han demostrado que este tipo de materiales proporcionan más sitios activos superficiales por área total. Por ejemplo, Lu et al. (2016) estudiaron un catalizador de Ag nanoporosa para reducir el CO_2 a CO, consiguiendo una eficiencia del 90% a un sobrepotencial de 0,5 V en electrolito acuoso. La Figura 4 muestra la comparativa del comportamiento del sobrepotencial (η) frente a la densidad de corriente para la superficie de Ag nanoporosa (en rojo) y para una superficie de Ag policristalina (en negro). En ella se observa un menor sobrepotencial y una pendiente menor para la Ag nanoporosa que para Ag policristalina, lo que significa que para la Ag nanoporosa se requiere menos fuerza impulsora (potencial) para mejorar la velocidad de reacción (densidad de corriente), lo que acaba suponiendo una mejor actividad de la superficie de la Ag nanoporosa [12].

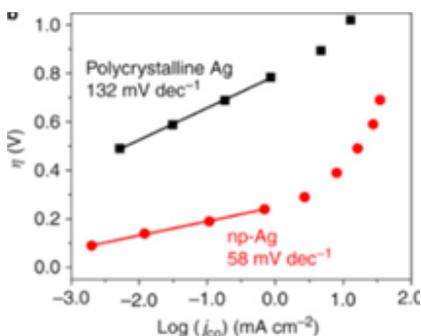


Figura 4: Sobrepotencial frente a densidad de corriente parcial de producción de CO en plata policristalina y plata nanoporosa [12].

Zhu et al. estudiaron un catalizador basado en nanopartículas de Au. Estudiaron diferentes tamaños de partícula del Au como se ve en la Figura 5, y dedujeron que el tamaño de 8 nm es el que da mayor rendimiento, alcanzando casi el 90% de FE con un sobrepotencial de 0,65 V. También llevaron a cabo investigaciones DFT (del inglés, Density Functional Theory) sugiriendo que los sitios de borde en las superficies de las nanopartículas (NP) de Au favorecen la reducción de CO_2 y los sitios de esquina favorecen la HER. Sin embargo, el alto coste y la sensibilidad al “envenenamiento” todavía dificultan la aplicación de estas nanopartículas de Au y Ag [22].

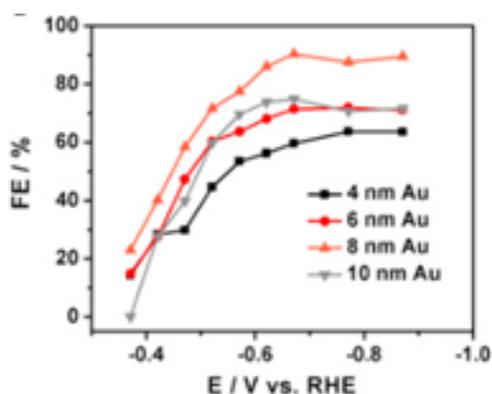


Figura 5: Potencial dependiente de la eficiencia faradaica de las diferentes NP de Au sobre la reducción electrocatalítica de CO_2 a CO [12].

Siguiendo con el efecto del tamaño de las nanopartículas, se observó que al disminuir el tamaño de las NP de Pd se logra un aumento simultáneo en la FE y la densidad de corriente, que se atribuye al aumento en los sitios más activos de esquina y borde [24].

El otro tipo de catalizadores metálicos son las configuraciones de aleación bimetalica, donde la actividad catalítica de la superficie se altera por la interacción de los dos elementos, provocando un efecto positivo sobre la cinética de la reacción. Ejemplos de estudios de este tipo son: catalizadores de Ru-Pd o Pd-Pt que convierten el CO_2 de forma selectiva en ácido fórmico, aleación de Cu-In donde el In suprime el desprendimiento de hidrógeno ayudando a la reducción. También en este grupo está el compuesto MoS_2 , donde el Mo se encuentra en los bordes proporcionándoles alta densidad de electrones d a estos sitios y haciéndolo un catalizador atractivo para la reducción de CO_2 por su gran FE [13,25].

3.2. Catalizadores derivados de óxidos

La oxidación y reducción de electrodos metálicos es un método empleado con frecuencia en los últimos tiempos para crear sitios activos superficiales para CO_2 RR, porque mejora la estabilidad a largo plazo, manteniendo una selectividad de producto similar a la de los metales policristalinos [26]. Lu et al. (2016) prepararon Cu derivado del óxido (OD-Cu) que mostró una actividad catalítica y selectividad mejores que el Cu policristalino. Seguramente esta mejora se deba a la mayor capacidad de estabilizar el intermedio CO_2^* . Además, estos mismos autores estudiaron derivados de óxido de Au, donde en la Figura 6, se muestran los mecanismos propuestos para el Au policristalino y para el Au derivado de óxidos [12].

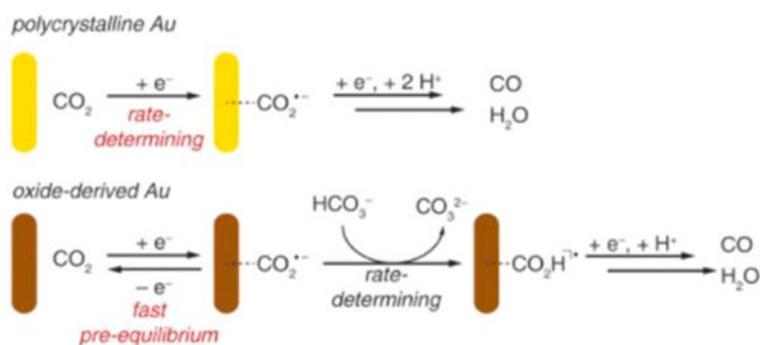


Figura 6: Mecanismos propuestos para la reducción de CO_2 a CO en Au policristalino y Au derivados de óxidos [12].

Otro ejemplo del uso de derivados de óxidos fue estudiado por Zhang et al. que mostraron la mayor actividad de reducción de CO₂ para la producción de formiato en el electrodo Sn / SnO_x preparado a partir de nanopartículas de SnO₂ in situ reducidas en CO₂RR [12].

3.3. Catalizadores no metálicos

Los materiales de carbono tienen el potencial para llegar a ser buenos catalizadores en la reducción de CO₂, por dos factores: por su abundante variedad en la expansión y manipulación de sus propiedades catalíticas, y por su porosidad [22].

Los polímeros conductores electrónicos pueden actuar como electrocatalizadores por su facilidad de síntesis, bajo coste y conductividad elevada. Los polímeros más usados con este fin son polianilina (PAn) y polipirrol (PPy). Con PPy los productos principales son HCOOH, HCHO y CH₃COOH mientras que con PAn los productos son ácido acético y ácido fórmico [27,28].

También la reducción electrocatalítica de CO₂ se puede lograr con especies piridínicas cuando se acopla a electrodos como paladio, platino y carbono. Se ha demostrado que las especies piridínicas son catalíticamente activas para reducir el CO₂ a metanol [27,28].

Actualmente, los materiales de carbono dopados con heteroátomos son los principales catalizadores emergentes para la CO₂RR, como se muestra a continuación, en el punto 4.

4. SOPORTES CARBONOSOS DE CATALIZADORES PARA ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO₂

En los últimos tiempos los materiales nanoestructurados basados en carbono como pueden ser el carbono vítreo, grafito, grafeno, nanotubos de carbono (CNT), diamante dopado con boro (BDD) o nanofibras de carbono están recibiendo una gran atención debido a sus elevadas áreas superficiales, estabilidad a largo plazo, química superficial diversa y enlaces estables de carbono que permiten un ajuste estructural y de la composición gracias al dopado con heteroátomos. Además de ser materiales libres de metales costosos y más ecológicos, estos materiales a base de carbono se utilizan tanto como electrocatalizadores como de soporte de electrocatalizadores [1,14].

4.1. Papel de los materiales de carbono en la catálisis de CO₂RR

La reducción electroquímica de CO₂ en electrodos metálicos tiene un problema principal y es la baja solubilidad del CO₂ en sistemas acuosos a presión atmosférica y temperatura ambiente. Por ello surge la idea de utilizar electrodos de difusión de gas (GDE) y/o catalizadores soportados sobre materiales de carbono nanoestructurados [29].

Los soportes de carbono poseen sitios activos en los que pueden llegar a introducirse heteroátomos mediante tratamientos químicos. Este dopaje de heteroátomos tales como N, P, S, etc, provoca el cambio en la red de carbono, la carga y la densidad de espín, induciendo regiones de adsorción y activación de los intermedios de reacción para promover la electrocatálisis. Si el material de carbono actúa como soporte, las nanopartículas metálicas se podrían anclar y confinar en la superficie del carbón, promoviendo una mayor actividad catalítica con mayor densidad de sitios activos [1]. Además, la estructura porosa de estos electrodos permite a los nanoporos ayudar

a confinar el CO_2 resultando en presiones locales más altas en la superficie del electrocatalizador favoreciendo la cinética de la reacción [29]. La estructura del poro es un factor significativo que influye en la adsorción selectiva de CO_2 ya que el tamaño del poro se debe ajustar con precisión al diámetro cinético de las moléculas de adsorbato [30].

Un ejemplo de cómo los diferentes tipos de soportes carbonosos influyen a la CO_2RR fue estudiado por Pérez-Rodríguez et al. (2015), donde utilizaron catalizadores de Pd soportados en distintos soportes: nanofibras de carbono (CNF), nanoespirales de carbono (CNC), carbonos mesoporosos ordenados (OMC) y un soporte comercial Vulcan XC-72R. Los resultados mostraron un mayor volumen de poro total para CNC y las áreas de superficie específica aumentaron en el orden: $\text{CNF} < \text{CNC} < \text{Vulcan} < \text{OMC}$. En general, se obtuvo una buena dispersión de la fase metálica sobre los materiales de carbono, con la excepción de la muestra de Pd / CNC, donde las nanopartículas de Pd no estaban distribuidas de manera homogénea. Además, el electrocatalizador Pd / CNF presentó una mayor densidad de partículas en el borde de los nanofilamentos de carbono [29].

Recientemente se ha evaluado la actividad de materiales carbonosos empleados como catalizadores para la reacción de reducción de CO_2 . En concreto, Kumar et al., evaluaron la actividad de nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNFs). Los autores demostraron que las CNFs no dopadas, no presentaban actividad para la CO_2RR , mientras que las N-CNFs mostraron un incremento de actividad de reducción de CO_2 a CO [31].

Otros autores como Wu et al. (2015) estudiaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (N-CNT) o sin dopar (CNT) y observaron que existe una gran diferencia en la eficiencia faradaica y en el potencial de inicio de la reducción del CO_2 (E_{onset}), como se muestra en la Figura 7. En esta figura se muestra la FE de CO_2 a CO frente al potencial, y se ve la gran diferencia entre CNT y N-CNT, que alcanzan FE del 80% con un E_{onset} de -0,7 V, mientras que para CNT la formación de CO comienza a -1,38 V con un máximo de FE del 3,5 %. Estos resultados muestran una clara atribución de la mejoría al dopaje de los materiales carbonosos. Además, en la Figura 7, se observa también cómo disminuye la FE a potenciales más positivos que -0,8 V, lo que puede deberse a la reacción de competencia de HER [32].

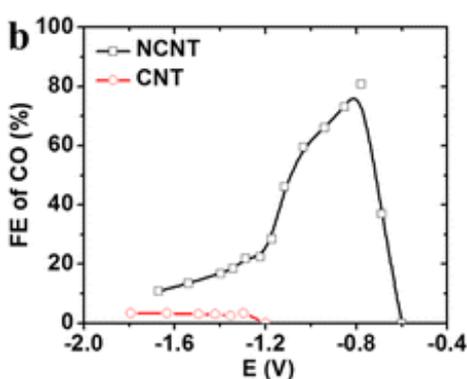


Figura 7: Dependencia de FE de CO del potencial aplicado durante la electrocatalisis de la reducción de CO_2 para catalizadores de NCNT y CNT [22].

Siguiendo con el ejemplo de nanotubos estudiado por Wu et al. (2015), se muestra en la Figura 8 el diagrama de energía libre medido experimentalmente correspondiente para las vías de energía más bajas para la reducción de CO_2 a CO . En el diagrama se ve que la formación del intermedio

COOH* adsorbido se trata de un proceso ascendente, en donde para los diferentes tipos de N presentes en los NCNT, el N piridínico es el más eficiente. Además se observa como para CNT se requiere un sobrepotencial mucho más alto que para NCNT [32].

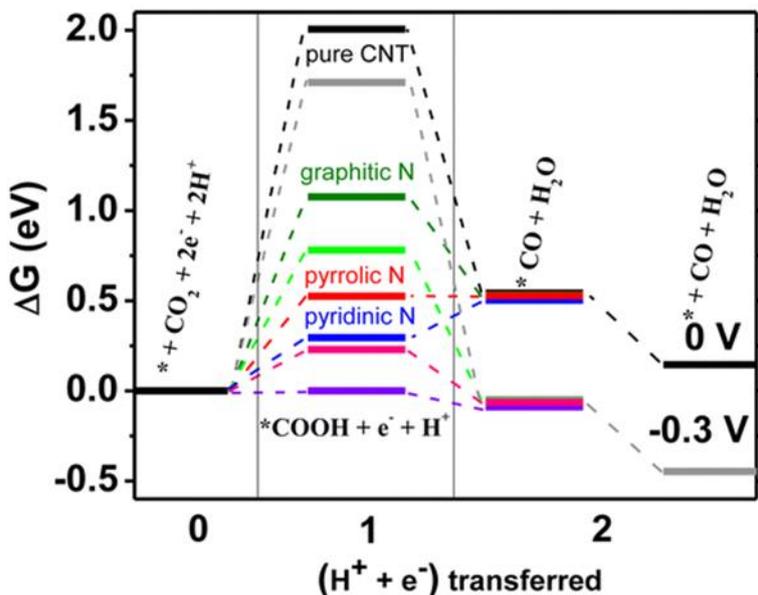


Figura 8: Diagrama de energía libre calculado para la electro-reducción de CO₂ a CO en CNT y NCNT prístino [22].

4.2. Estado del arte en materiales de carbono como soporte/catalizador para CO₂RR

Los materiales de carbono por sí solos normalmente no poseen gran actividad para la electro-reducción de CO₂ y catalizan preferentemente la HER competidora. A pesar de esto, pueden introducirse sitios activos para la CO₂RR mediante el tratamiento químico como el dopaje con heteroátomos. Los materiales de carbono tienen una gran variedad de alótipos y formas estructurales; los más utilizados se describen a continuación.

4.2.1. Grafeno

El grafeno tiene buenas propiedades electrónicas y mecánicas, sin embargo, al igual que la mayoría de los materiales de carbono, el grafeno no posee actividad catalítica intrínseca para la reducción de CO₂ [1]. En el campo de la catálisis es posible ajustar su estructura electrónica por medio del dopaje con heteroátomos.

El ejemplo de que el carbono puro es inerte a la CO₂RR lo encontramos en el estudio llevado a cabo por Yue et al. (2019) donde estudiaron grafeno de capa única (SLG) y papel de grafito (GP). Para el SLG en el rango experimental de -0,7 a -2,2 V no se encontró actividad y para el GP en el mismo rango experimental, tan solo se encontró FE de 1,01% a -1,7 V [33].

El principal dopante en estos materiales es el nitrógeno, por su elevada electronegatividad y capacidad para polarizar los átomos de carbono. El dopado con N se lleva a cabo mediante métodos de postratamiento, y su función en la reducción de CO₂ es proporcionar una unión mayor del intermedio *COOH con el electrodo, que es un paso crítico de la electro-reducción de CO₂. Además de con N, el dopaje con boro presenta unas características similares [1].

Algún ejemplo de grafeno dopado con N son las espumas de grafeno microporosas estudiadas por

Wu et al. (2015) que contenían un 6,5% de átomos de nitrógeno. Consiguiendo una FE y densidad de corriente hacia el CO de 85% y 1,8 mA cm⁻², a un potencial de -0,58 V frente a HER [23].

Otro ejemplo es el grafeno dopado con N sintetizado como puntos cuánticos (NGQD), que muestra una reducción a hidrocarburos del 90% de FE y con mayor selectividad hacia etanol y etileno. El mayor logro de este ejemplo es que los defectos de N se forman en los bordes, y los sitios del borde son más activos para la electroquímica que los de dentro del plano basal, porque mejoran la adsorción superficial de *COOH. Los NGQD es uno de los pocos ejemplos que han conseguido reducir el CO₂ más allá de dos electrones en ausencia de cobre [1,21].

La durabilidad en el tiempo de estos electrocatalizadores es buena ya que no se observan cambios en la morfología, debido a que el grafeno dopado con N es insensible al CO, por tanto, no se envenena con los productos de reducción de CO₂ [1].

Además del grafeno dopado con N existe una tendencia hacia el estudio de nanopartículas con soporte de grafeno. Las nanopartículas metálicas mejoran la actividad de la CO₂RR, e incluso en varios casos se puede llevar a cabo un codopaje de una nanopartícula metálica con N-grafeno [1]. Un ejemplo de este codopaje es con nanopartículas de Cu en N-grafeno, que tienen una gran selectividad para la reducción de CO₂ a etileno. Este compuesto de Cu y N-grafeno obtuvo mejor FE que las NP de Cu en grafeno sin nitrógeno, y además por el otro lado el grafeno con N sin Cu no es capaz de producir etileno [1].

4.2.2. Nanofibras

Las nanofibras de carbono son otro material con grandes propiedades de selectividad y alta actividad como electrocatalizador. La gran actividad catalítica de las CNF se le atribuye a su morfología arrugada resultante del dopado con N. Además, este material proporciona un desplazamiento potencial grande entre picos catódicos de CO₂RR y HER, pudiendo producir selectivamente CO e H₂ [1].

Los catalizadores de CNF dopados con nitrógeno estudiados por Kumar et al. sugieren que el átomo de carbono adyacente al N piridínico (alta densidad de carga negativa) lleva densidad de carga positiva, siendo esta densidad de carga positiva del carbono la que dirige la reducción de CO₂ a CO, por lo que las especies piridínicas de N no participan directamente en la reacción. Además, se comprobó la durabilidad de estos catalizadores por más de 9 horas [31].

En 2018, Lin et al. determinaron que las membranas de nanofibras de carbono jerárquicamente porosas (NSHCF) codopadas con S y N son un candidato muy prometedor para la CO₂RR a CO. NSHCF mostraron una eficiencia faradaica máxima del 94% y una gran densidad de corriente de ~100 mA/ cm² a -0,7 V frente a RHE para la producción selectiva de CO. Se propuso que el dopante S con el N piridínico podría estabilizar la formación de *COOH en el sitio nitrogenado [34].

4.2.3. Nanotubos

Los estudios con nanotubos de carbono dedujeron la posibilidad de que una superficie muy curvada mejoraba el área superficial electroquímicamente activa. El efecto de la curvatura provoca hibridaciones parciales sp³ en la red grafitica sp², uniendo los intermedios *CO o *COOH con mayor fuerza. Estas curvas en los CNT permiten la posibilidad de producir hidrocarburos de orden superior [1].

Wu et al. (2015) estudiaron los nanotubos dopados con nitrógeno (NCNT) y observaron las tres

configuraciones de nitrógeno que muestra la Figura 8 (mostrada previamente), que son piridínico, pirrólico y grafitico. Se obtuvieron FE comparables a las de nanopartículas de Au y Ag con la ventaja de que en los NCNT los sobrepotenciales para estas FE eran mucho menores. Además, con la durabilidad del catalizador, los NCNT mantienen la morfología en forma de bambú después de 10 horas de electrólisis^[32].

Otro método investigado con nanotubos fue un codopaje de N y S. Estos nanotubos de carbonodopados con S, N (CPSN) se compararon con nanotubos de carbono dopados solo con S (CPS). La reducción de CO₂ a CO fue más favorable y en mejores condiciones para CPSN que para CPS. Además, se observó una tendencia lineal entre las cantidades de CO y CH₄, lo que sugiere la idea de que la formación de CH₄ está relacionada con la cantidad de CO que se forma en la superficie del carbono. Esto se podría deber a que una parte del CO formado se libera y otra se reabsorbe en los poros^[22,35]. Como ya pasaba con las nanofibras, al insertar heteroátomos (N y S) en la red de carbono, los átomos neutros de carbono se convierten en átomos cargados positivamente (sitios activos). En el caso del azufre al ser menos electronegativo, los átomos de carbono adyacentes tendrán menor densidad de carga positiva y por tanto su actividad catalítica será más débil^[22].

4.2.4. Nanodiamantes

Los materiales conductores de nanodiamantes se han utilizado como soportes para anclar moléculas activas hacia la CO₂RR. El efecto estabilizador del soporte de nanodiamante permite tener una gran funcionalidad a lo largo del tiempo. La ventaja de estos materiales es el gran rango de potencial en el que se puede llevar a cabo la reducción de CO₂, permitiendo una cinética más rápida y una mayor eficiencia^[1].

A diferencia de los CNT y el grafeno, los nanodiamantes consisten en carbono sp³. El dopaje de N en nanodiamantes produce la sustitución del átomo de carbono sp³ por el átomo de N. Tal configuración de enlace es diferente del N piridínico, pirrólico o grafitico observado en los CNT o el grafeno^[34].

Se ha estudiado el dopaje con N y B de los nanodiamantes para la aplicación en CO₂RR. Los nanodiamantes dopados con N (NDD) producen principalmente acetato, mientras que los diamantes dopados con boro (BDD) producen principalmente formaldehído. Tanto en NDD como en BDD, la alta actividad y las altas eficiencias son atribuidas a la presencia de carbono hibridado sp³ dentro de la estructura del diamante^[1]. Además, Quan et al. en 2017 llevaron a cabo estudios con nanodiamantes dopados simultáneamente con N y B con una eficiencia faradaica del 93% hacia etanol. Este valor de selectividad fue el más alto reportado para la CO₂RR de cualquier producto con más de un átomo de carbono^[34].

4.2.5. Estructuras metal-nitrógeno-carbono (M-N-C)

Además de los carbonos dopados con heteroátomos, existe otro tipo de electrocatalizadores carbonosos dispersando átomos individuales de metales de transición (por ejemplo, Ni, Fe y Co) coordinados con átomos de N en la matriz de carbono. Se conocen tradicionalmente como electrocatalizadores de tipo M-N-C o electrocatalizadores atómicamente dispersos^[34]. Estos materiales se estudian para la CO₂RR debido a su alta selectividad, estabilidad y actividad, gran superficie catalítica y bajo coste^[26].

Muchos metales de transición de la primera fila de la tabla periódica pueden formar catalizadores de tipo M-N-C, como Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn. Entre ellos, Fe-N-C, y Ni-N-C han atraído la

mayor atención para la CO₂RR selectivo a CO en solución acuosa. Hasta ahora no ha sido posible generar productos con 2 átomos de carbono o más (C₂+) con catalizadores M-N-C. El material de carbono puede ser muy diferente, llegando a realizarse estudios con anilina, porfirina, nanohojas de grafeno o nanotubos [26,34].

La mayor eficiencia de producción de CO la muestra el Ni-N-C, pero el menor sobrepotencial se logra en el catalizador Fe-N-C. El potencial de aparición relativamente grande de Ni-NC se debe a su débil unión de *COOH, cuya formación se cree que es el paso determinante de la velocidad en sobrepotenciales bajos. Mientras que la selectividad a CO relativamente baja de Fe-N-C es resultado de la fuerte unión de *CO, lo que dificulta la liberación del producto de la superficie [26,34].

La limitación de estos electrocatalizadores es el control sobre un determinado producto, además de su durabilidad a largo plazo [21], por lo que los esfuerzos en investigación se centran en mejorar dichos aspectos.

4.3. Geles de carbono y su papel en CO₂RR

En la búsqueda de encontrar mejoras en el proceso de CO₂RR a base de materiales de carbono, encontramos los geles de carbono como materiales prometedores frente a los soportes convencionales. Los geles de carbono son materiales porosos con una estructura reticular formada por partículas interconectadas compuestas de carbono, de forma esférica y tamaño nanométrico. Los geles de carbono poseen características como alta porosidad, superficie específica y volumen de poros, alta conductividad eléctrica y baja conductividad térmica.

Los geles de carbono se obtienen mediante la carbonización de geles orgánicos obtenidos de la policondensación de bencenos hidroxilados (resorcinol, hidroquinona, fenol, ...) y aldehídos (formaldehído, principalmente) [36]. Lo más reseñable de estos materiales es la posibilidad de ajustar sus propiedades texturales y químicas en función de la aplicación. Las variables que más influyen en las propiedades finales del gel son: el pH de la mezcla inicial (resorcinol-formaldehído), el tipo de disolvente, el tiempo y temperatura de la gelificación y curado, el tipo de secado y la temperatura de carbonización. La mayor ventaja de estos materiales como soporte de electrocatalizadores en comparación con otros materiales de carbono es su baja densidad, porosidad interconectada en 3D, elevada área superficial y sobre todo la capacidad de adaptar su preparación para obtenerse directamente como películas o monolitos, que son las formas más adecuadas para el uso como electrocatalizadores [37,38].

La síntesis de estos materiales se lleva a cabo en cuatro etapas que son: reacción de adición, reacción de condensación (o curado), secado y pirolisis. La reacción de adición se trata de la formación del gel orgánico, mediante la unión de resorcinol y formaldehído, normalmente. La molécula de resorcinol que contiene dos grupos hidroxilo en sus posiciones 1 y 3, provocan un efecto electro-donador en las posiciones orto- y para- del anillo bencénico, permitiendo la adición de formaldehído en las posiciones 2,4, y 6 del anillo. Como muestra la reacción de la Figura 9, es necesario la adición de un agente básico como carbonato de sodio (Na₂CO₃) para que un grupo -OH del resorcinol se desprotona. La cantidad de Na₂CO₃ que añadamos a la reacción tendrá influencia en su mayor o menor pH. Así, a mayor concentración de dicho compuesto alcalino se promueve la formación de geles con gran tamaño de partícula y bajas áreas superficiales, y a bajas concentraciones de compuesto alcalino ocurre lo contrario. Este parámetro, el pH, es el que más influye en las propiedades finales del gel [36].

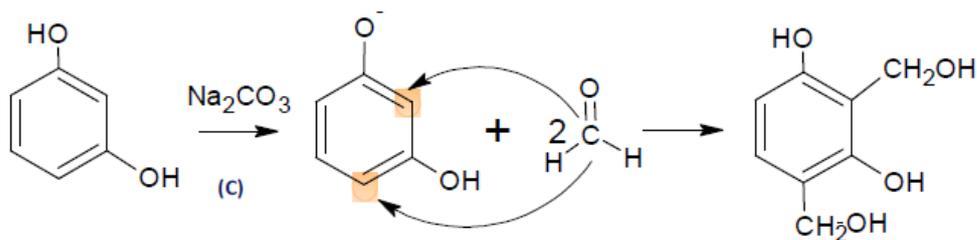


Figura 9: Reacción de adición [36].

El segundo paso es la reacción de condensación, donde los agregados se entrecruzan y forman la estructura porosa gracias a la condensación de los grupos hidroximetil formando metileno(-CH₂-) y puentes metilén-éter (-CH₂OCH₂-) [36].

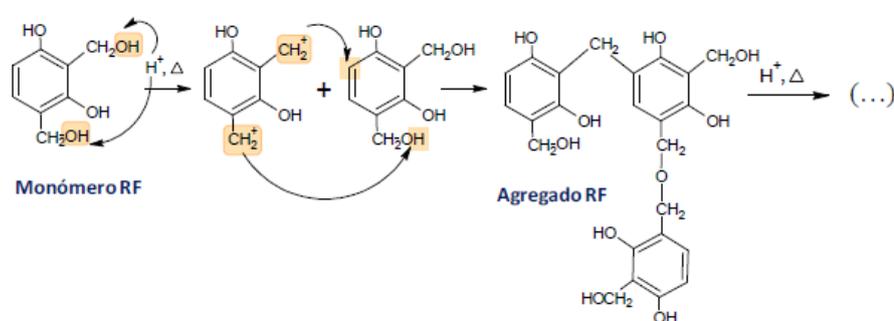


Figura 10: Reacción de condensación [13].

En el hidrogel obtenido tras la condensación, y antes de proceder al secado, existe la posibilidad de cambiar el disolvente (normalmente agua) por otro con menor tensión superficial (metanol, acetona, ...) para así reducir y tratar de evitar, en la medida de lo posible, el colapso de la estructura porosa del gel al evaporarse el disolvente. El secado es una etapa muy importante ya que en ella podemos diferenciar tres tipos diferentes de geles de carbono según las condiciones a las que se produce. Cuando el secado se lleva a cabo en condiciones subcríticas, es decir por evaporación o convección se les denomina xerogeles. Cuando se lleva a cabo en condiciones supercríticas, es decir a altas temperaturas y presiones, se les denomina aerogeles. Y, por último, cuando se realiza en condiciones criogénicas, es decir por congelación y sublimación, se les llama criogeles. Como se puede intuir las condiciones subcríticas son las más sencillas, económicas y rápidas, aunque en estas condiciones existe un mayor colapso de la estructura porosa del gel [39].

El cuarto y último paso es la pirólisis del gel orgánico, donde las partículas se van calentando progresivamente desde temperatura ambiente hasta alcanzar las temperaturas de carbonización que oscilan entre los 700 y 1050 grados centígrados. Estas partículas una vez alcanzan la temperatura deseada, y en atmósfera inerte, completan su proceso pudiendo llegar a reducir hasta en un 50% su masa gracias a la rotura de los enlaces C-O y C-H [36,39].

4.4. Estrategias de dopado de geles de carbono

En los últimos años, son numerosos los estudios que investigan el dopado de geles de carbono

con distintos heteroátomos como N, S, P, etc, siendo el dopado con nitrógeno el que ha atraído más atención. La introducción de grupos de nitrógeno permite mejorar las propiedades catalíticas y de adsorción de los materiales. Los grupos funcionales de nitrógeno se pueden introducir en las superficies de carbono del xerogel mediante la introducción de un precursor que contiene nitrógeno. Este precursor de nitrógeno debe participar en la policondensación de la formación de la estructura orgánica. Por ejemplo, mediante melamina, urea o mediante reacciones de un carbono matriz con NH_3 o aminas. Dependiendo a la temperatura a la que se lleve a cabo la carbonización del gel, el nitrógeno presentará una especiación u otra. Por ejemplo, a temperaturas entre 400 y 700 ° C predominan las amidas, aminas y grupos ciano. Mientras que a temperaturas mayores de 700 ° C el nitrógeno se encuentra en forma de nitrógeno piridínico, cuaternario y pirrol, que son las formas más interesantes para poder realizar la CO_2RR [35,40]. Un ejemplo del estudio de las diferentes temperaturas de carbonización fue descrito por Chen et al. (2020), donde los aerogeles dopados con N y P a una temperatura de carbonización de 900 °C fueron los que mayor FE obtuvieron en comparación con otros estudiados en un rango de temperatura de 700 a 1100 °C [37].

El dopaje con nitrógeno actúa produciendo los mismos efectos en los geles de carbono que en los otros materiales de carbono descritos en el punto 4.2: mejora las actividades electroquímicas del CO_2RR por su mayor densidad de espín y la deslocalización de la carga. Chen et al. (2020) han ido un paso más adelante, haciendo un codopado de N y P en aerogeles de carbono. La utilización del P se debe a que pertenece al mismo grupo que el N pero tiene menor electronegatividad y mayor tamaño atómico, por lo que modifica la carga local y densidad de espín del carbono dopado con N. Los espectros de fotoelectrones de rayos X (XPS) que muestra la figura 11, dan los componentes de N 1s y P 2p que se ajustan a los aerogeles dopados con N y P a 900 °C de carbonización (NPCA900). En estos espectros se incluye N piridínico (398,8 eV), N pirrólico (399,4 eV) y N grafitico (401,2 eV) y los espectros de P 2p que se descomponen en dos componentes, que son fósforo con enlaces de carbono (P-C, 132,5 eV) y especies de fósforo oxidado (P-O, 133,4 eV).

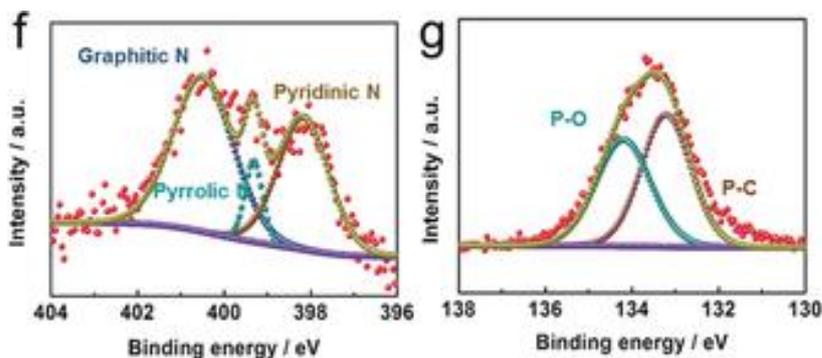


Figura 11: Espectros XPS de N 1s y P 2p orbitales de NPCA900 [25].

Además, para comprobar la mejora de este codopado se estudia en comparación con un aerogel dopado con N (NCA900), un aerogel de carbono dopado con P (PCA900) y un aerogel sin dopar (CA900). En la Figura 12a se muestran las densidades de corrientes donde NPCA900 exhibe la más alta y CA900 la más baja. Mientras en la imagen 12b se muestran las FE a CO donde NPCA900 tiene una FE de gran valor y donde CA900 vuelve a tener la menor FE.

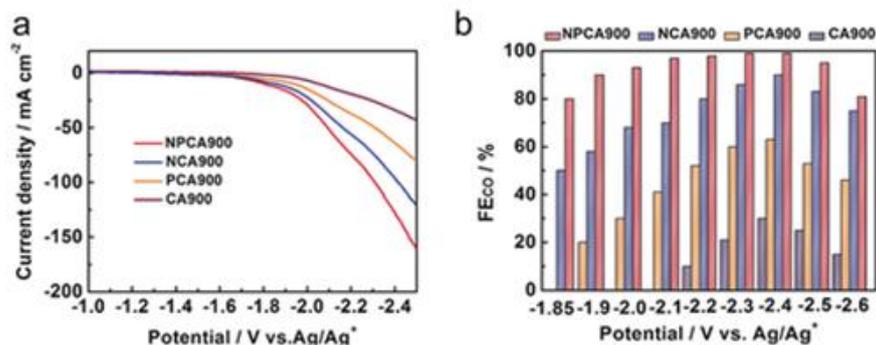


Figura 12: a) Curvas LSV de NPCA900, PCA900, NCA900 y CA900 en electrolito de 0,5 M[Bmim]PF₆/MeCN saturado con CO₂. B) La FE (CO) para NPCA900, NCA900, PCA900 y CA900 a diferentes potenciales aplicados [25].

En conclusión, de los datos obtenidos de Chen et al. (2020), vemos que gracias al N piridínico aumenta la actividad de CO₂RR y el P obstaculiza la adsorción de *H y la HER, por ello se consiguen unas FE tan altas. Además, estos datos muestran la importancia del dopaje de los geles de carbono ya que por sí solos no son grandes electrocatalizadores de CO₂ [37].

También se ha estudiado el dopaje de geles de carbono con metales de transición como Cu, Co, Ni o Fe. Las estrategias principales para el dopado de geles de carbono con metales se pueden agrupar en tres: (i) disolviendo sales metálicas en la mezcla inicial; (ii) introduciendo un resto funcionalizado con sitios de unión para los iones metálicos, o por último, (iii) depositar el metal precursor en el gel ya sintetizado [20]. La ventaja del uso de xerogeles dopados como cátodos, en lugar de actuar como soporte clásico de partículas metálicas, es la reducción de la cantidad de metal requerido para una producción de hidrocarburos similar. Además de la ventaja de la fácil preparación y reducción de costes de un xerogel.

Chen et al. (2020) y Abdelwahab et al. (2017) mostraron que tanto los xerogeles de carbono con Co, como los de Fe y Ni presentan una morfología muy similar, como se observa de las micrografías SEM (microscopía electrónica de barrido). En estos estudios se observa que están hechos de partículas prácticamente esféricas interconectadas, con los mesoporos y macroporos existentes entre las microesferas, formando una estructura tridimensional, tal y como se muestra en la imagen del gel dopado con cobalto en la figura 13. Mientras que la morfología para los xerogeles de carbono con Cu es muy diferente a la de los demás, mostrando una estructura muy compacta (figura 14) [18,37].

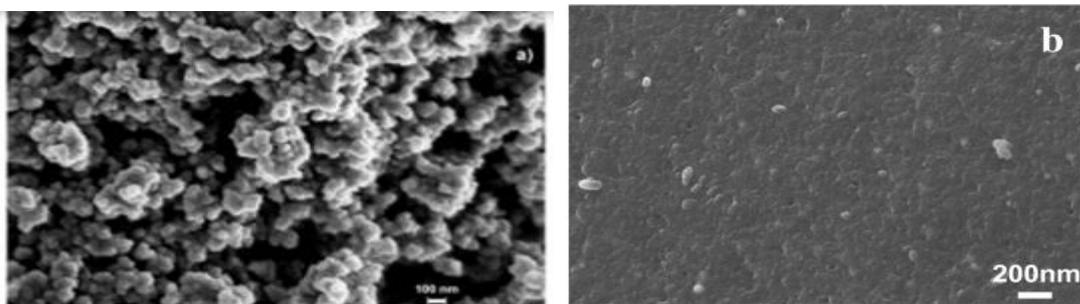


Figura 13: Imagen SEM a 100nm de xerogel de cobalto [18]. Figura 14: Imagen SEM a 200nm de xerogel de Cu [38].

Para averiguar la distribución de los metales en los xerogeles se hicieron análisis HRTEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) y EDAX (análisis de rayos X de energía dispersiva). El Ni (Figura 15b) se encuentra principalmente incrustado dentro de la matriz

del carbono al igual que le ocurre al Co (Figura 15a), considerando las concentraciones de ambos metales en la superficie externa despreciables. En cambio, para los xerogeles dopados con Cu y Fe, aunque la mayoría de ellos se encuentra en la matriz del carbono, existe un pequeño porcentaje que también está en la superficie externa [18,37]. El análisis EDAX indicó que las partículas redondeadas grises y negras contienen Ni.

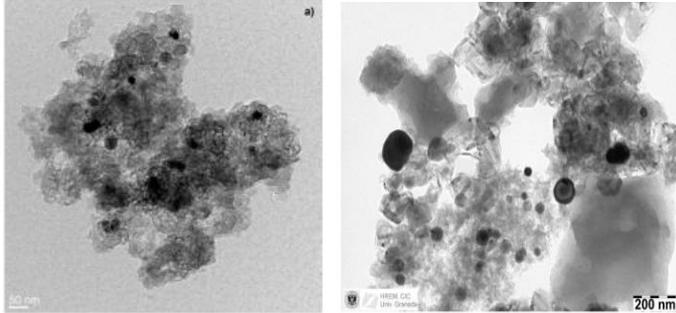


Figura 15: Imágenes HRTEM de a) XCo [18] b) XNi [38].

Siguiendo con el estudio de los geles dopados de metales que producen hidrocarburos del tipo C1-C4 (hidrocarburos que contienen de uno a cuatro carbonos), se compara su producción con respecto al tiempo. En la Figura 16 (xerogeles de carbono dopados con Ni (XNi), con Cu (XCu), y con Fe (XFe)) se observa como la producción de hidrocarburos y la selectividad de ellos va en función del tiempo. Todos ellos produciendo hidrocarburos de tipo C1 a C4 incluso en algunos como en el caso del Cu solo llegando hasta hidrocarburos C3 [38].

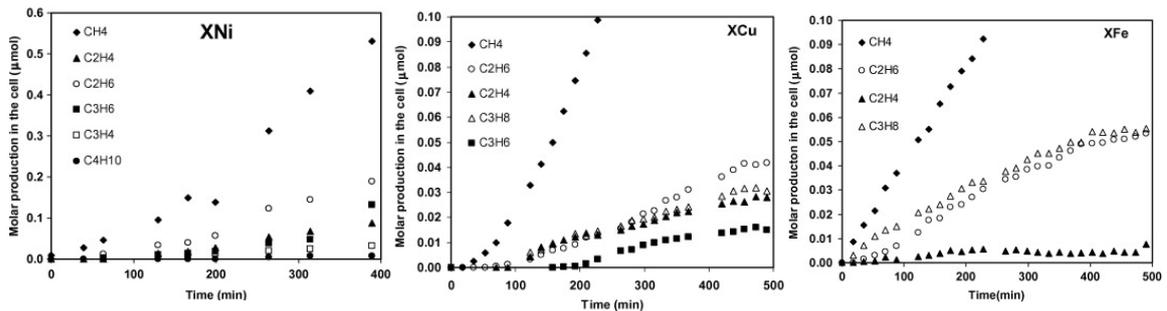


Figura 16: Producción molar en la reacción frente al tiempo utilizando a) XNi, b) XCu, c) XFe como electrocatalizador [38].

En el estudio de geles con Co de Abdelwahab et al. (2017) se muestra como a mayor cantidad de cobalto en el xerogel mayor es la cantidad de hidrocarburos de C1-C4 producidos. La selectividad varía con el tiempo de reacción, ya que a tiempos bajos el CH₄ es el producto mayoritario, mientras que a medida que aumenta el tiempo los productos C3 pasan a ser los mayoritarios. Por ello el dopado del xerogel mejora la CO₂RR [18].

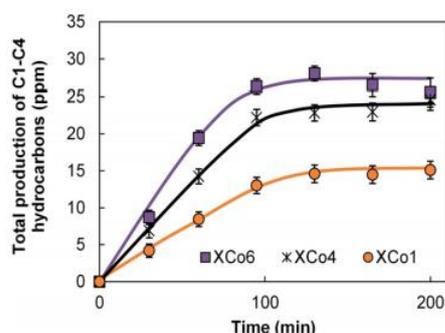


Figura 17: Producción molar frente al tiempo de diferentes xerogeles de Co ^[18].

De las figuras 16 y 17 se deduce que en los xerogeles donde los metales (Ni y Co) se encontraban en el interior de la matriz de carbono, se observa como tarda más tiempo en dar los hidrocarburos, mientras que en los xerogeles con una parte de metal en la superficie (Fe y Cu) los productos se obtienen casi de inmediato. Esto se debe a que, en los primeros, todos los sitios activos accesibles se encuentran situados dentro de la red porosa y el CO₂ debe difundir a través de la estructura porosa para llegar a estos sitios activos. Por lo tanto, la espera de tiempo se debe a la accesibilidad de los sitios activos.

Continuando estos estudios, Xiao et al. y Han et al. en 2019 hicieron dos estudios de aerogeles con Cu. Las imágenes TEM de alta resolución revelaron que los aerogeles tienen tanto carbono gráfico como amorfo, y mediante XPS se confirmó la presencia de Cu⁰ y Cu⁺. El estudio de Xiao et al. (2019) mostró cómo se logró una reducción mejorada de CO₂ a CO cuando el Cu/CA se activa bajo flujo de CO₂ y N₂ en el rango de temperaturas de 900 a 750 °C. Mientras el estudio de Han et al. (2019) se centró en la influencia de la porosidad en la reducción del CO₂. Estudiaron aerogeles con una mesoporosidad de 2 a 50 nm, concluyendo que los mesoporos de 30-50 nm son más selectivos a los productos C₂H₄ y CO que a los productos CH₄ y HCOOH. Este hecho se debe a que el CO₂ puede difundirse más fácilmente al sitio activo de Cu. Pero para poros mayores de 50 nm se observa la caída de la eficiencia ya que en estos poros la eficiencia de la CO₂RR está influenciada por el confinamiento de los intermedios reactivos cerca del sitio activo. Por tanto, demostraron la influencia de la porosidad en la selectividad general de CO₂RR ^[41,42].

5. TÉCNICAS DE IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN (CROMATOGRAFÍA, RMN, ESPECTROMETRÍA DE MASAS) DE LOS PRODUCTOS DE REDUCCIÓN DE CO₂

Para poder distinguir entre los productos producidos en la CO₂RR, comprobar si las reacciones de reducción del CO₂ se han llevado a cabo o incluso conocer los intermedios de las reacciones, hay que acudir a los métodos instrumentales adecuados. Estas técnicas se pueden dividir en *ex situ* e *in situ* ^[9].

5.1. Métodos *ex situ*

Las técnicas *ex situ* toman los compuestos después del proceso de electro-reducción de CO₂, por

lo que determinar los compuestos intermedios por los que transcurre la reacción es tarea casi imposible con este tipo de técnicas. Estos métodos *ex situ* tienen las ventajas de ser fáciles de usar, económicos (comercialmente hablando) y versátiles. Pero además de presentar el impedimento de no seguir los intermedios, en estas técnicas los compuestos finales quedan atrapados en los mismos colectores de gases o disolventes líquidos, con el problema de que pueden tener una reacción entre ellos produciendo otros productos secundarios [9].

Las técnicas más comunes son las cromatografías, en el caso de productos gaseosos (como hidrocarburos, H₂, CO) por cromatografía de gases (GC), y en el caso de productos solubles en el electrolito (por ejemplo, ácido fórmico) en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). También existen otras técnicas como la cromatografía iónica, la titulación yodométrica, etc [7].

Por ejemplo, para el estudio de CPSN los productos CO y CH₄ se detectaron por cromatografía de gases [22]. Otros ejemplos del uso de cromatografía de gases son los estudios llevados a cabo por Abdelhakim et al. (2017), Pérez-Cadenas et al. (2013) y Wuanlu et al. (2017), donde los hidrocarburos se detectaron con un detector de ionización de llama (FID) y el CO con un detector de conductividad térmica (TCD) [20,35,38].

5.2. Métodos *in situ*

Las técnicas *in situ* van acopladas al sistema electroquímico para detectar y cuantificar los productos de reducción. Con estas técnicas sí que es posible seguir el desarrollo de la reacción de electro-reducción del CO₂ en el electrocatalizador, gracias al control de potencial o corriente pudiendo detectar, identificar y cuantificar los intermedios y productos. Además, se pueden conocer parámetros generales como la estructura de la superficie o la fuerza de adsorción. Dos ejemplos de estas técnicas son la espectroscopía de masas diferencial electroquímica (DEMS) o la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), ambas acopladas al sistema de experimentación electroquímico. Por lo tanto, estas técnicas son útiles para conocer los intermedios de reacción, pero, al contrario que las técnicas *ex situ*, no son fáciles de manejar ni baratas [9].

6. CONCLUSIÓN

Este trabajo trata de proporcionar una descripción general sobre las investigaciones llevadas a cabo sobre materiales carbonosos para la reducción de CO₂ por vía electroquímica. A pesar de su historia reciente, ya que estos estudios comenzaron en 2013, se ha observado un prometedor desarrollo de estos materiales carbonosos, para acabar convirtiéndose en los futuros materiales que se utilicen de manera industrial. Estos materiales han conseguido una mejora en el coste de su producción y una mayor selectividad. Además, los geles de carbono en los que se están centrando las últimas investigaciones, son de una fácil preparación.

Aún con estas mejoras de los materiales de carbono respecto a otros electrocatalizadores, en el futuro es necesario seguir realizando estudios siguiendo el camino ya marcado. Centrándose sobre todo en seguir mejorando la selectividad del producto y la durabilidad del electrocatalizador. Además de intentar aclarar y demostrar la vía de reacción detallada por la que transcurre la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Vasileff, A.; Zheng, Y.; Qiao, S.Z.; Carbon Solving Carbon's Problems: Recent Progress of Nanostructured Carbon-Based Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO₂. *Advanced Energy Materials*. 2017, 7 (21), 1700759; DOI: 10.1002/aenm.201700759.
- (2) Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F.C.; The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 43-81; DOI: 10.1039/B912904A.
- (3) Kumar, B.; Brian, J.P.; Atla, V.; Kumari, S.; Kari A. Bertram; Robert T. White, Joshua M. Spurgeon.; New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ reduction. *Catalysis Today*. 2016, 270, 19-30; DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.006.
- (4) Stephanie Nitopi, Erlend Bertheussen, Soren B. Scott, Xinyan Liu, Albert K. Engstfeld, Sebastian Horch, Brian Seger, Ifan E. L. Stephens, Karen Chan, Christopher Hahn, Jens K. Nørskov, Thomas F. Jaramillo, and Ib Chorkendorff, Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.* 2019, 119, 7610-7672; DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00705.
- (5) Min, Shixiong; Yang, Xiulin; Lu, Ang-Yu; Tseng, Chien-Chih; Hedhili, Mohamed N.; Li, Lain-Jong; Huang, Kuo-Wei. Low overpotential and high current CO₂ reduction with surface reconstructed Cu foam electrodes. *Nano Energy*. 2016, 27, 121-129; DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.06.043.
- (6) PRB, 2016 World Population Data Sheet, Population Reference Bureau, Washington, DC, USA 2016, <https://www.prb.org/2016-world-population-data-sheet/> (consultado octubre 2020).
- (7) Sanna, A.; Uibu, M.; Caramanna, G.; Kuusik, R.; Maroto-Valer, M. M.; A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Royal Society of Chemistry*. 2014, 43 (23), 8049-8080; DOI: 10.1039/c4cs00035h.
- (8) Whipple, D.T.; Kenis, P.J.A.; Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010, 1(24), 3451-3458; DOI: 10.1021/jz1012627.
- (9) Pérez Rodríguez, Sara; Valorización de CO₂ mediante reducción electroquímica usando catalizadores soportados en materiales de carbono nanoestructurado. CSIC – Instituto de Carboquímica (ICB). Universidad de Zaragoza, 2014.
- (10) Kauffman, D.R.; Thakkar, J.; Siva, R.; Matranga, C.; Ohodnicki, P.R.; Zeng, C.; Jin, R.; Efficient Electrochemical CO₂ Conversion Powered by Renewable Energy. *American Chemical Society*. 2015, 7(28), 15626-15632; DOI: 10.1021/acsami.5b04393.
- (11) Yingkang Chen, Kejun Chen; Junwei Fu; Akira Yamaguchi; Hongmei Li; Hao Pan; Junhua Hu; Masahiro Miyauchi; Min Liu; Recent advances in the utilization of copper sulfide compounds for electrochemical CO₂ reduction. *Nano Materials Science*. 2020, 2(3), 235-247; DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.10.006.
- (12) Lu, Qi; Jiao, Feng b.; Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy*. 2016, 29, 439-456; DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.04.009.
- (13) Zhang, Fengtao; Zhang, Hongye; Liu, Zhimin; Recent advances in electrochemical reduction of CO₂. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2019, 16, 77-84; DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.02.006.
- (14) Chai, G. L.; Guo, Z. X.; Highly effective sites and selectivity of nitrogen-doped graphene/CNT catalysts for CO₂ electrochemical reduction. *The Royal*

- Society of Chemistry. 2016, 7(2), 1268-1275; DOI: 10.1039/C5SC03695J.
- (15) Hou, Liang; Yan, Jingze; Takele, Leta; Wang, Yuanbin; Yan, Xiaoqin; Gao, Yan; Current progress of metallic and carbon-based nanostructure catalysts towards the electrochemical reduction of CO₂. Royal Society of Chemistry, 2019. 6(12), 3363-3380; DOI: 10.1039/c9qi00484j.
- (16) Kim, D.; Yang, P.; Resasco, J.; Yu, Y.; Asiri, A.M.; Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold–copper bimetallic nanoparticles. Nature Publishing Group. 2014, DOI: 10.1038/ncomms5948.
- (17) Ganji, Parameswaram; Borse, Rahul Anil; Xie, Jiafang; Mohamed, Aya Gomaa Abdelkader; Wang, Yaobing; Toward Commercial Carbon Dioxide Electrolysis. Advanced Sustainable Systems. 2020. 22; DOI: 10.1002/adsu.202000096.
- (18) Abdalla Abdelwahab; Jessica Castelo-Quibén; María Pérez-Cadenas; Abdelhakim Elmouwahidi; Francisco J. Maldonado-Hódar; Francisco Carrasco-Marín; Agustín F. Pérez-Cadenas. Cobalt-Doped Carbon Gels as Electro-Catalysts for the Reduction of CO₂ to Hydrocarbons. Catalysts. 2017, 7(1), 25; DOI: 10.3390/catal7010025.
- (19) Yang, N.; Waldvogel, S.R.; Jiang, X.; Electrochemistry of Carbon Dioxide on Carbon Electrodes. Amer Chemical Soc. 2016, 8(42), 28357-28371; DOI: 10.1021/acsami.5b09825.
- (20) Abdelwahab Abdelsalam, Abdalla; Carbon gels for the electro-reduction of CO₂ to hydrocarbons, electro-reduction of oxygen, and energy storage. Universidad de Granada, 2017.
- (21) Wu, Jingjie; Sharifi, Tiva; Gao, Ying; Zhang, Tianyu; Ajayan, Pulickel M.; Emerging Carbon-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide into Value-Added Chemicals. Advanced Materials. 2019, 31(13); DOI: 10.1002/adma.201804257.
- (22) Li, W.; Seredych, M.; Rodriguez-Castelln, E.; Bandosz, T. J.; Metal-free Nanoporous Carbon as a Catalyst for Electrochemical Reduction of CO₂ to CO and CH₄. Chem sus Chem. 2016, 9(6), 606-616; DOI: 9443/10.1002/cssc.201501575.
- (23) Reis Machado, Ana S.; Nunes da Ponte, Manuel; CO₂ capture and electrochemical conversión. Pharmaceuticals / Green Processes and Technologies. 2018. 11, 86-90; DOI: 10.1016/j.cogsc.2018.05.009.
- (24) Gao, Dunfeng; Cai, Fan; Wang, Guoxiong; Bao, Xinhe. Nanostructured heterogeneous catalysts for electrochemical reduction of CO₂. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2017, 3, 39-44; DOI: 10.1016/j.cogsc.2016.10.004.
- (25) Kumar, Bijandra; Brian, Joseph P.; Atla, Veerendra; Kumari, Sudesh; Bertram, Kari A.; White, Robert T.; Spurgeon, Joshua M.; New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ reduction. Catalytic Chemistry. 2016, 270, 19-30; DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.006.
- (26) Zhang, Lin; Merino-Garcia, Ivan; Albo, Jonathan; Sánchez-Sánchez, Carlos M.; Electrochemical CO₂ reduction reaction on cost-effective oxide-derived copper and transition metal–nitrogen–carbon catalysts. Current Opinion in Electrochemistry. 2020, 23, 65-73; DOI: 10.1016/j.coelec.2020.04.005.
- (27) Mao, Xianwen; Hatton, T. Alan; Recent advances in electrocatalytic reduction of carbon dioxide using metal-free catalysts. American Chemical Society. 2015, 54(16), 4033-4042; DOI: 10.1021/ie504336h.
- (28) Liu, Yanrong; Li, Fangfang; Zhang Xiangping; Ji, Xiaoyan; Recent progress on electrochemical reduction of CO₂ to methanol. Current Opinion in Green and Sustainable

- Chemistry. 2020, 23, 10-17; DOI: 10.1016/j.cogsc.2020.03.009.
- (29) Pérez Rodríguez, S.; Rillo, N.; Lázaro, M.J.; Pastor, E.; Pd catalysts supported onto nanostructured carbon materials for CO₂ valorization by electrochemical reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 163, 83-95; DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.031.
- (30) Mukhtar, Ahmad; Saqib, Sidra; Mellon, Nurhayati Binti; Rafiq, Sikander; Babar, Muhammad; Ullah, Sami; Muhammad, Nawshad; Khan, Asim Laeeq; Ayoub, Muhammad; Ibrahim, Muhammad; Maqsood, Khuram; Bustam, Mohamad Azmi; Al-Sehemi, Abdullah G.; Klemeš, Jiří Jaromír; Asif, Saira; Bokhari, Awais. A review on CO₂ capture via nitrogen-doped porous polymers and catalytic conversion as a feedstock for fuels. *Journal of Cleaner Production*. 2020, 277; DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123999.
- (31) Kumar, B.; Asadi, M.; Pisasale, D.; Sinha-Ray, S.; Rosen, B.A.; Haasch, R.; Abiade, J.; Yarin, A.L.; Salehi-Khojin, A.; Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction. *Nature Publishing Group*. 2013. DOI: 10.1038/ncomms3819.
- (32) Wu, J.; Yadav, R.M.; Liu, M.; Sharma, P.P.; Tiwary, C.S.; Ma, L.; Zou, X.; Zhou, X.-D.; Yakobson, B.I.; Lou, J.; Ajayan, P.M.; Achieving Highly Efficient, Selective, and Stable CO₂ Reduction on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *American Chemical Society*. 2015, 9(5), 5364-5371; DOI: 10.1021/acsnano.5b01079.
- (33) Yue, Yawei; Sun, Yangye; Tang, Can; Liu, Bing; Ji, Zhe; Hu, Anqi; Shen, Bin; Zhang, Zizhong; Sun, Zhengzong; Ranking the relative CO₂ electrochemical reduction activity in carbon materials. *Carbon*. 2019, 154, 108-114; DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.098.
- (34) Li, Leigang; Huang, Yang; Li, Yanguang; Carbonaceous materials for electrochemical CO₂ reduction. *EnergyChem*. 2020, 2(1); DOI: 10.1016/j.enchem.2019.100024.
- (35) Li, Wanlu; Herkt, Barbara; Seredych, Mykola; Bandoz, Teresa J.; Pyridinic-N groups and ultramicropore nanoreactors enhance CO₂ electrochemical reduction on porous carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 207, 195-206; DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.02.023.
- (36) Alegre Gresa, Cinthia; Xerogel de carbono como soporte de catalizadores para pilas de combustible de carbono. CSIC – Instituto de Carboquímica (ICB). Universidad de Zaragoza, 2014.
- (37) Chen, Chunjun; Sun, Xiaofu; Yan, Xupeng; Wu, Yahui; Liu, Huizhen; Zhu, Qinggong; Bediako, Bernard Baffour Asare; Han, Buxing.; Boosting CO₂ Electroreduction on N,P-Co-doped Carbon Aerogels. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. 59(27), 11123-11129; DOI: 10.1002/anie.202004226.
- (38) Pérez-Cadenas, Agustín F.; Ros, Cornelia H.; Morales-Torres, Sergio; Pérez-Cadenas, María; Kooyman, Patricia J.; Moreno-Castilla, Carlos; Kapteijn, Freek. Metal-doped carbon xerogels for the electro-catalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons. *Carbon*. 2013, 56, 3214-331; DOI: 10.1016/j.carbon.2013.01.019.
- (39) A. S. Hernández Moreno, A.S.; Arenillas de la Puente, A.; Gómez Calvo, E.; Menéndez Díaz, J.A.; Xerogel de carbono competitivos y a medida de la aplicación. Instituto Nacional del Carbón, CSIC. 2012.
- (40) Gorgulho, Honória F.; Gonçalves, Filomena; Pereira, Manuel Fernando R.; Figueiredo, José L. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*. 2009, 47(8), 2032-2039; DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.050.

- (41) Xiao, Xinxin; Xu, Yongliang; Lv, Xiaomeng; Xie, Jimin; Liu, Jun; Yu, Changlin. Electrochemical CO₂ reduction on copper nanoparticles-dispersed carbon aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019, 545, 1-7; DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.005.
- (42) Han, Xu; Wang, Mei; Le, My Linh; Bedford, Nicholas M.; Woehl, Taylor J.; Thoi, V. Sara; Effects of substrate porosity in carbon aerogel supported copper for electrocatalytic carbon dioxide reduction. *Electrochimica Acta*. 2019, 297, 545-552; DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.203.

LISTA DE ABREVIATURAS

BDD	diamante dopado de boro
CA900	aerogel de carbono sin dopar
CCS	captura y almacenamiento de CO ₂
CNC	nanoespirales de carbono
CNF	nanofibras de carbono
CNT	nanotubos de carbono
CO ₂ RR	reducción electroquímica del CO ₂
CPS	nanotubos de carbono dopados con S
CPSN	nanotubos de carbono dopados con S y N
DEMS	espectroscopía de masas diferencial electroquímica
DFT	teoría funcional de la densidad
EDAX	análisis de rayos X de energía dispersiva
EERR	energías renovables
FE	eficiencia faradaica
FID	detector de ionización de llama
FTIR	espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GC	cromatografía de gases
GDE	electrodos de difusión de gas
GP	papel de grafito
HER	reacción de evolución de Hidrógeno
HPLC	cromatografía líquida de alta resolución
HRTEM	microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
M-N-C	electrocatalizadores carbonosos dispersando átomos individuales de metales de transición coordinados con átomos de N en la matriz de carbono
NCA900	aerogel de carbono dopado con N a 900°C
N-CNFs	nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno
N-CNT	nanotubos de carbono dopados con nitrógeno
NDD	nanodiamante dopado con N
NGQD	grafeno dopado con N sintetizado como puntos cuánticos
NP	nanopartículas
NPCA900	aerogeles de carbono dopados con N y P a 900°C
NSHCF	membranas de nanofibras de carbono porosas
OER	reacción de evolución de oxígeno
OMC	carbonos mesoporosos ordenados
Pan	polianilina
PCA	aerogel de carbono dopado con P a 900°C
PPy	polipirrol
RDS	paso limitante de la velocidad de la reacción
SEM	microscopía electrónica de barrido

SHE	electrodo estándar de hidrógeno
SLG	grafeno de capa única
TCD	detector de conductividad térmica
XPS	espectro de fotoelectrones de rayos X