

Electrocatalizadores de Sn, Bi, y Sn-Bi obtenidos por molienda mecánica para la reducción electroquímica del dióxido de carbono

Tirado López Cindy Xanath¹, Manzo Robledo Arturo², Romero Hernández Adrián¹,
Sánchez Alvarado Ricardo Gerardo², Arce Estrada Elsa Miriam¹, Ezeta Mejía Araceli^{1*}

¹Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM, CDMX, México, 07738.

²Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Laboratorio de Electroquímica. Edif. Z5, 3er piso. CDMX, 07738.

*Autor para correspondencia: araceliezeta@gmail.com

Recibido:

20/julio/2021

Aceptado:

27/septiembre/2021

Palabras clave:

Electrocatalisis,
dióxido de carbono,
conversión electroquímica

Keywords:

Electrocatalysts,
carbon dioxide,
electrochemical conversion

RESUMEN

La demanda de combustibles fósiles ha ocasionado una constante disminución de los recursos energéticos, aunado al incremento en la emisión de gases de efecto invernadero, siendo el CO₂, el principal responsable del calentamiento global. La reducción electroquímica de CO₂, RRCO₂, resulta atractiva ya que es factible la conversión a productos de valor agregado. En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de Sn, Bi y Sn-Bi, mediante molienda mecánica y reactiva. Se analizó el efecto de la morfología y tamaño de partícula, obtenidos por MEB y DRX. Se evaluó el comportamiento electrocatalítico en la RRCO₂ en solución acuosa KHCO₃ 0.1 M y los productos obtenidos se caracterizaron por DEMS. Los resultados mostraron una favorable sinergia para Sn-Bi ya que presentó una buena actividad electrocatalítica para RRCO₂ ($i_0 = -21 \text{ mA/cm}^2$), una mayor estabilidad debido a la disminución de HER y una buena selectividad hacia formaldehído y formiatos.

ABSTRACT

The great fossil fuels demand has caused a constant decrease in energy resources, coupled with the increase in the emission of greenhouse gases, being carbon dioxide, CO₂, the main cause of global warming. Electrochemical CO₂ reduction, RRCO₂, it is particularly attractive because conversion to value-added products is feasible. In the present work, Sn, Bi, and Sn-Bi nanoparticles were synthesized by mechanical and reactive grinding. The effect of particle size and morphology obtained by SEM and XRD was analyzed. The electrocatalytic behavior was evaluated in RRCO₂ in 0.1 M KHCO₃ aqueous solution. The products obtained were characterized by DEMS. The results showed a favorable synergy for Sn-Bi, resulting in a good electrocatalytic activity in RRCO₂ ($i_0 = -21 \text{ mA/cm}^2$), greater stability due to the decrease in HER and a good selectivity towards formaldehyde and formiates.

Introducción

El agotamiento de los recursos energéticos ocasionado por la gran demanda de combustibles fósiles ha tenido un importante impacto ambiental asociado a la emisión de gases de efecto invernadero, siendo el dióxido de carbono, CO₂, el principal gas emitido.

Aun cuando en la actualidad se continúan investigando e implementando diversas fuentes de energía renovables, como la solar, eólica etc., para reemplazar los recursos provenientes del petróleo, la utilización de este tipo de energía a gran escala es un desafío debido a su intermitencia con el tiempo y porque a menudo, no coincide con la demanda energética, lo que plantea graves problemas para la red eléctrica. Una posible solución para este problema es un mecanismo de almacenamiento temporal de energía excedente que puede ser liberada cuando sea necesario.

Por ello una propuesta particularmente atractiva es la obtención de biocombustibles y productos de valor agregado a partir de una fuente abundante como CO₂. Existen diferentes alternativas para efectuar la conversión artificial de CO₂ mediante métodos termoquímicos, biológicos, químicos, electroquímicos o fotocatalíticos (Kimfung Li et al, 2014).

La reducción electroquímica de CO₂, RRCO₂, resulta atractiva ya que es factible obtener diversos productos de valor agregado, tales como el ácido fórmico, metano, metanol, etanol etc. Los productos obtenidos a partir de RRCO₂, tienen aplicaciones industriales o bien como combustible para celdas de combustible (Erdogan Alper y Ozge Yuksel Orhan, 2017).

Sin embargo, el CO₂ es una molécula completamente oxidada y termodinámicamente estable, por lo cual su reducción vía electroquímica, impone varios desafíos técnicos importantes como son: cinética de reacción lenta, altos sobrepotenciales, desactivación de los electrodos por adsorción de productos intermedios de reacción no deseados como el monóxido de carbono (CO) y la saturación de especies como el hidrógeno (H) y el mismo CO que reducen la selectividad hacia otros productos, además de que la reacción de evolución de hidrogeno, REH, es directamente competitiva a la RRCO₂ (Qi Lu y Feng Jiao, 2016).

La RRCO₂ termodinámicamente esta favorecida para formar moléculas estables a través de acoplar etapas de transferencia de protones y multielectrones. Las semirreacciones electroquímicas termodinámicas de la reducción de CO₂ y sus potenciales de electrodo estándar asociados se enumeran en la tabla 1 (Qiao et al., 2014).

Tabla 1. Semi reacciones de RRCO₂.

Reacción	E° vs ENH
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0.41
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow HCOOH$	-0.61
$CO_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow HCOO^- + OH^-$	-1.078
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow CO + H_2O$	-0.53
$CO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow C + 2H_2O$	-0.210
$CO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow CH_2O + H_2O$	-0.48
$CO_2 + 3H_2O + 4e \rightarrow CH_2O + 4OH^-$	-0.898
$CO_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.38
$CO_2 + 5H_2O + 6e \rightarrow CH_3OH + 6OH^-$	-0.812
$CO_2 + 8H^+ + 8e \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0.24
$CO_2 + 6H_2O + 8e \rightarrow CH_4 + 8OH^-$	-0.659

La RRCO₂ vía electroquímica se lleva a cabo en la interfase electrocatalizador/electrolito y se produce a través de diferentes etapas: inicialmente se produce la activación de la molécula de CO₂ adsorbida a CO₂^{*}, seguida del rompimiento de los enlaces C=O y la formación de enlaces C-H mediante la interacción entre el electrón / protón y el CO₂^{*} para formar diferentes productos. Finalmente, los productos generados son desorbidos de la superficie del electrocatalizador (Qi Lu et al., 2014).

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 con el producto reducido formado a partir del CO₂. Por ejemplo, metales selectivos a CO, son Au, Ag y Zn; metales selectivos a formiato son Sn, In y Pb y Bi y metales selectivos a hidrógeno, Fe, Ni, y Pt (Lu et al., 2016; Kumar et al., 2012; Rui et al., 2018).

Metales como Pb, In, Sn y Bi han sido estudiados como electrocatalizadores para la RRCO₂ con una buena eficiencia dependiendo de su estructura, morfología y composición (Bumroongsakulsawat et al., 2014; Del Castillo et al, 2015), además de su bajo costo y relativa baja toxicidad. Particularmente, Sn y Bi han demostrado ser catalizadores con una alta selectividad, ya que producen ácido fórmico y sales de formiato.

En general, el proceso de RRCO₂ se verá fuertemente afectado por las condiciones experimentales, tales como: tipo de solución electrolítica, potencial del electrodo, pH, concentración de CO₂, presión, temperatura y principalmente los catalizadores y / o electrodos.

Por tanto, es de gran importancia tener un diseño adecuado de los electrocatalizadores para superar los obstáculos que se presentan en la RRCO_2 , por lo que se ha optado por el uso de nanomateriales, los cuales proporcionan mayor número de sitios activos en la superficie a diferencia de los materiales masivos, además contienen sitios de borde y una baja coordinación lo cual permite un mejor comportamiento electrocatalítico (Suryawanshi et al., 2018).

Aunado a las características del electrodo, los electrolitos juegan también un papel importante, siendo los líquidos iónicos, LI, 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). Así mismo, la solubilidad del CO_2 en los LI es muy alta y en su presencia, se reduce la energía de formación de la especie intermediaria CO_2^* suprimiendo o reduciendo la REH, lo cual implica una mejora en la eficiencia farádica.

Bajo estas consideraciones, en el presente trabajo se estudió la eficiencia en la reacción de reducción del CO_2 con 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 se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido, MEB y Difracción de Rayos X, DRX. La evaluación electroquímica de la RRCO_2 , se realizó a partir de las tintas electrocatalizadoras de Sn, Bi y Sn-Bi, empleando una solución de KHCO_3 0.1 M como electrolito, empleando las técnicas de Voltamperometría Cíclica, VC y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS. Para establecer el tipo de productos formados, se empleó la técnica Espectroscopia Electroquímica por Diferencia de Masas, DEMS.

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, 120 mesh) y Bi (99 % de pureza, Laitz, 100 μm) 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 balines de acero grado herramienta en una proporción de 70% de bolas de 3/8" y 30% de bolas de 3/16". Para la molienda reactiva, la relación de polvos para Sn-Bi, fue de 1:1 y la relación balines/polvos fue de 3:1. como medio de molienda, se utilizaron bolas de zirconia con el

mismo porcentaje y tamaños que en la molienda mecánica de los polvos puros. Se utilizó alcohol isopropílico como agente de control de procesos (PCA) para ambos tipos de molienda. El contenedor se llenó y sello dentro de una bolsa de guantes, Atmosbag de Aldrich para mantener una atmosfera inerte de N_2 , una vez sellados se procedió a realizar la molienda aproximadamente a 1080 rpm durante 8 y 12 horas.

Caracterización estructural y morfológica

Difracción de Rayos X (DRX)

Por DRX, se identificaron las fases cristalinas formadas y el tamaño de cristalita obtenido para los polvos metálicos. Se empleó 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° min^{-1} .

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para determinar la morfología y 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. Los espectros se obtuvieron utilizando un voltaje de aceleración de 25 kV.

Evaluación Electroquímica

(a) Preparación de electrodos de trabajo

Como electrodos de trabajo, se emplearon cilindros de carbón vítreo ($A = 0.0706 \text{ cm}^2$) acabado espejo, embebido previamente en un cilindro de teflón, sobre el cual se depositaron microemulsiones tipo tinta de los electrocatalizadores sintetizados. Para la preparación de las tintas se mezclaron en un microtubo de reacción: carbón Vulcan (XC 72R) como conductor eléctrico y soporte; nanopartículas metálicas de Sn, Bi y Sn-Bi; Nafion como aglutinante y acetona como disolvente. La tinta se sometió a ultrasonido por 20 minutos hasta formar una suspensión homogénea la cual se depositó sobre el carbón vítreo formando una película delgada y homogénea.

(b) Montaje electroquímico

Los experimentos se realizaron en una celda de vidrio convencional de 50 ml, provista de tres electrodos, el electrodo de trabajo con la tinta del electrocatalizador, un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) inmerso dentro de un capilar de Luggin y una barra de grafito como electrodo auxiliar, tal como se muestra en la figura 1. Se utilizó una solución de KHCO_3 0.1 M como electrolito y una posterior adición del líquido iónico

[Emim][N(CN)₂]. Las mediciones electroquímicas se realizaron a condiciones de temperatura y presión atmosféricas en un Potenciostato/Galvanostato Versastat 404 conectado a una PC para el control y adquisición de datos.

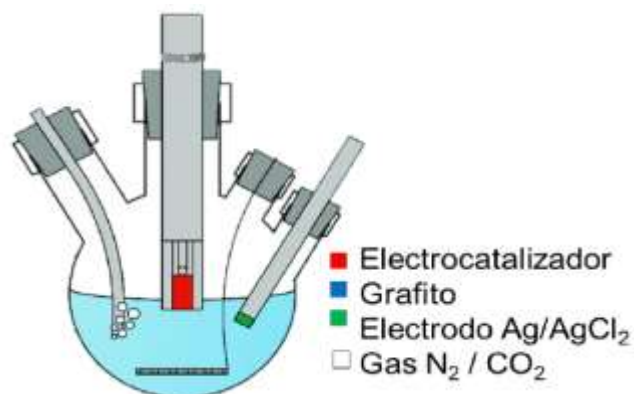


Figura 1. Montaje experimental para RRCO₂.

(c) Caracterización de los productos formados durante la RRCO₂

Para la caracterización de productos formados, se empleó la técnica de espectroscopia electroquímica por diferencia de masas, DEMS, provista de una microcelda de 5 ml en la cual se hizo un montaje experimental como el descrito anteriormente a escala. Se realizará una VC para identificar los productos de la RRCO₂ in-situ.

Resultados y discusión

Caracterización estructural y morfológica

A partir del análisis por MEB, se determinó la morfología de los polvos de Sn y Bi obtenidos a diferentes tiempos de molienda, así como la distribución cualitativa de los elementos presentes y por EDS se realizó un análisis composicional de los mismos.

En la figura 2 se presentan las micrográficas obtenidas para los polvos de Sn molidos a 8 y 12 h. A 8 h, se observan partículas de forma ovalada con un tamaño promedio de 36 μm, sin embargo, con el incremento en el tiempo de molienda, el Sn tiende a aglomerarse, formando partículas de forma laminar y con morfología irregular, con un incremento en el tamaño de partícula (92 μm).

Mediante los mapeos obtenidos por EDS, se observa la distribución homogénea del Sn, además de la presencia de oxígeno, debido a su exposición al medio ambiente.

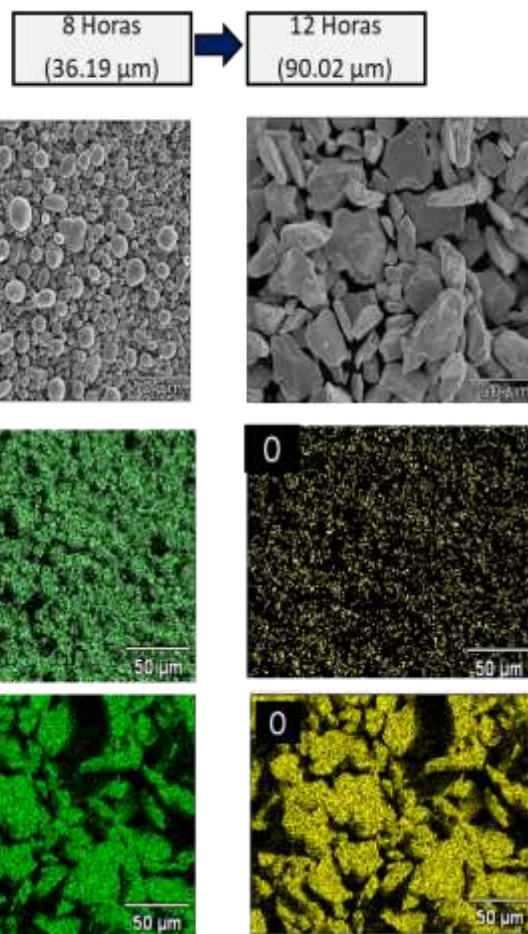


Figura 2. Micrográficas y análisis composicional por EDS para Sn (8 y 12 h).

En la figura 3 se presentan las micrográficas de los polvos de Bi a 8 y 12 h. A 8 h de molienda, se observa una distribución no uniforme de las partículas con un tamaño promedio de 40 μm, además de que no poseen una morfología característica. Al incrementar el tiempo de molienda a 12 h, se observa la aglomeración de las partículas con una reducción en el tamaño de partícula de 19 μm en promedio.

En la molienda mecánica de los polvos puros de Sn y Bi, se observó una limitada reducción de tamaños. Así mismo, al aumentar el tiempo de molienda, el Sn tiende a recubrir los balines de acero debido a su carácter dúctil y maleable, adquiriendo los polvos un carácter magnético.

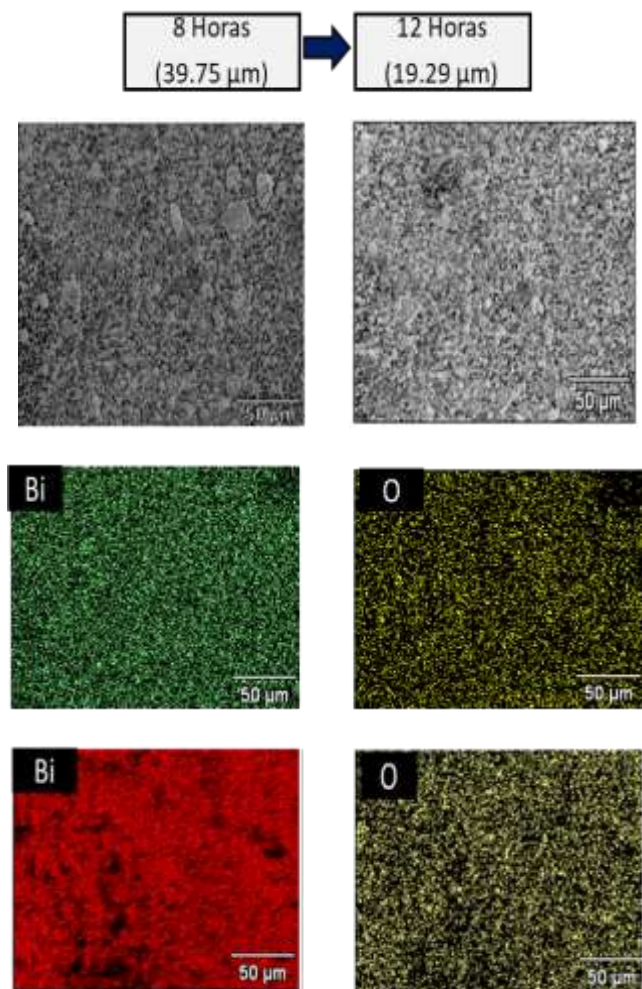


Figura 3. Micrografías y análisis composicional por EDS para Bi (8 y 12 h).

En la figura 4 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 formado durante la exposición de los polvos al medio ambiente una vez sacados del reactor y la presencia de Fe proveniente del desgaste del contenedor de acero.

La aglomeración de partículas se debe a que las cristalitas tienden a agruparse por interacciones de tipo electrostático. No se realizó la reducción de Sn-Bi (1:1) a mayores tiempos de molienda para evitar una mayor contaminación por Fe.

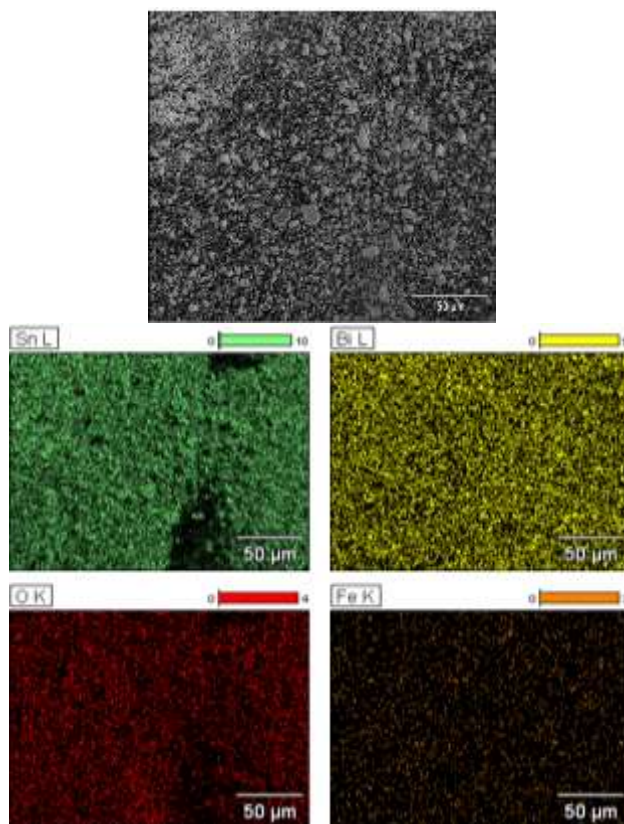


Figura 4. Micrografías y análisis composicional por EDS para Sn-Bi (8 h).

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. En la figura 5, se presenta el espectro de EDS, observando la presencia de los picos característicos de Sn y Bi.

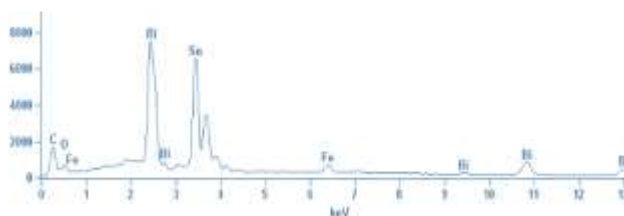


Figura 5. Espectro EDS para mezcla Sn-Bi (1:1).

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.

Tabla 2. Cuantificación de elementos por EDS para los polvos de Sn-Bi (1:1).

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

Debido a la aglomeración y/o incremento en el tamaño de partícula de los polvos obtenidos por reducción mecánica con balines de acero, se realizó una estimación del promedio del tamaño de partícula a través del programa Image J donde a partir de la escala dada por las micrografías obtenidas mediante MEB es posible realizar mediciones aproximadas de las partículas y posteriormente calcular su área. A continuación, se presenta la tabla 3 con las áreas obtenidas para polvos de Sn y Bi a 8 h y 12 h respectivamente.

Tabla 3. Determinación de tamaño de partícula por escalas para Sn y Bi (8 y 12 h respectivamente).

Área (µm)	Sn 8 h	Sn 12 h	Bi 8 h	Bi 12 h
1	34.713	81.468	33.422	17.117
2	41.629	84.149	43.186	20.025
3	38.013	72.56	39.925	15.232
4	36.878	90.609	33.242	18.439
5	33.422	84.723	53.254	21.587
6	32.558	100.125	44.418	14.036
7	33.971	117.38	36.715	19.416
8	34.713	76.158	47.518	21.024
9	39.205	101.98	34.655	24.021
10	36.878	91.049	31.241	22.023
Promedio	36.19	90.02	39.75	19.29

La molienda reactiva de Sn-Bi con balines de zirconia originó una disminución del tamaño de partícula, el cual se obtuvo a partir de la normalización del difractograma para Sn-Bi con la función Gaussiana y mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 1). A partir de este cálculo, se determinó que el promedio del tamaño de partícula es de 52.6 nm.

$$Dp = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{(ecuación 1)}$$

La figura 6 muestra los difractogramas obtenidos para los polvos de Sn, Bi (8 y 12 h) y Sn-Bi (8 h).

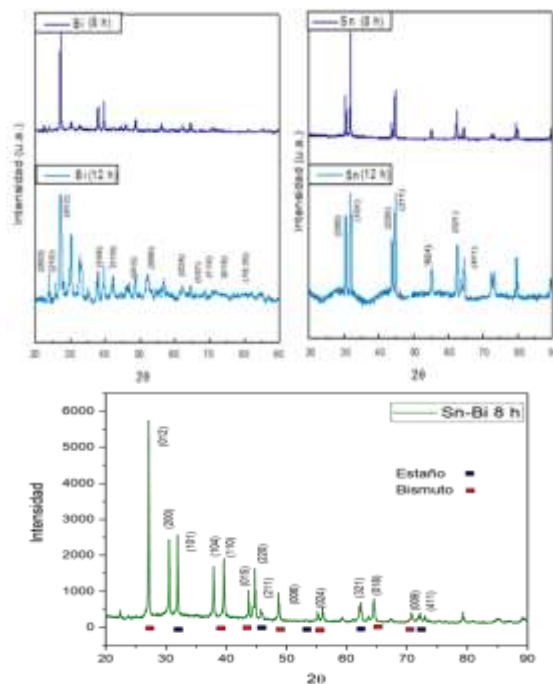


Figura 6. Espectros DRX para polvos metálicos obtenidos por molienda mecánica y reactiva.

Para Sn y Bi se presentan las posiciones de cada señal y el plano al que corresponden. En el bimetálico Sn-Bi, se observa que están presentes los picos del Sn y Bi, existiendo un desplazamiento hacia la derecha de la posición original debido 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: SnO, SnO₂ y Bi₂O₃, Bi₂O₃.

Evaluación electroquímica

Para la evaluación electroquímica se utilizó un potenciostato/galvanostato conectado a una PC para el control y adquisición de datos mediante el software Versastat. Todos los potenciales están referidos al ECS. Las mediciones electroquímicas se realizaron a condiciones de temperatura y presión atmosférica.

En la figura 7 se presentan los voltamperogramas para las tintas Sn y Bi molidos a 8 y 12 h en una solución de KHCO₃ 0.1 M en ausencia y presencia de CO₂, después de 15 ciclos de barrido de potencial. El CO₂ se burbujeó en la solución durante 20 min.

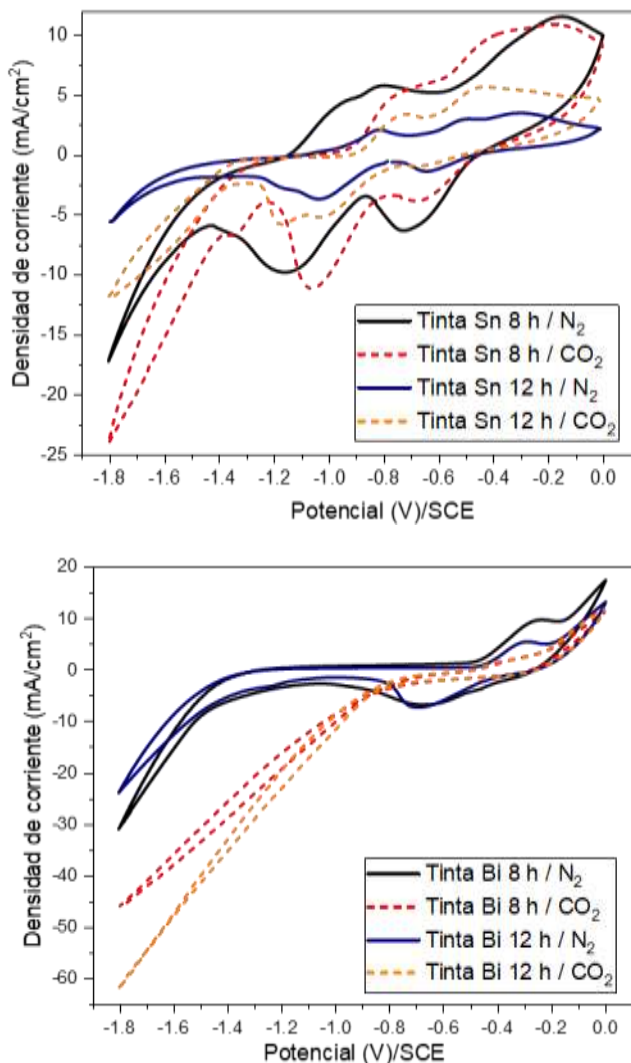


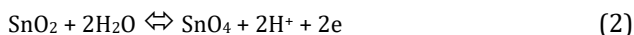
Figura 7. Voltamperogramas para electrodos de tinta de Sn y Bi (8 y 12 h) en una solución KHCO₃ 0.1 M con burbujeo de N₂ y CO₂, a una v= 20 mV/s.

Las curvas voltamperométricas del Sn en ausencia de CO₂ muestra los picos de óxido-reducción característicos del Sn. El pico anódico en -0.8 V/ESC corresponde a la formación del SnO (reacción 1) y el pico observado en -0.4 V/ECS corresponde a la formación SnO₂ (reacción 2).

Se observa una disminución de la densidad de corriente de Sn 12 h debido al incremento en el tamaño de partícula y, por tanto, una disminución de centros activos y del área electroactiva en comparación con Sn 8 h. Durante el barrido catódico se observa un pico en -1 V/ECS seguido de un pseudo pico en donde se llevan a cabo los procesos de reducción de los óxidos formados durante el barrido anódico.

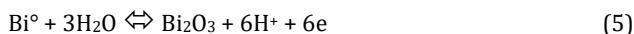
A potenciales más negativos a -1.4 V/ECS se observa un incremento en el corriente asociado a la reacción de evolución de hidrógeno, REH, (reacción 3).

En presencia de CO₂ se observa el desplazamiento de los picos anódicos hacia potenciales más positivos, en tanto que el pico catódico se desplaza en dirección negativa. A partir de un potencial igual a -1.4 V / ECS se observa un incremento en la corriente que es debido al proceso a la RRCO₂ y a la REH que ocurren simultáneamente.



Los voltamperogramas para Bi (8 y 12 h) se observan los picos anódicos que se presentan en -0.2 V/ECS y corresponden a las reacciones de oxidación del Bi (BiO, Bi₂O₃) reacciones 4 y 5.

En el barrido catódico, el pico observado en -0.53 V/ECS corresponde a las reacciones de reducción de los óxidos formados en el barrido anódico. A partir de -1.4 V se observa el incremento en la densidad de corriente asociado a la REH y cuando está presente el CO₂, la mayor corriente observada estaría asociada tanto a la REH como a la RRCO₂.



Existe un aumento en la densidad de corriente entre los polvos de Bi a 8 h y los de 12 h, asociado al incremento del área electroactiva dado por un tamaño de partícula menor como se demostró anteriormente.

En la figura 8 se presenta la voltamperometría de Sn-Bi (8 h), donde se observan picos característicos de ambos, así mismo en la zona catódica se observa un incremento en la densidad de corriente debido al proceso a la RRCO₂ y a la REH que ocurren simultáneamente. Aunado al voltamperograma se muestra el desglose de las contribuciones de la RRCO₂ y REH de las tintas electrocatalizadoras a partir de los materiales obtenidos por molienda mecánica a 8 h. 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 CO₂ 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.

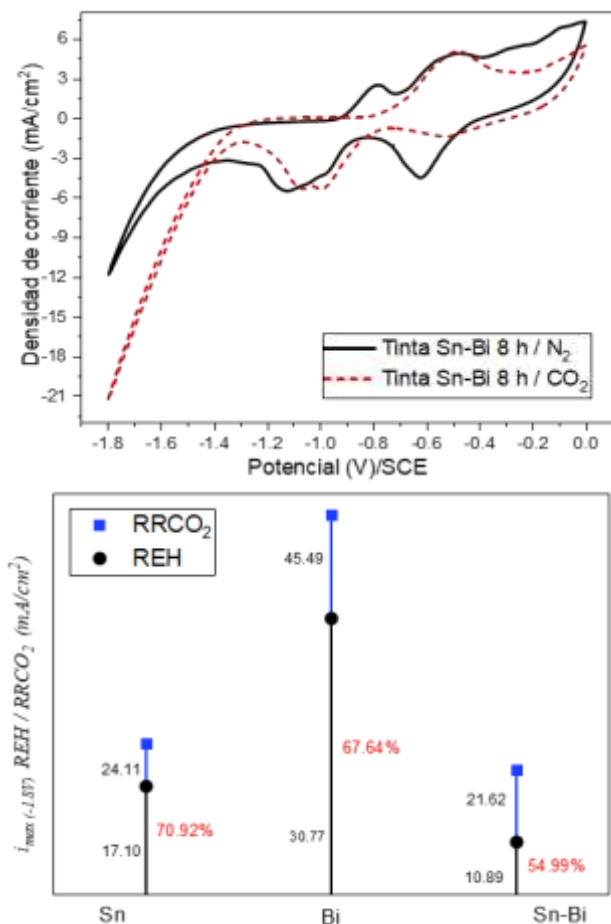


Figura 8. Voltamperogramas para electrodos de tinta de Sn-Bi (8 h) en una solución KHCO₃ 0.1 M con burbujeo de N₂ y CO₂, a una v= 20 mV/s y corriente máxima para RRCO₂ y REH.

Al término de la medición de voltamperometría cíclica, el electrodo de trabajo se dejó a circuito abierto durante 10 minutos. Posteriormente, se utilizó la técnica EIS en un intervalo de frecuencias de 200 kHz a 10 mHz, a 7 puntos por década y 10 mV de perturbación.

La figura 9 muestra los diagramas de Nyquist correspondientes a Sn, Bi y Sn-Bi (8 h) en presencia y ausencia de CO₂, resultando en comportamientos similares, una contribución de fenómeno capacitivo y una difusión.

En presencia de N₂ se da el proceso de reducción de los H⁺ al no haber otra especie electroactiva a reducir, para Sn, Bi y Sn-Bi se observa un proceso de difusión semi infinita del seno de la solución al electrodo.

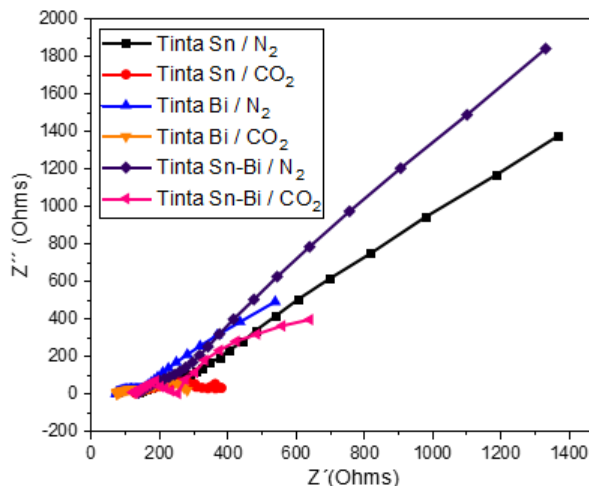


Figura 9. Diagrama de Nyquist para electrodos de tinta de Sn, Bi y Sn-Bi (8 h) en una solución KHCO₃ 0.1 M con burbujeo de N₂ y CO₂.

En presencia de CO₂ se favorece el proceso de RRCO₂ por tanto los valores de impedancia disminuyen, entre menor es el valor de impedancia más rápido se llevan a cabo los procesos de electro reducción y se requiere un menor sobrepotencial para llevarse a cabo como se observó anteriormente en las voltamperometrias cíclicas.

En la tabla 4 se muestran las resistencias obtenidas para Sn y Bi a partir de los diagramas de Nyquist. La contribución y variación de R_s atribuye a la disociación de CO₂ en el electrolito.

Tabla 4. Medición de resistencias para Sn y Bi (8 y 12 h respectivamente).

Elemento	R _s	R _{tc}
Sn / N ₂	138.3	159.02
Sn / CO ₂	130.54	371.69
Bi / N ₂	78.60	163.03
Bi / CO ₂	73.90	297.87
Sn-Bi / N ₂	141.69	341.66
Sn-Bi / CO ₂	126.49	254.43

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 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 RRCO₂.

La tabla 5 muestra los productos y sus respectivas masas molares.

Tabla 5. Productos formados por la RRCO₂.

Producto de RRCO ₂	Nomenclatura	Masa molar (g/mol)
Ácido fórmico	HCOOH	46.03
Formaldehído	HCHO	30.03
Monóxido de carbono	CO	28.01
Metanol	CH ₃ OH	32.04
Metano	CH ₄	16.04
Hidrógeno	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 10 la presencia de pendientes negativas correspondientes a diferentes procesos de reducción del CO₂.

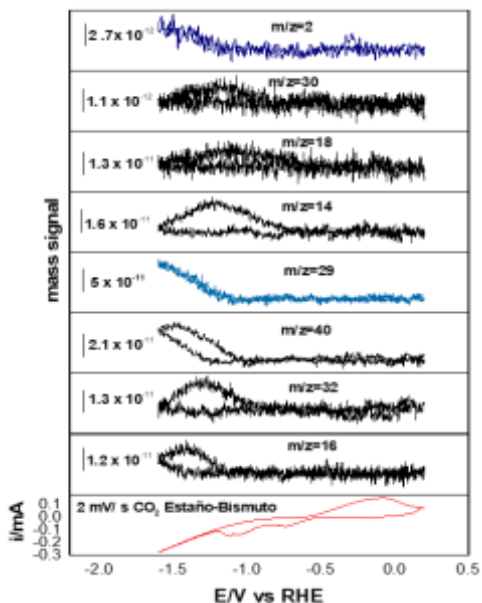


Figura 10. Señales obtenidas por DEMS para electrodo de tinta Sn-Bi (8 h) en una solución KHCO₃ 0.1 M con burbujeo de N₂ y CO₂.

El bi-metálico, presenta una menor señal para la formación de H₂ en comparación con los electrodos de Sn y Bi. Aunado a ello, se puede observar que la producción de ácido fórmico y formaldehído 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.

Conclusiones

La molienda mecánica y reactiva permite reducir el tamaño de partícula bajo ciertas condiciones como tiempo, balines y tipo de material.

En el desempeño de los Electrocatalizadores para Sn-Bi se observa un efecto sinérgico que le brinda una mayor actividad electrocatalítica en RRCO₂.

La sinergia del electrocatalizador Sn-Bi muestra una mayor estabilidad, debido a la disminución de HER.

La técnica de DEMS es una herramienta con gran potencial para el estudio de la RRCO₂ debido a que permite la identificación de la amplia gama de productos formados.

Sn, Bi, Sn-Bi han mostrado ser materiales selectivos hacia formaldehído y formatos.

Referencias

- Li K., An X., Park K. H., Khraisheh M., Tang J. (2014). A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*, 224, 3-12.
- Alper E., Orhan O. Y. (2017). CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 3(1), 109-126.
- Lu Q., Jiao F. (2016). Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy*, 29, 439-456.
- Qiao J., Liu Y., Hong F., Zhang J. (2014). A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chemical Society Reviews*, 43(2), 631-675.
- Lu Q., Rosen J., Zhou Y., Hutchings G. S., Kimmel Y. C., Chen J. G., Jiao F. (2014). A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nature communications*, 5(1), 1-6.
- Ting L. R. L., Yeo B. S. (2018). Recent advances in understanding mechanisms for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Current Opinion in Electrochemistry*, 8, 126-134.
- Kumar B., Llorente M., Froehlich J., Dang T., Sathrum A., Kubiak C. P. (2012). Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. *Annual review of physical chemistry*, 63, 541-569.

Bumroongsakulsawat P., Kelsall G. H. (2014). Effect of solution pH on CO: formate formation rates during electrochemical reduction of aqueous CO₂ at Sn cathodes. *Electrochimica Acta*, 141, 216-225.

Del Castillo A., Alvarez-Guerra M., Solla-Gullón J., Sáez A., Montiel, V., & Irabien, A. (2015). Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. *Applied Energy*, 157, 165-173.

Suryawanshi P. L., Polagani R. K., Sonawane S. H. (2018). Synthesis of Nanomaterials for Fuel Cell Applications. In *Nanomaterials for Green Energy* (pp. 205-226). Elsevier.

Shao Q., Wang P., Liu S., Huang, X. (2019). Advanced engineering of core/shell nanostructures for electrochemical carbon dioxide reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(36), 20478-20493.

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

Yang D. W., Li Q. Y., Shen F. X., Wang Q., Li L., Song N., Shi J. (2016). Electrochemical impedance studies of CO₂ reduction in ionic liquid/organic solvent electrolyte on Au electrode. *Electrochimica Acta*, 189, 32-37.