

## Estudio de la reducción electroquímica del dióxido de carbono en solución acuosa

Tirado López Cindy Xanath<sup>1</sup>, Ramírez Gutiérrez Araceli<sup>1</sup>, Cuellar Herrera Lorena Guadalupe<sup>1</sup>, Ezeta Mejía Araceli<sup>1</sup>, Manzo Robledo Arturo<sup>2</sup>, Arce Estrada Elsa Miriam<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM, CDMX, C.P. 07738, México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Laboratorio de Electroquímica. Edif. Z5, 3er piso. CDMX, C.P. 07738, México

\*Autor para correspondencia: earce@ipn.mx

### Recibido:

28/febrero/2020

### Aceptado:

03/marzo/2020

### Palabras clave:

Electroreducción,  
dióxido de carbono,  
DEMS

### Keywords:

Electrochemical reduction,  
carbon dioxide,  
DEMS

### RESUMEN

La reducción electroquímica del dióxido de carbono,  $\text{RRCO}_2$ , es una alternativa sustentable para generar y almacenar energía en forma de productos químicos y combustibles. En el presente trabajo se realizó un estudio de la  $\text{RRCO}_2$  sobre electrodos de Sn, Bi y Sn-Bi en soluciones acuosas de  $\text{KHCO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ , y en presencia y ausencia del líquido iónico  $[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ . El tamaño de las partículas Sn, Bi y Sn-Bi fue reducido mecánicamente mediante un molino de bolas de alta energía. El efecto del tamaño de partícula, la concentración del electrolito y la sinergia de la aleación mecánica Sn-Bi fueron evaluados para la  $\text{RRCO}_2$  mediante voltamperometría cíclica y se analizaron y caracterizaron los productos de reducción formados mediante espectroscopia electroquímica por diferencia de masas, DEMS.

### ABSTRACT

The electrochemical reduction of carbon dioxide,  $\text{RRCO}_2$ , is a sustainable alternative to generate and store energy in the form of chemicals and fuels. In the present work, a study of the  $\text{RRCO}_2$  was carried on Sn, Bi, and Sn-Bi electrocatalysts supported on Vulcan carbon in aqueous solutions of  $\text{KHCO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3$ , in the presence and absence of the ionic liquid  $[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ . The size of the Sn, Bi and Sn-Bi particles was mechanically reduced by a high energy ball milling. The effect of particle size, electrolyte concentration and synergy of the Sn-Bi mechanical alloy were evaluated for  $\text{RRCO}_2$  by cyclic voltammetry and the reduction products obtained were analyzed and characterized by electrochemical mass difference spectroscopy, DEMS.

## Introducción

El CO<sub>2</sub> es considerado como uno de los principales responsables del calentamiento global, asimismo otros compuestos como el metano, los clorofluorocarbonos (CFC) y los óxidos nitrosos contribuyen también al efecto invernadero (Li et al. 2014). El CO<sub>2</sub> se produce y consume en el ciclo del carbón, sin embargo, debido a las actividades inherentes al hombre, se consumen cantidades significativas de combustibles fósiles y carbón, liberándose un volumen importante de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

La contribución del CO<sub>2</sub> al calentamiento global se da debido a que es una molécula que absorbe y reemite luz infrarroja provocando el incremento en la temperatura global. Para ello se deben encontrar fuentes renovables de energía para sustituir a la obtenida a partir de los combustibles fósiles, que permitan satisfacer la demanda creciente de energía.

Se han planteado al menos tres estrategias para reducir la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera: la reducción directa de las emisiones de CO<sub>2</sub>, su captura y almacenaje y su utilización (Alper et al., 2017; Lu et al., 2016). La última propuesta ha sido motivo de gran interés por la comunidad científica y se han realizado numerosos estudios orientados a la conversión artificial del CO<sub>2</sub> a combustibles o a compuestos químicos de valor agregado. Esta conversión se ha logrado empleando diversos métodos, entre ellos, la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub>, RRCO<sub>2</sub>, es particularmente atractiva ya que a diferencia de otros métodos se lleva a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Adicionalmente, utilizando materiales de electrodo y condiciones de operación adecuados, es factible obtener diversos productos de interés (Lu et al., 2016; Kumar et al., 2012; Rui et al., 2018). Los principales productos de valor agregado que se pueden obtener mediante la RRCO<sub>2</sub> son monóxido de carbono, ácido fórmico, metano, metanol, etano, etileno, etanol, y otros derivados de hidrocarburos (Rui et al., 2018; Lu et al., 2014).

Sin embargo, aunque ha sido profusamente estudiada, sus costos, baja eficiencia y pobre selectividad no han permitido su escalamiento. El alto costo de los materiales de electrodo basados en metales nobles y la presencia de la reacción concomitante de evolución de hidrógeno, son algunos de los principales problemas. Otros obstáculos que impiden la reducción del CO<sub>2</sub> en solución acuosa es su baja solubilidad, lo que genera una reducida densidad de corriente y que durante la electrólisis a largo plazo el proceso resulta inestable, así también se da la producción de algunas especies intermediarias que se adsorben en el cátodo, lo que lleva a su desactivación.

Por otro lado, debido a que el CO<sub>2</sub> es una molécula completamente oxidada y termodinámicamente estable, la reducción de CO<sub>2</sub> mediante este enfoque en electrolitos acuosos impone varios desafíos técnicos importantes como son, una cinética de reacción lenta, altos sobrepotenciales, desactivación de los electrodos por adsorción de productos intermedios de reacción no deseados (CO) y saturación de especies como son el monóxido de carbono e hidrógeno, los cuales reducen la selectividad hacia otros productos, aunado a que la REH es directamente competitiva a la RRCO<sub>2</sub> (Lu et al., 2016).

La RRCO<sub>2</sub> desde el punto de vista termodinámico está más favorecida para formar moléculas estables a través de acoplar etapas de transferencia de protones y multielectrones, más que a través de la transferencia de un electrón, ver las semirreacciones de la tabla 1 (Qiao et al., 2014).

**Tabla 1.** Semi reacciones de RRCO<sub>2</sub>.

Reacción	E° vs ENH
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	-0.41
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH	-0.61
CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → HCOO <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	-1.078
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0.53
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → C + 2H <sub>2</sub> O	-0.210
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	-0.48
CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> → CH <sub>2</sub> O + 4OH <sup>-</sup>	-0.898
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-0.38
CO <sub>2</sub> + 5H <sub>2</sub> O + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + 6OH <sup>-</sup>	-0.812
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-0.24
CO <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 8OH <sup>-</sup>	-0.659

La RRCO<sub>2</sub> se lleva a cabo en la interfase electrocatalizador/electrolito, inicialmente el CO<sub>2</sub> se adsorbe y activa sobre la superficie del electrocatalizador, seguido por el rompimiento de los enlaces C=O y la formación de enlaces C-H mediante la transferencia de electrones y protones, y finalmente, los productos formados se desorben de la superficie del electrocatalizador. Para lograr que este procedimiento resulte atractivo económicamente, y que sea eficiente y selectivo, se han realizado estudios enfocados al desarrollo de materiales electrocatalíticos basados en metales nobles y no-nobles, óxidos y materiales semiconductores, nanoestructurados, aleados o modificados (Lu et al., 2016; Vickers et al., 2017). Estos se pueden agrupar de acuerdo al producto reducido formado a partir del CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, metales selectivos a CO como son el Au, Ag y Zn; metales selectivos a formiato son el Sn, In y Pb, y metales selectivos a hidrógeno como Fe, Ni, y Pt (Lu et al., 2016; Kumar et al., 2012; Rui et al., 2018)

Metales como el Sn y Bi han sido estudiados como electrocatalizadores para la  $\text{RRCO}_2$  con una buena eficiencia dependiendo de su estructura, morfología y composición (Bumroongsakulsawat et al., 2014; Del Castillo, 2015). Además, debido a su bajo costo y su toxicidad relativamente baja resultan materiales atractivos para este fin. La principal ventaja de Sn y Bi como catalizadores es su alta selectividad, ya que producen ácido fórmico y sales de formiato en medio acuoso. Sin embargo, se requiere de altos sobrepotenciales y también se produce simultáneamente hidrógeno.

Los líquidos iónicos, LI, son electrolitos prometedores en la electroquímica, ya que poseen propiedades únicas tales como una amplia ventana de potencial, alta conductividad iónica y buena estabilidad química (Zhang et al., 2017; Yang et al., 2016). Aunado a ello, la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en los LI es muy alta y en su presencia se reduce la energía de formación de la especie intermediaria  $\text{CO}_2^*$  y se suprime o reduce la REH, mejorándose la eficiencia farádica.

Bajo estas consideraciones, en el presente trabajo se estudió la eficiencia en la reacción de reducción del  $\text{CO}_2$  en catalizadores de Sn, Bi y Sn-Bi con tamaño de partícula micrométrico. Los catalizadores fueron sometidos a molienda mecánica (Sn y Bi) y molienda reactiva (Sn-Bi) Los materiales de electrodo fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido, MEB y difracción de rayos X, DRX. Con estos materiales se prepararon tintas electrocatalizadoras. Para la evaluación electroquímica de las tintas electrocatalizadoras en  $\text{RRCO}_2$  se empleó como electrolito una solución de  $\text{KHCO}_3$  y se analizó el efecto de la adición del líquido iónico, [EMIM]  $[\text{N}(\text{CN})_2]$  en la eficiencia y selectividad de los electrodos. Se emplearon las técnicas de voltamperometría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica y para establecer el tipo de productos formados se empleó la técnica espectroscopia electroquímica por diferencia de Masas, DEMS, la cual ha sido poco utilizada en este tipo de estudios.

## Metodología

### Síntesis de nanopartículas de Sn, Bi y Sn-Bi

Para la síntesis de nanopartículas de electrocatalizadores se emplearon reactivos en polvo de tamaño nanométrico de Sn (99.8 % de pureza, Sigma-Aldrich, 44  $\mu\text{m}$ ) y Bi (99 % de pureza, Laitz, 100  $\mu\text{m}$ ) los cuales se sometieron a molienda mecánica para la reducción del tamaño de partícula en un molino de alta energía SPEX™ 8000M Mixer/Mill. Se empleó un contenedor de acero grado herramienta y bolas de zirconia con una proporción de 70% de bolas con un tamaño de 3/8" y 30% de bolas de

3/16". La relación de polvos para Sn-Bi, fue de 1:1 y la relación bolas/polvos de 3:1. Se utilizó alcohol isopropílico como agente de control de procesos (PCA). El contenedor se armó y sello dentro de una bolsa de guantes, Atmosbag de Aldrich para mantener una atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , una vez sellados se procedió a realizar la molienda aproximadamente a 1080 rpm durante 8, 12 y 15 horas.

### Caracterización estructural y morfológica

#### Difracción de Rayos X (DRX)

Por medio de DRX se identificaron las fases cristalinas formadas y el tamaño de cristalita obtenido mediante un difractómetro D5000 SIEMENS provisto de una lámpara de Mo con una longitud de onda de 0.07093 Å, operando a 35 Kv y 25 Ma y a una velocidad de 0.5°  $\text{min}^{-1}$  se obtuvieron los espectros de rayos x de los polvos sintetizados.

#### Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para determinar la morfología, la composición del electrocatalizador sintetizado se empleó un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6300) acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X se obtuvieron los espectros utilizando un voltaje de aceleración de 25 kV. Para el mapeo de los polvos de Sn-Bi las probetas fueron colocadas sobre una cinta de grafito y se aplicó un voltaje de aceleración de 25 kV.

### Evaluación Electroquímica

#### Preparación de electrodos de trabajo

Como electrodos de trabajo, se usaron cilindros de carbón vítreo ( $A = 0.0706 \text{ cm}^2$ ) acabado espejo, embebido previamente en un cilindro de teflón, sobre el cual se depositó la tinta de los electrocatalizadores sintetizados. Para preparar las tintas se mezclaron en un microtubo de reacción: carbón vulcan (XC 72R) como conductor eléctrico y soporte; polvos metálicos de Sn, Bi y Sn-Bi previamente reducidos por molienda mecánica y/o reactiva, nafión (solución de resina perfluorada, Sigma-Aldrich 5 wt. %, base alcohol) como aglutinante; y acetona (Fermont 99.8% de pureza) como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 20 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre el carbón vítreo formando una película delgada y homogénea.

#### Montaje electroquímico

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, el electrodo de trabajo preparado previamente como tinta electrocatalizadora depositada sobre carbón vítreo, el electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), el cual

fue colocado dentro de un capilar de Luggin con el mismo electrolito soporte, y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Los electrolitos empleados fueron  $\text{KHCO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  y una posterior adición del líquido iónico  $[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ .

### Evaluación electroquímica

Inicialmente los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza y activación por medio de voltamperometría cíclica (VC) durante 15 ciclos a una velocidad de barrido de  $500 \text{ mVs}^{-1}$  en un intervalo de potencial a partir del potencial a circuito abierto (OCP) hasta  $-1.9 \text{ V/ECS}$  en sentido catódico y  $0 \text{ V/ECSH}$ , se saturó la solución con  $\text{N}_2$  y posteriormente con  $\text{CO}_2$  durante 20 minutos. Posteriormente, los electrodos se activaron con una VC durante 5 ciclos a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

### Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados más significativos del estudio, obtenidos para el bi-metalico Sn-Bi (1:1).

#### Caracterización estructural y morfológica

La figura 1 muestra los difractogramas obtenidos para los polvos de Sn-Bi molidos durante 8 h con bolas de zirconia. Se observa que están presentes los picos del Sn y del Bi y existe un desplazamiento hacia la derecha de la posición original de los mismos, debido a la reducción del tamaño de partícula y a la interacción entre ambos metales, las señales de cada metal se identifican con sus respectivos planos. En cada uno de los materiales existe la presencia de las fases oxidadas:  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  respectivamente.

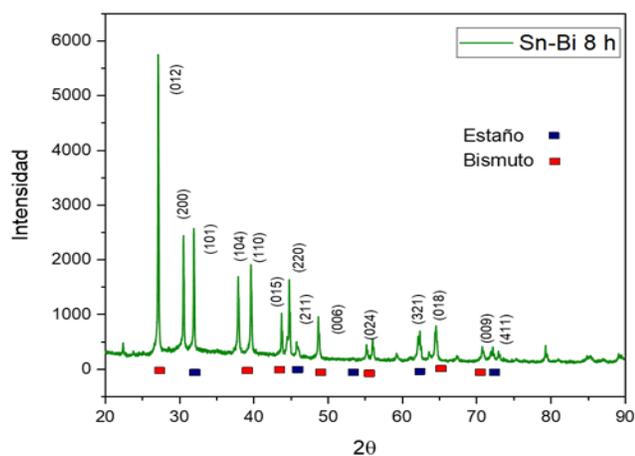


Figura 1. Patrones de DRX del bi-metalico Sn-Bi (1:1) 8 hr de molienda.

Los tamaños de las cristalitas del electrocatalizador sintetizado, se encuentra entre 46 y 50 nm, los cuales se determinaron por medio de la ecuación de Scherrer (Cullity, 1978) que consiste en medir el ensanchamiento medio de los picos de mayor intensidad.

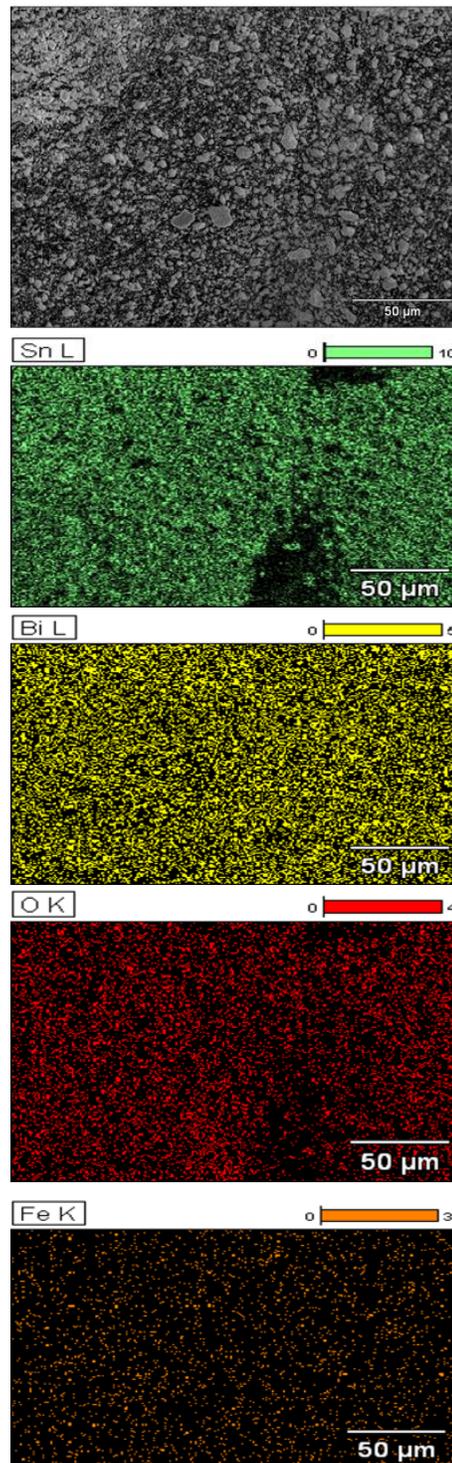


Figura 2. Micrográficas y análisis composicional por mapeo para polvos Sn y Bi (8 h) molidos con balines de zirconia.

En la figura 2 se muestra la micrografía de los polvos de Sn-Bi (1:1) molidas durante 8 h observándose partículas de forma irregular y aglomeradas, el mapeo mostró la presencia de Sn, Bi y oxígeno incorporado durante la exposición de los polvos al medio ambiente una vez sacados del reactor y contrario a lo observado para los polvos de Sn y Bi, se observó la presencia de Fe proveniente del desgaste del contenedor de acero, no obstante se descarta la presencia de zirconia proveniente del desgaste de las bolas de zirconia. La aglomeración de partículas se origina debido a que las cristalitas, tienden a agruparse por interacciones de tipo electrostático. Por medio de MEB, se realizó un análisis elemental de dispersión de energía de rayos X (EDS) para identificar cualitativa y semicuantitativamente los elementos presentes los polvos del electrocatalizador Sn-Bi. En la figura 3, se presenta el espectro de EDS, observando la presencia de los picos característicos de Sn y Bi.

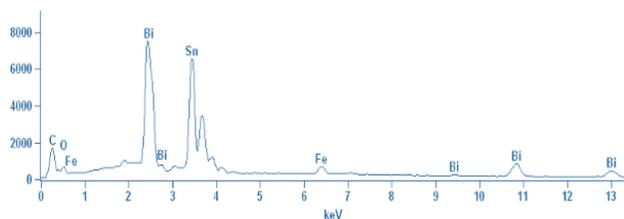


Figura 3. Espectro EDS para mezcla Sn-Bi (1:1).

La cuantificación de los elementos presentes se muestra en la tabla 2. Es evidente que el porcentaje de O es muy bajo, lo que indicaría la oxidación parcial de los polvos de Sn-Bi. El porcentaje en peso de Fe es del orden de 1.21, el cual proviene solo del desgaste del contenedor. No se observó la presencia de zirconia.

Tabla 2. Cuantificación de elementos por EDS mezcla Sn-Bi.

Elemento	% Peso	% Atómico
O K	3.71	25.05
Fe K	1.21	1.80
Sn L	50.36	45.08
Bi M	44.72	28.07
Totales	100.00	100.00

### Evaluación electroquímica

Para la evaluación electroquímica se utilizó un potenciostato/galvanostato (Princeton Applied Research, Modelo 273) conectado a una PC para el control y adquisición de datos mediante el software PowerSuit. Todos los potenciales están referidos al ECS. Las mediciones electroquímicas se realizaron a condiciones de temperatura y presión atmosféricas.

El comportamiento electrocatalítico de los materiales para la RRCO<sub>2</sub> se evaluó mediante la técnica de

voltamperometría cíclica, en tres diferentes soluciones electrolíticas: KHCO<sub>3</sub> 0.1 M, NaHCO<sub>3</sub> 0.1 M y posteriormente adicionando LI, [EMIM][N(CN)<sub>2</sub>] en la solución, una vez hecha la activación descrita anteriormente.

En la figura 4 se presentan los voltamperogramas obtenidos para las tintas electrocatalizadoras de Sn, Bi y Sn-Bi obtenidos por molienda mecánica y soportados en carbón Vulcán.

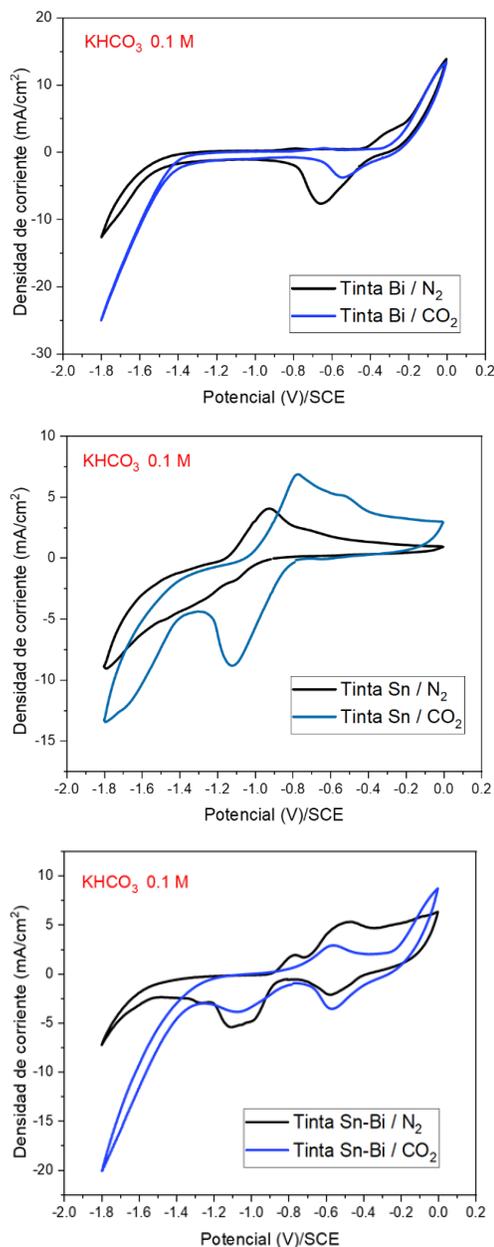
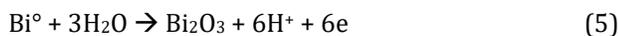
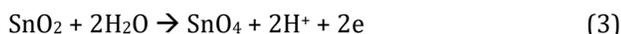


Figura 4. Voltamperogramas para tintas de Sn, Bi y Sn-Bi nanométricos en una solución KHCO<sub>3</sub> 0.1 M con burbujeo de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a una v= 20mV/s.

A potenciales más negativos para cada material se observa un incremento en el corriente asociado a la reacción de evolución de hidrógeno, REH en presencia de N<sub>2</sub>, (reacción 1). En presencia de CO<sub>2</sub> se observa el desplazamiento de los picos anódicos hacia potenciales más positivos, en tanto que el pico catódico se desplaza en dirección negativa. A continuación, se presentan las ecuaciones correspondientes a cada uno de los picos característicos para cada material.



Para cada proceso en presencia de CO<sub>2</sub>, la mayor corriente observada estaría asociada tanto a la REH como a la RRCO<sub>2</sub>, siendo del orden de 13.4 mA/cm<sup>2</sup>, 25.21 mA/cm<sup>2</sup> y 20.07 mA/cm<sup>2</sup> de corriente máxima a -1.8 V para Sn, Bi, y Sn-Bi, incrementos significativos a comparación de electrodos masivos de Sn y Bi con corrientes máximas de 6 mA/cm<sup>2</sup> y 9 mA/cm<sup>2</sup> alcanzadas. Demostrando que los materiales nanométricos presentan una mayor actividad en comparación de los electrodos masivos, debido a que presentan una mayor área superficial activa.

La figura 5 se muestra el desglose de las contribuciones de la RRCO<sub>2</sub> y REH de las tintas electrocatalizadoras a partir de los materiales obtenidos por molienda mecánica. Las columnas negras indican la contribución de la REH y las azules las de ambas reacciones. Se observa que las corrientes en ausencia y presencia de CO<sub>2</sub> para el electrodo de Bi son mayores que para los otros dos electrodos. No obstante, la mezcla Sn-Bi presenta la menor contribución de la REH.

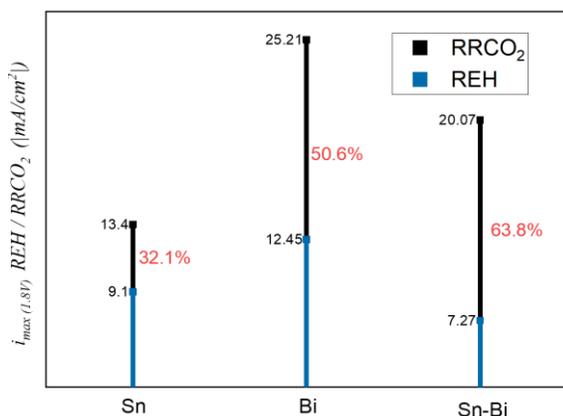


Figura 5. Corriente máxima para RRCO<sub>2</sub> y REH en electrodos de tinta.

El electrolito empleado, juega un papel importante en la eficiencia de la RRCO<sub>2</sub>.

En una solución saturada de CO<sub>2</sub> usualmente se alcanzan corrientes de alrededor de 20 mA/cm<sup>2</sup>. A esta densidad de corriente, la reacción está controlada por la difusión del CO<sub>2</sub> a los sitios activos, pero su difusión no es suficiente debido a su baja solubilidad, por lo que en consecuencia será REH la reacción más favorecida.

Con base a los resultados favorables en KHCO<sub>3</sub> 0.1 M se realizó la optimización del medio a través de la adición del LI [EMIM]<sup>+</sup>[N(CN)]<sup>-</sup> (1-etil-3-metil-imidazolio-dicianamida). Se realizó el estudio voltamperométrico del LI puro, sin embargo, debido a la ausencia de protones para llevar a cabo la RRCO<sub>2</sub> los resultados no fueron favorables.

En la figura 6 se muestran los voltamperogramas del Sn-Bi en KHCO<sub>3</sub> 0.1 M saturado con CO<sub>2</sub> en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de LI de entre 10 y 240 microlitros.

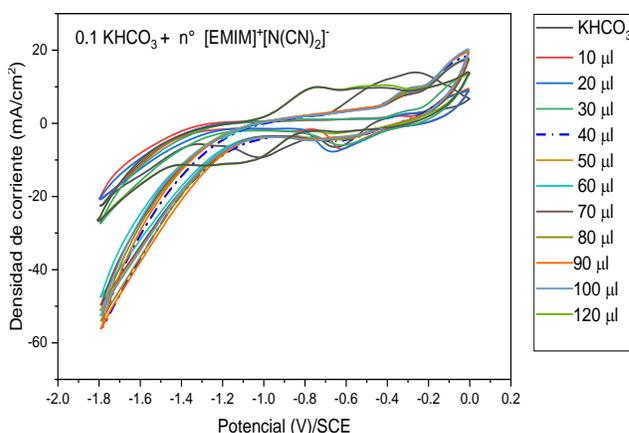
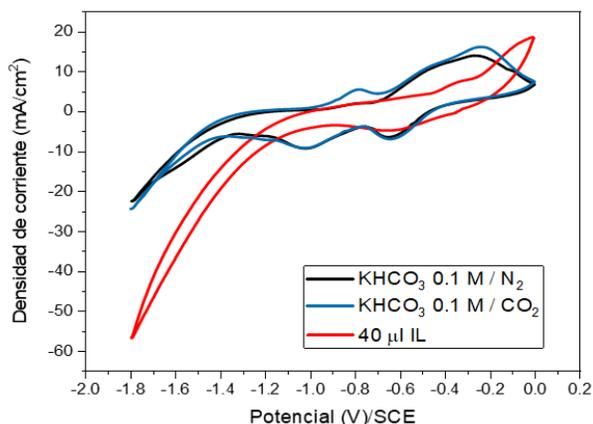


Figura 6. Voltamperogramas para tinta de Sn-Bi nanométrico en una solución KHCO<sub>3</sub> 0.1 M + LI con burbujeo de CO<sub>2</sub> a una v= 20mV/s.

En la figura 7 se muestran los voltamperogramas de la tinta Sn-Bi en KHCO<sub>3</sub> 0.1 M en presencia y ausencia de CO<sub>2</sub> y en presencia del 40 µl del LI, concentración a la cual presenta mayor actividad catalítica.

En la figura se observa el efecto positivo que brinda la presencia del líquido iónico en la corriente generada a -1.8 V. Se observa también que el inicio de ambas reacciones ocurre a un potencial más positivo, es decir a un menor sobrepotencial. Por tanto, se determina que existe una reducción de la energía requerida para la formación del intermediario CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>.



**Figura 7.** Voltamperogramas para tinta de Sn-Bi nanométrico en una solución  $\text{KHCO}_3$  0.1 M en comparación con  $\text{KHCO}_3$  0.1 M + 40  $\mu\text{L}$  IL con burbujeo de  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  a una  $v=20\text{mV/s}$ .

### Identificación de especies formadas durante la $\text{RRCO}_2$

La técnica de voltamperometría cíclica no permite establecer los productos de reducción formados durante la  $\text{RRCO}_2$ , ya que como se indicó en los anteriormente se puede formar monóxido de carbono, ácido fórmico, metano, metanol, formiatos etc. Sin embargo, esta técnica acoplada a la técnica de Espectroscopia electroquímica por diferencia de masas, DEMS (por sus siglas en inglés) si permite la identificación semicuantitativa de especies formadas.

Para identificar los productos de reducción se realizó el mismo estudio voltamperométrico pero acoplado al DEMS y a una velocidad de barrido de potencial de 1, 2 y 4  $\text{mV/s}$ , en condiciones de alto vacío. Se monitoreo simultáneamente la corriente generada y la identificación de los productos formados.

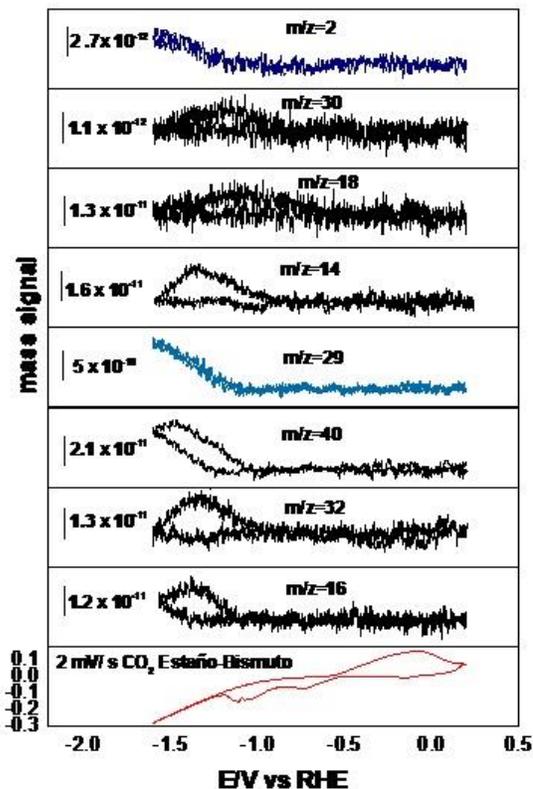
Debido a que este equipo monitorea los productos respecto a una diferencia de masas, primero se plantearon los productos posibles formados en la  $\text{RRCO}_2$ . En la tabla 3 se muestran dichos productos y sus respectivas masas molares.

**Tabla 3.** Productos generados por la  $\text{RRCO}_2$ .

Producto de $\text{RRCO}_2$	Nomenclatura	Masa molar (g/mol)
Ácido fórmico	$\text{HCOOH}$	46.03
Formaldehido	$\text{HCHO}$	30.03
Monóxido de carbono	$\text{CO}$	28.01
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	32.04
Metano	$\text{CH}_4$	16.04
Hidrógeno	$\text{H}_2$	2.01

Para el análisis de las señales obtenidas por DEMS, hay que considerar que cuando se analizan los productos de reducción, la señal tendrá pendiente negativa en tanto que si los productos son de oxidación la señal tendrá una pendiente positiva. Cuando la pendiente es cero indica que no hay procesos de reducción ni de oxidación. Bajo esta consideración se presenta la respuesta para el bi-metálico Sn-Bi, electrocatalizador con mejor rendimiento, donde se observa en la Figura 8 la presencia de pendientes negativas correspondientes a diferentes procesos de reducción del  $\text{CO}_2$ .

El bi-metálico, presenta una menor señal para la formación de  $\text{H}_2$  en comparación con los electrodos de Sn y Bi, lo cual se reflejó anteriormente en los voltamperogramas de la figura 4. Aunado a ello se puede observar la producción de ácido fórmico y formaldehido incrementa, aunado a la presencia de otros productos como metano y metanol, los cuales no son producidos ni por Sn, ni por Bi de manera individual. La figura 8 muestra el voltamperograma in situ para tinta de Sn-Bi nanométrico en una solución  $\text{KHCO}_3$  0.1 + 40  $\mu\text{L}$  LI con burbujeo de  $\text{CO}_2$  acoplado a DEMS y productos formados por  $\text{RRCO}_2$ .



**Figura 8.** Voltamperograma in situ para tinta de Sn-Bi nanométrico en una solución  $\text{KHCO}_3$  0.1 + 40  $\mu\text{L}$  LI con burbujeo de  $\text{CO}_2$  acoplado a DEMS y productos formados por  $\text{RRCO}_2$ .

## Conclusiones

El tipo de electrodo juega un papel importante en la actividad electrocatalítica de los materiales. Para la RRCO<sub>2</sub> el mejor tipo de electrodo fue el de tinta soportado en carbón vulcán.

En el desempeño de los electrocatalizadores Sn-Bi se observa un efecto sinérgico que le brinda una mayor eficiencia para la RRCO<sub>2</sub>.

La composición del medio electrolítico juega un papel importante en la RRCO<sub>2</sub>. En presencia del KHCO<sub>3</sub> el sobrepotencial para RRCO<sub>2</sub> es menor que en presencia del NaHCO<sub>3</sub>.

La presencia de LI en la solución de KHCO<sub>3</sub> incrementa la corriente de la RRCO<sub>2</sub> y de HER, requiriéndose un menor sobrepotencial e incrementando la eficiencia de la RRCO<sub>2</sub> pasando de 63.78% a 88.85%.

La técnica de DEMS es una herramienta con gran potencial para el estudio de la RRCO<sub>2</sub> debido a que permite la identificación de la amplia gama de productos formados.

## Referencias

Abdullah H., Khan HMMR, Ong R., Yaakob RZ (2017). Modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction: an overview. *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, 22, 15-32.

Alper E., Orhan Y. (2016). CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 3 109-126.

Bumroongsakulsawat, P., Kelsall, GH., (2014). Effect of solution pH on CO: formate formation rates during electrochemical reduction of aqueous CO<sub>2</sub> at Sn cathodes. *Electrochim. Acta*, 141, 216-225.

Del Castillo A., Álvarez-Guerra M., Solla-Gullón J., Sáez A., Montiel V., Irabien A. (2015). Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. *Appl. Energy* 157, 165-173.

Kumar M, Llorente B, Froehlich J, Dang T., Sathrum, A., Kubiak PCP. (2012). Hotochemical and photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *Annual review of Physical Chemistry*, 63, 541-569.

Li K., An X., Park K.H., Khraisheh M., Tang J., Critical A. (2014). review of CO<sub>2</sub> photoconversion: *Catalysts and reactors. Catalysis Today*, 224 (2014) 3-12.

Lu Q., Jiao F. (2016). Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy*, 29, 439-456.

Lu Q., Rosen J., Zhou Y., Hutchings YGS., Kimmel, C., Chen, JG., Jiao A. (2014). A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nature Comm.* 5,32-42.

Qiao J., Liu Y., Zhang J. (2016). Electrochemical reduction of carbon dioxide: fundamentals and technologies. CRC Press.

Rui L. Ting T., Yeo BS. (2018). Recent advances in understanding mechanisms for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Current Opinion in Electrochemistry*, 8, 126-134.

Schouten KJP., Kwon Y., Van der Ham CJM., Qin MZ. Koper TM. (2011). A new mechanism for the selectivity to C1 and C2 species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes. *Chem. Sci.*, 2, 1902-1909.

Vickers JW., Alfonso D., Kauffman DR. (2017). Electrochemical carbon dioxide reduction at nanostructured gold, copper, and alloy materials. *Energy Technology*, 5, 775-795.

Yang QDW., Li, Y., Shen FX., Wang Q., Li L., Song N., Shi N. (2016). Electrochemical impedance studies of CO<sub>2</sub> reduction in ionic liquid/organic solvent electrolyte on Au electrode. *Electrochim. Acta*, 189, 32-37.

Zhang X., Zhao Y., Hu S., Gliege YME., Liu E. Liu R., Ha S. (2017). Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid in ionic liquid [EmIm][N(CN)<sub>2</sub>]/water system. *Electrochim. Acta*, 247, 281-287, 2017.