



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**Reducción electrocatalítica de CO₂
Sobre Defectos de Grafeno: Estudio
Teórico-Experimental**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ANTONIO CESAR PANTOJA RAMOS

Ciudad de México. 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A mis padres y hermanas. Gracias a ustedes he cumplido mis propósitos y soy la persona en la que me he convertido. Cada meta alcanzada es un logro que también les pertenece y espero que la vida me dé para corresponder a tanto que me han dado. Gracias por su amor, apoyo incondicional, comprensión, consejos y enseñanzas. Los amo.

A mis abuelos, Rufina, Emma, Isauro y Abraham. Sin ustedes y sin todo aquello que me han dado yo sería nada. Son ustedes mi mayor tesoro para siempre.

A mi familia. Gracias por todo su apoyo y su inmenso cariño, pues sin eso, nada en mi vida sería posible. Siempre estarán en mi corazón.

A la Dra. Ana Sofía Varela. Gracias por todo su tiempo y sus grandes enseñanzas. Es una persona admirable y un gran ejemplo a seguir. Mejor guía no habría podido elegir.

Al Dr. Federico Calle Vallejo. Gracias por todo lo aprendido. Son invaluableles los conocimientos transmitidos y los consejos brindados. Tienes mi admiración y eres otro gran ejemplo a seguir.

A mis amigos. Gracias por estar en todo momento. Sepan que tener su amistad y contar con ustedes es una de las mejores cosas en mi vida.

A Bren. Porque también eres parte de, pues me diste apoyo y motivación para poder cumplir esta meta. Eres la mejor.

Quien sustenta esta tesis agradece el apoyo económico otorgado a través del proyecto **SEP-CONACyT CB-00000000282552** "Reducción Electroquímica de CO₂ en electrolitos no acuosos utilizando catalizadores de carbono dopado con N y Fe".

Contenido

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 Efecto invernadero	4
2.1.1 Emisiones de CO₂ y calentamiento global	6
2.2 Mitigación	7
2.2.1 Utilización del CO₂	7
2.2.2 Ciclo de utilización del CO₂	8
3. Objetivos del proyecto	11
3.1 Objetivo general	11
3.2 Objetivos particulares	11
4. Marco teórico	13
4.1 El CO₂	13
4.1.1 Estructura y propiedades moleculares	13
4.1.2 Reactividad	13
4.1.3 Termodinámica y cinética del CO₂	14
4.2 Materiales de carbono	17
4.2.1 Estructura y nanotextura	18
4.2.2 Grafeno	20
4.3 Materiales de carbono y catálisis	21
4.3.1 Superficie de los materiales de carbono	22
4.3.2 Adsorción de especies en materiales de carbono (grafeno)	22
4.3.3 Sitios reactivos en superficies de materiales de carbono (grafeno)	24
4.4 Materiales de carbono como electrodos	33
4.4.1 Densidad de estados electrónicos (DOS)	33
4.4.2 Transferencia electrónica heterogénea	34
4.4.3 Electroquímica de los materiales de carbono	36
4.5 Electrocatálisis	36
4.5.1 Celdas electrolíticas	37
4.5.2 Cinética electrodoica	38
4.5.3 Adsorción en electrocatálisis	42
4.6 Electrocatálisis computacional	43

4.6.1 Teoría de funcionales de la densidad	44
4.6.2 DFT en electrocatálisis	46
4.7 Reducción electroquímica de CO ₂	51
4.7.1 Fundamentos generales.....	53
4.7.2 Electrocatalizadores para la reducción de CO ₂	55
5. Desarrollo experimental	57
5.1 Montaje experimental del sistema electroquímico	57
5.1.1 Medio orgánico	58
5.1.2 Medio acuoso.....	59
5.2 Evaluación de la actividad catalítica	60
5.2.1 Medio orgánico	61
5.2.2 Medio acuoso.....	66
5.3 Evaluación de la selectividad (resultados preliminares)	69
5.3.1 Cuantificación por cromatografía de gases.....	70
5.3.2 Eficiencia faradaica	71
5.3.3 Medio orgánico	71
5.3.4 Medio acuoso.....	74
5.3.5 Análisis general	76
6. Parte computacional.....	79
6.1 Detalles computacionales	80
6.2 Metodología.....	81
6.2.1 Cálculos para moléculas: CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O.	83
6.2.2 Defectos modelados (sitios activos)	85
6.2.3 Adsorbatos: *COOH y *CO	89
6.2.4 Efectos de solvatación	90
6.3 Análisis termodinámico del mecanismo de reacción.....	94
6.4 Evolución de hidrógeno: principal proceso en competencia	106
6.5 Análisis general	109
7. Conclusiones	112
8. Bibliografía	114

1. Introducción

Con el paso de los años, la humanidad ha desarrollado múltiples capacidades en su afán de satisfacer sus necesidades y facilitar sus tareas cotidianas; la base principal de este desarrollo ha sido el conocimiento cada vez más profundo de la materia y la energía, así como el de sus transformaciones y el control de éstas mediante los grandes avances tecnológicos. Sin embargo, el crecimiento agigantado de la población ha generado grandes y severos estragos en el ambiente al tratar de solventar sus necesidades energéticas y materiales, e incluso, el impacto negativo se ha acrecentado a causa del consumo desmedido e innecesario de materiales y sustancias, y a la gran sobredemanda energética generada por diversos aspectos del comportamiento humano actual.

La emisión de contaminantes atmosféricos es uno de los principales problemas generados por el sobreconsumo de diversos materiales y ciertos tipos de energía; la quema de combustibles a base de carbono para la producción de energía eléctrica, calorífica, mecánica, etc., es una de las principales fuentes antropogénicas de emisión de CO₂, que es uno de los gases que más contribuye al denominado efecto invernadero. Estos gases tienen la capacidad de absorber la radiación emitida por la tierra impidiendo que ésta escape de vuelta al espacio, contribuyendo así al calentamiento global.

Por lo tanto, se ha hecho evidente en todos los sectores económicos a nivel mundial, la necesidad de emigrar hacia fuentes de energía y procesos industriales que disminuyan fuertemente o eliminen por completo las emisiones de contaminantes atmosféricos, principalmente de dióxido de carbono. Además, también se ha tornado indiscutible la necesidad de buscar tecnologías que permitan subsanar, en el máximo grado posible, los daños ya causados al planeta por la humanidad.

Diversos materiales, sustancias y tecnologías se estudian, desarrollan y se mejoran desde hace ya varios años para poder generar energía eléctrica y mecánica, así como para tener procesos industriales y consumibles libres de emisiones de dióxido de carbono. Fuentes de energía como la solar, eólica y mareomotriz, el reemplazo de motores de combustión por motores eléctricos y la combustión de hidrógeno o

gas obtenido a partir de biomasa se han presentado como alternativas viables o prometedoras para eliminar o reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. Desgraciadamente estas fuentes resultan aún incapaces de satisfacer las necesidades y demandas de la población mundial, lo que hace que la quema de combustibles fósiles persista como fuente primaria de energía, además, dichas alternativas no aplican para dar un alto a las emisiones provenientes de muchos otros procesos, tal es el caso del proceso de producción de cemento, que genera grandes cantidades de dióxido de carbono durante la descomposición térmica de carbonatos.

Surge entonces la necesidad de desarrollar métodos para el tratamiento del dióxido de carbono, que permitan minimizar su concentración en la atmósfera de manera permanente e incluso su utilización como materia prima para la producción de otras sustancias de valor agregado. Por ello, científicos de todo el mundo dedican sus investigaciones al desarrollo de diversos materiales para la captura, almacenamiento y transformación del dióxido de carbono. Metales, óxidos, carburos, hidruros, materiales a base de carbono, polímeros, cerámicos, metal-orgánicos y muchos más son ampliamente estudiados, algunos de ellos ya con resultados positivos para su aplicación en el corto plazo y otros a largo plazo, pero con resultados prometedores.

Transformar el CO_2 de manera eficiente resulta un reto importante dada la estabilidad química de este compuesto. Es por ello que es necesario recurrir a procesos catalíticos que permitan realizar las transformaciones químicas con mayor rapidez y menores costos energéticos. Los procesos catalíticos en fase heterogénea exhiben características que los hacen mayormente atractivos para su aplicación en comparación con aquellos procesos llevados a cabo en una sola fase. Algunas de estas características se pueden englobar en términos de estabilidad, fácil separación y manejo, reutilización del catalizador y diseño del reactor, lo que también se refleja en menores costos para producciones a gran escala. La catálisis heterogénea es de gran importancia económica y tecnológica, estos procesos son ampliamente estudiados por múltiples grupos de investigación, para conocer los

parámetros que dictan la estabilidad, actividad y selectividad en los mismos de tal manera que se pueda tener un mejor control sobre éstos y así mejores resultados.

Una de las opciones para transformar el CO₂ es la reacción de electro-reducción de dióxido de carbono catalizada por materiales en fase heterogénea, que además de ser un proceso que puede utilizar energías renovables, genera productos a base de carbono de gran interés, que podrían ser combustibles o especies precursoras de éstos. Existe un amplio número de estudios sobre la reacción de electro-reducción de dióxido de carbono catalizada en fase heterogénea; los metales han sido la opción más común como electrocatalizadores para la electro-reducción de CO₂. A pesar de esto, en los últimos años se ha informado sobre una variedad de nuevos electrocatalizadores heterogéneos, con buenos resultados electroquímicos en virtud del rápido desarrollo de nuevas tecnologías y el gigante progreso en los métodos computacionales. Estudios y observaciones recientes han evidenciado al grafeno y materiales derivados de éste, como un material con gran potencial para llevar a cabo la catálisis de la reducción electroquímica de CO₂. Algo muy importante, estos materiales de carbono poseen muchas ventajas intrínsecas, que incluyen un área de superficie alta, conductividad sobresaliente, excelente estabilidad química y una notable resistencia mecánica, que se espera que incrementen el rendimiento catalítico para la reducción electroquímica de CO₂. Además, son económicos, ecológicos y fácilmente disponibles en grandes cantidades.

El proyecto “Reducción electrocatalítica de CO₂ Sobre Defectos de Grafeno: Estudio Teórico-Experimental” muestra los resultados de la evaluación electrocatalítica de electrodos de papel carbón para la reacción de reducción de CO₂, presentando evidencias de la actividad y selectividad, obtenidas mediante técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica y cronoamperometría) e instrumentales de cuantificación (cromatografía de gases), de dicho material de carbono con imperfecciones estructurales. A la par presenta el estudio teórico sobre el mecanismo de reacción y la evaluación de los posibles sitios activos mediante métodos de la DFT.

2. Antecedentes

El cambio climático es un fenómeno generado por diversos factores relacionados entre sí, mismos que son tema de estudio de diferentes disciplinas científicas. Resulta erróneo, hasta cierto punto, atribuir el cambio climático a un solo factor del total que lo generan, pues es de manera conjunta y con muchas variaciones como todos estos dan paso a los cambios y alteraciones climáticas. Todos los factores que tienen impacto ambiental y generan cambios en el clima pueden ser explicados ampliamente y a detalle por separado, sin embargo, el cambio climático es resultado sólo del total de factores que lo generan actuando en conjunto, es por ello por lo que, en la actualidad, resulta aún complicado explicar cómo se genera el fenómeno, incluso existen discrepancias e ideas encontradas sobre factores que algunos etiquetan como los mayores responsables mientras que para otros no lo son. Lo cierto es, que se conoce bien a dichos factores contribuyentes a la generación del cambio climático y cómo es que lo hacen, tal es el caso de las emisiones de CO₂ y el efecto invernadero. Además, existen evidencias que se relacionan ampliamente para dar fundamento a estas explicaciones, como la relación directa que se ha observado entre el aumento en las emisiones de CO₂ a nivel mundial y el incremento en la temperatura del planeta. A causa de esto resulta urgente la necesidad de actuar sobre las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

2.1 Efecto invernadero

La tierra recibe radiación ultravioleta y visible proveniente del sol, y emite de vuelta al espacio radiación infrarroja. Tanto el sol como la tierra pueden tratarse como emisores de cuerpo negro, esto es que son capaces de absorber/emitar todas las frecuencias de radiación electromagnética de manera uniforme con una cierta distribución. El balance de energía entrante y saliente debería ser tal que la temperatura del planeta se mantenga constante.

El efecto invernadero es en sí un fenómeno natural, generado en un 95% por el vapor de agua presente en la atmósfera y ha jugado un papel de suma importancia para el desarrollo de la vida en el planeta. Por miles de años, moléculas presentes en la atmósfera terrestre (principalmente H₂O, CO₂ y O₃) han impedido que parte de

la radiación infrarroja emitida por la tierra escape de vuelta al espacio al absorberla. Los modos vibracionales de estas moléculas tienen frecuencias que coinciden con la radiación emitida por la superficie terrestre, específicamente radiación de longitudes de onda en la región infrarroja, es debido a esto que dicha radiación es absorbida por las moléculas de estos gases. Hay tres modos vibracionales para la molécula de CO_2 , dos de tensión (simétrica y antisimétrica) y uno de flexión, la tensión simétrica ($1286 - 1388 \text{ cm}^{-1}$) no involucra un cambio en el momento dipolar de la molécula, por lo cual esta vibración no es activa en el infrarrojo. La tensión antisimétrica (2349 cm^{-1}) y la flexión (667 cm^{-1}) si provocan un cambio en el momento dipolar de la molécula y son vibraciones activas en el infrarrojo. Muchos satélites miden la energía que la tierra irradia de vuelta al espacio, para una descripción sencilla, haciendo un símil entre la obtención de un espectro de infrarrojo para cualquier muestra en un laboratorio y la obtención de datos de radiación infrarroja proveniente de la tierra por un satélite, podríamos ver al satélite como un detector, a la tierra como la fuente de radiación infrarroja de todas las longitudes de onda (cuerpo negro) y a la materia presente entre la tierra y el satélite como la muestra en análisis. De este modo, la Figura 1 puede interpretarse como un simple espectro de absorción infrarroja, mismo que muestra evidencia de la absorción de radiación infrarroja por parte de gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera terrestre. Parte de esta radiación absorbida es irradiada de vuelta a la tierra y es por lo que estos gases han tenido un impacto directo en la regulación de la temperatura del planeta y por tanto en el desarrollo de la vida que este alberga. [1-3,5-8]

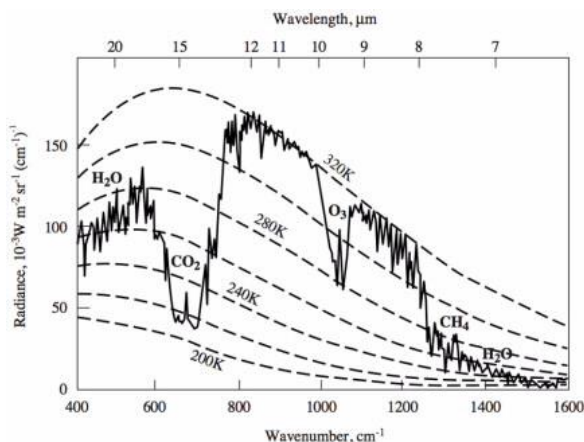


Figura 1. Espectro de la energía infrarroja emitida al espacio, proveniente de la tierra, recolectado por el satélite Nimbus 4 en 1970. [4] Copyright © 2020 American Chemical Society.

El hecho de que los gases de efecto invernadero hayan mantenido constante la temperatura de la tierra, durante miles de años, sugiere que sus concentraciones se han mantenido aproximadamente constantes a lo largo del tiempo. Sin embargo, es perceptible desde ya hace varios años, que la temperatura media del planeta se ha ido incrementando, lo cual indica que el fenómeno del efecto invernadero ha sufrido alteraciones y ha ido en aumento desde hace ya algunas décadas, generando así el calentamiento global.

2.1.1 Emisiones de CO₂ y calentamiento global

Durante miles de años, hasta antes del inicio de la revolución industrial (1750), la concentración de CO₂ en la atmósfera era relativamente estable, su variación era pequeña alrededor de un valor de 280 ppm. Desde 1750 hasta la fecha, el contenido de CO₂ en la atmósfera se ha incrementado en más de un 40%; 380 ppm en 2005, 391 ppm en 2011, para 2018 se midió una concentración de 411 ppm y en 2019 aumentó a 415 ppm. El aumento en las emisiones de CO₂ y el incremento tan drástico de su concentración en la atmósfera se puede atribuir principalmente al sobreconsumo de combustibles fósiles en las actividades humanas, la deforestación y a otras actividades como el caso de la producción de cemento, que genera grandes emisiones de CO₂ a la atmósfera. Dado que los combustibles fósiles seguirán cubriendo la demanda energética mundial, al menos en el corto o mediano plazo, se pronostican incrementos en la concentración atmosférica de CO₂.

Aunque los hechos y observaciones que permiten relacionar a los gases de efecto invernadero con el calentamiento global siguen siendo algo complejo de comprender y difícil de explicar por completo, el aumento en la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera ha guardado una relación directa con el aumento alarmante en la temperatura del planeta en las últimas décadas (Figura 2), debido a esto, es aceptado por una gran parte de la comunidad científica que son las emisiones de dióxido de carbono uno de los principales factores responsables del calentamiento global. [1-3,5-11]

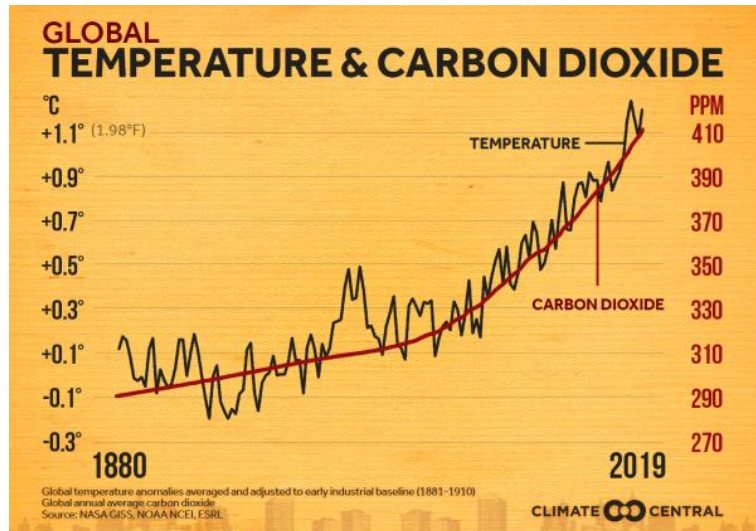


Figura 2. Correlación entre la variación de la temperatura global y la concentración atmosférica de CO₂ de 1880 a 2019. [12] Copyright © 2020 Climate Central.

2.2 Mitigación

La capacidad de adaptación de la sociedad sería insuficiente si los cambios climáticos en el planeta continúan con la misma tendencia, incluso en los escenarios de menor gravedad, los efectos de los climas pronosticados a futuro serían severamente dañinos sobre la población. Las consecuencias de no realizar acciones prontas de mitigación para reducir el impacto de la actividad humana sobre el cambio climático podrían ser catastróficas. Se deben realizar acciones de inmediato para eliminar las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, de CO₂ principalmente y así también para aumentar las cantidades de éste que pueden ser absorbidas, almacenadas y eliminadas de manera natural y artificial. El objetivo se puede alcanzar “descarbonizando” el sistema energético y los procesos industriales a nivel mundial mediante el desarrollo de fuentes de energías limpias y renovables, la mejora en la eficiencia de uso de la energía y la reducción de las emisiones y la concentración atmosférica de CO₂ a través del desarrollo de nuevas tecnologías para su secuestro y utilización. [2,8,9,11]

2.2.1 Utilización del CO₂

Una de las estrategias de mitigación que ha generado gran interés para la comunidad científica y otros sectores de la sociedad es la utilización industrial del

CO₂, ya sea directamente o de mayor interés aún como materia prima para la obtención de otras sustancias de valor agregado. La utilización industrial del CO₂ genera gran interés debido a que su uso puede resultar en procesos de producción más baratos y limpios, además de su contribución para reducir los volúmenes netos de CO₂ producidos e incluso para reducir su acumulación en la atmósfera, y mejor aún, ya que el CO₂ podría ser utilizado para la producción de otras sustancias de valor agregado, como combustibles líquidos o gaseosos y por lo tanto para la producción de energía, esta estrategia resalta como una forma de reducir los costos o aumentar los beneficios generados por la reducción de emisiones de CO₂ y la eliminación de éste de la atmósfera. Cabe mencionar que en la literatura el termino utilización es referido a los procesos en los que el CO₂ se encuentra en concentraciones (presiones) muy por arriba de los valores atmosféricos, debido a esto, la utilización del CO₂ no es por si sola una estrategia que permita resolver los problemas de acumulación de CO₂ en la atmósfera, por lo que las estrategias de captura y almacenamiento también cobran gran importancia en las acciones de mitigación. [9,13]

2.2.2 Ciclo de utilización del CO₂

Existen diversos procesos para la utilización del CO₂, algunos de ellos incluso no contribuyen de manera positiva sobre aspectos del cambio climático. Para que un proceso de utilización pueda contribuir a la disminución de la concentración atmosférica de CO₂, su escala de impacto debe ser comparable a la del flujo de CO₂ proveniente del uso de combustibles fósiles para la obtención de energía y de procesos industriales. El flujo de CO₂ a través de diferentes vías de utilización se puede representar como se muestra en la Figura 3. Es notorio que, para que un proceso de utilización del CO₂ genere cero emisiones, este debe ser un ciclo cerrado. Esto se puede ejemplificar con un caso hipotético para la producción de combustibles, donde el CO₂ utilizado debería proceder de la atmósfera, mediante su captura directa del aire, para así obtener un ciclo cerrado (ver ciclo ALG en la Figura 3). Aquí surge nuevamente la importante relación que guardan las estrategias de captura y almacenamiento con las estrategias de utilización, en este caso, estrategias para la conversión de CO₂ en combustibles nuevamente. [13]

Por ende, para generar un impacto directo en la reducción de emisiones de CO₂ y en la disminución de la concentración atmosférica de este, lo que se busca es generar procesos para la utilización del CO₂ que sean ciclos cerrados, como el que se muestra en la Figura 4. Es decir, si se “almacena” CO₂ en un producto y luego éste se vuelve a reemitir a la atmósfera, se debe ser capaz de volver a capturarlo y utilizarlo nuevamente en un proceso de conversión. Además, tomando en cuenta las cantidades de CO₂ ya existentes en la atmósfera, estas deberían entrar en ciclo mediante una etapa de captura. También se debe tomar en cuenta que el proceso de conversión necesitará de otros elementos para llevar a cabo las transformaciones de manera efectiva e incluso para que sean posibles. Lo más importante, se necesitará suministrar energía, la cual obviamente deberá provenir de fuentes libres de emisiones, como la electricidad generada por fuentes renovables. [14]

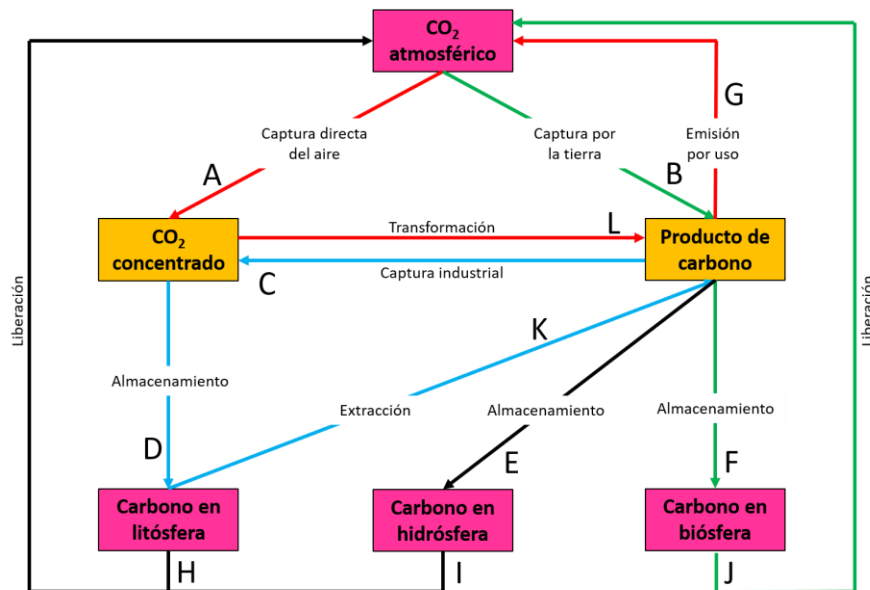


Figura 3. Utilización y eliminación de dióxido de carbono (las flechas verdes ejemplifican una ruta abierta, las flechas rojas ejemplifican una ruta cíclica y las flechas azules ejemplifican una ruta cerrada). Adaptado de la referencia [13]

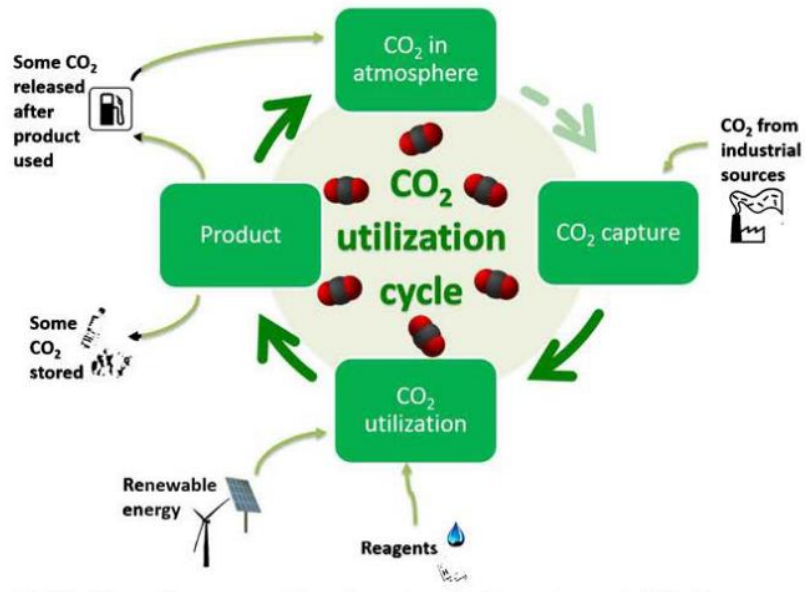


Figura 4. Representación esquemática de un proceso de captura y utilización de CO₂. [14] Copyright© 2015 Elsevier B.V.

3. Objetivos del proyecto

3.1 Objetivo general

Evaluar el comportamiento no inocente de electrodos de papel carbón en la reducción electrocatalítica de CO₂ en diferentes medios, a través de un estudio teórico-experimental que permita determinar la actividad y selectividad de dicho material para el proceso electrocatalítico, así como identificar los posibles sitios activos presentes en su superficie.

3.2 Objetivos particulares

- Determinar la actividad catalítica de electrodos de papel carbón en la reducción electroquímica de CO₂, en agua y acetonitrilo, a través de análisis por voltamperometría cíclica.
- Determinar la selectividad hacia productos de electrodos de papel carbón en la reducción electroquímica de CO₂, en agua y acetonitrilo, a través de análisis por cronoamperometría y cromatografía de gases.
- Comparar los parámetros de actividad y selectividad de electrodos de papel carbón, en la reducción electrocatalítica de CO₂, obtenidos para diferentes medios: agua y acetonitrilo.
- Modelar computacionalmente superficies de grafeno, con distintos defectos que contengan posibles sitios activos para catalizar la conversión electroquímica de CO₂ a CO.
- Mediante técnicas de la DFT, a través de VASP, calcular las energías (DFT) de todas las especies involucradas en los posibles pasos de reacción para la conversión electroquímica de CO₂ a CO sobre defectos de grafeno, utilizando como sitios catalíticos los posibles sitios activos obtenidos de los defectos de grafeno modelados.
- Realizar correcciones entrópicas y de punto cero a las energías (DFT) obtenidas, para estimar los valores de energía libre (G) de todas las especies involucradas en los pasos elementales de la reacción.

- Recalcular las energías (DFT) y estimar nuevamente las energías libres considerando efectos de solvatación (agua y acetonitrilo) sobre la energía utilizando técnicas de la DFT a través de VASP.
- Plantear para todos los posibles sitios activos estudiados, en el vacío y en los diferentes disolventes evaluados, mediante diagramas de energía libre, el mecanismo de reacción más aceptado para la conversión electroquímica de CO₂ a CO.
- Estimar los valores de ONSET para la conversión electroquímica de CO₂ a CO sobre los posibles sitios activos estudiados en agua y acetonitrilo.
- Proponer los sitios activos más probables para la reducción electrocatalítica de CO₂ sobre defectos de grafeno que concuerden con las observaciones experimentales.

4. Marco teórico

4.1 El CO₂

4.1.1 Estructura y propiedades moleculares

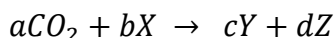
El dióxido de carbono es un compuesto molecular formado por carbono y oxígeno, y se encuentra en fase gas a condiciones de presión y temperatura ambiente. Se trata de moléculas triatómicas constituidas por un átomo de carbono central enlazado a dos átomos de oxígeno. Es una molécula de geometría lineal; donde cada uno de los dos átomos de oxígeno se encuentra doblemente enlazado de manera covalente al átomo de carbono central, formando así un ángulo O–C–O con valor de 180°, los enlaces C=O tienen una distancia de 1.16 Å y su energía es de 803 kJ/mol. Aunque cada enlace C=O presenta un polo positivo y un polo negativo, debido a la estructura lineal y simétrica del CO₂, los dos arreglos dipolares C→O son opuestos uno del otro, por lo cual el efecto se cancela generando así el carácter no polar del CO₂. [14-17]

4.1.2 Reactividad

Los orbitales moleculares de relevancia para la reactividad del CO₂ son los orbitales 1π_g y 2π_u, siendo estos los orbitales HOMO y LUMO respectivamente. Mientras que los orbitales 1π_g de no enlace, doblemente ocupados, se localizan principalmente en los átomos de oxígeno, los orbitales vacíos 2π_u de anti-enlace se localizan principalmente sobre el átomo de carbono central. El CO₂ es un mejor aceptor que donador de electrones, por lo que su reactividad queda definida por el carácter electrofílico del átomo de carbono central. [15] Otra característica que resaltar en la química del CO₂ es su coordinación a especies ricas en electrones (comúnmente metales), lo cual puede producir cambios en su distribución electrónica y en su geometría molecular, generando así cambios en su reactividad; cambios en la energía molecular y en las distancias de enlace C–O. Esta es la base de muchas reacciones del CO₂ catalizadas o inducidas por metales. [14]

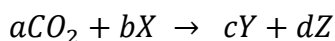
4.1.3 Termodinámica y cinética del CO₂

El dióxido de carbono es una molécula termodinámicamente muy estable, su entalpía de formación ($\Delta_f H^\circ$, 298.15 K) es de -394 kJ/mol. Es por esto que se piensa de manera habitual que las reacciones del CO₂ son químicamente difíciles de llevar a cabo, pues serán en la mayoría de las veces termodinámicamente desfavorables. Sin embargo, esta es una gran generalización, pues es posible tener reacciones exotérmicas que involucren al CO₂ como reactivo. La entalpía de una reacción viene determinada por la diferencia entre la entalpía de formación de todos los productos y la entalpía de formación de todos los reactivos (Ec. 1):



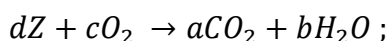
$$\Delta_r H = c * \Delta_f H(Y) + d * \Delta_f H(Z) - a * \Delta_f H(CO_2) - b * \Delta_f H(X) \quad (Ec. 1)$$

De la misma forma puede ser determinada la entropía de una reacción (Ec. 2):



$$\Delta_r S = c * S(Y) + d * S(Z) - a * S(CO_2) - b * S(X) \quad (Ec. 2)$$

Si se toma en cuenta el caso de la reacción inversa y Z es un compuesto combustible a base de carbono, Y oxígeno molecular (O_2) y X agua (H_2O) entonces tenemos:



$$\Delta_r H = a * \Delta_f H(CO_2) + b * \Delta_f H(H_2O) - c * \Delta_f H(O_2) - d * \Delta_f H(Z) \quad (Ec. 3)$$

Debido a la entalpía de formación del CO₂ en conjunto con la del H₂O es que nuestra sociedad está basada en energía generada a través de la combustión de combustibles fósiles, pues estas reacciones resultan altamente exotérmicas ($\Delta_r H \ll 0$). [14,16]

Sin embargo, el equilibrio de una reacción química (espontaneidad) no se determina mediante las entalpias de reacción, si no con las energías libres de reacción ($\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$). En muchas de las reacciones del CO₂ gaseoso se presenta un control entrópico importante ($\Delta_r S$ negativo), lo cual se asocia principalmente a la pérdida

de microestados posibles de las moléculas al pasar a productos en estado sólido o líquido, e incluso debido a la formación de un número menor de moléculas en los productos según la estequiometría de las reacciones. En muchos casos, incluso si $\Delta_r H$ es lo suficientemente negativo como para tener un valor de $\Delta_r G$ negativo, existirá una temperatura a la cual el equilibrio de la reacción se vuelva desfavorable; cuando $\Delta_r G$ se vuelve positivo debido al control entrópico. Un ejemplo de esto puede ser la reacción para la síntesis de carbonato de etileno a partir de CO_2 y óxido de etileno. Además, en ocasiones, aun cuando las reacciones del CO_2 presentan energías libres favorables ($\Delta_r G$ negativo) estas pueden no ocurrir de manera espontánea debido a que dichas reacciones pueden tener energías de activación elevadas, es por esto que muchas reacciones del CO_2 sólo se pueden llevar a cabo empleando métodos catalíticos, disminuyendo así las energías de activación y permitiendo que las reacciones se lleven a cabo o que se puedan dar sin la necesidad de gastos energéticos elevados. [14,16]

Las reacciones del CO_2 pueden ser representadas en cuatro tipos mediante diagramas energéticos como los que se muestran en la Figura 5. Las reacciones del tipo A y B presentan energías libres de reacción negativas y en el equilibrio se espera que predominen los productos. Las reacciones del tipo C y D presentan energías libres de reacción positivas y en el equilibrio se espera que predominen los reactivos. Las reacciones del tipo A también presentan una baja energía de activación y es de esperarse que ocurran sin la necesidad de un catalizador, para el caso de las reacciones de tipo B se observa que las energías de activación son relativamente elevadas, así que estas no ocurrirán a menos que se utilice un catalizador para disminuir las energías de activación. Es importante mencionar que un simple calentamiento para superar la barrera de activación podría no ser efectivo, ya que si el proceso presenta una entropía negativa la temperatura podría afectar a la energía libre de la reacción de forma desfavorable, modificando el equilibrio y desplazándolo hacia los reactivos. Las reacciones del tipo C presentan energías de activación ligeramente mayores a las energías libres de reacción así que el uso de un catalizador no genera un beneficio en la reacción, el reto en reacciones de este tipo es encontrar la manera de remover selectivamente el producto de interés, para

impedir que la reacción alcance el equilibrio y así esta continúe generando el producto. Las reacciones de tipo D son las que presentan el mayor reto y son una situación común en la química del CO₂, en reacciones de este tipo es evidentemente necesaria la presencia de un catalizador para reducir la energía de activación y lograr que la reacción alcance rápidamente el equilibrio, sin embargo, la energía de activación nunca puede ser menor que la energía libre de reacción, pero catalizadores mayormente eficaces pueden permitir que la reacción ocurra a temperaturas más bajas y esto puede afectar directamente a la energía libre de reacción según la entropía de la misma, de esta manera puede hacer que el equilibrio se desplace de manera favorable. [14,16]

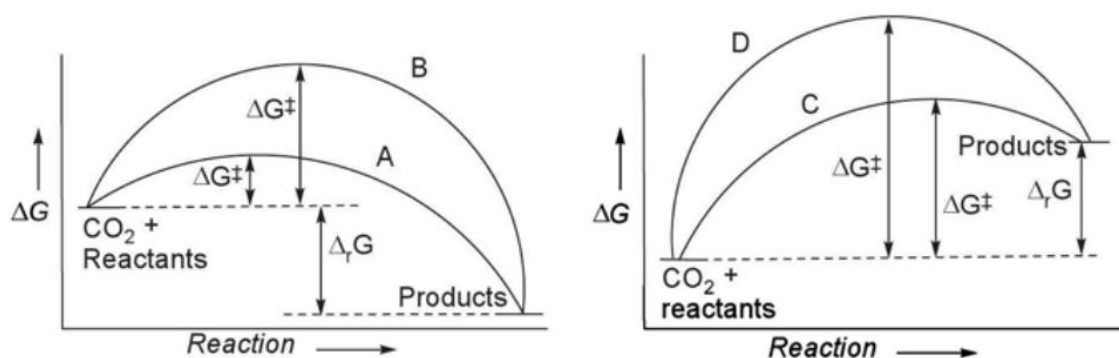


Figura 5. Diagramas de energía libre para el camino de reacción en reacciones del CO₂. [14] Copyright © 2015 Elsevier B.V.

Es preciso mencionar que los diagramas en la Figura 5 no engloban las transformaciones electroquímicas de CO₂. El potencial del electrodo es un parámetro crítico en un sistema electroquímico y genera una fuerte distinción para las reacciones electroquímicas. El potencial de electrodo determina el potencial químico de los electrones implicados en las reacciones de semicelda en un sistema electroquímico. Esto se puede incluir en la energía libre de la reacción de semicelda al incluir un término adicional dependiente del potencial. Así, la energía libre de una reacción que produce o consume z electrones en un electrodo con un potencial U se puede calcular de la siguiente forma:

$$\Delta_r G = G_{\text{Productos}} - G_{\text{reactivos}} \pm zeU \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde e es la carga del electrón. Es debido a la relación lineal anterior que los diagramas de energía libre, para reacciones de semicelda en sistemas electroquímicos, se pueden ver modificados según el potencial de electrodo aplicado. Esta relación lineal resulta de suma importancia en electrocatálisis y por esto es de gran relevancia en los estudios sobre electro-reducción de CO_2 como se explica más adelante en el enfoque del electrodo computacional de hidrógeno. [18-20]

4.2 Materiales de carbono

Existen diversas formas alotrópicas del carbono, siendo el grafito y el diamante los materiales de carbono más comunes que pueden encontrarse en la naturaleza y muchos otros materiales de carbono se han sintetizado con diferentes estructuras y propiedades. El carbono puede unirse a otros átomos de carbono mediante enlaces simples, dobles o triples para así formar diversos arreglos. Los materiales de carbono se pueden caracterizar según la hibridación que presenten los orbitales de los átomos de carbono al enlazarse; hibridación sp^3 , sp^2 o sp . Basándose en la hibridación que presentan los orbitales de los átomos de carbono al enlazarse se puede realizar una clasificación para los materiales de carbono como se muestra en la Figura 6, esta clasificación se ha realizado según: materiales con enlaces C–C basados en orbitales híbridos sp^3 , materiales con enlaces C–C basados en orbitales híbridos sp^2 que forman capas planas, materiales con enlaces C–C basados en orbitales híbridos sp^2 que forman capas curvas y materiales con enlaces C–C basados en orbitales híbridos sp . Los materiales con enlaces basados en orbitales híbridos sp^2 que forman capas planas y/o curvas presentan dos electrones tipo π en los orbitales p restantes de cada átomo de carbono, mismos que se ubican de forma perpendicular a las capas, generando así nubes electrónicas en ambos lados del sistema y esto tiene una gran influencia en las propiedades de estos materiales. Además, debido a su naturaleza anisotrópica, el número de capas apiladas de forma paralela también influye de manera directa en las propiedades del material. [21-23]

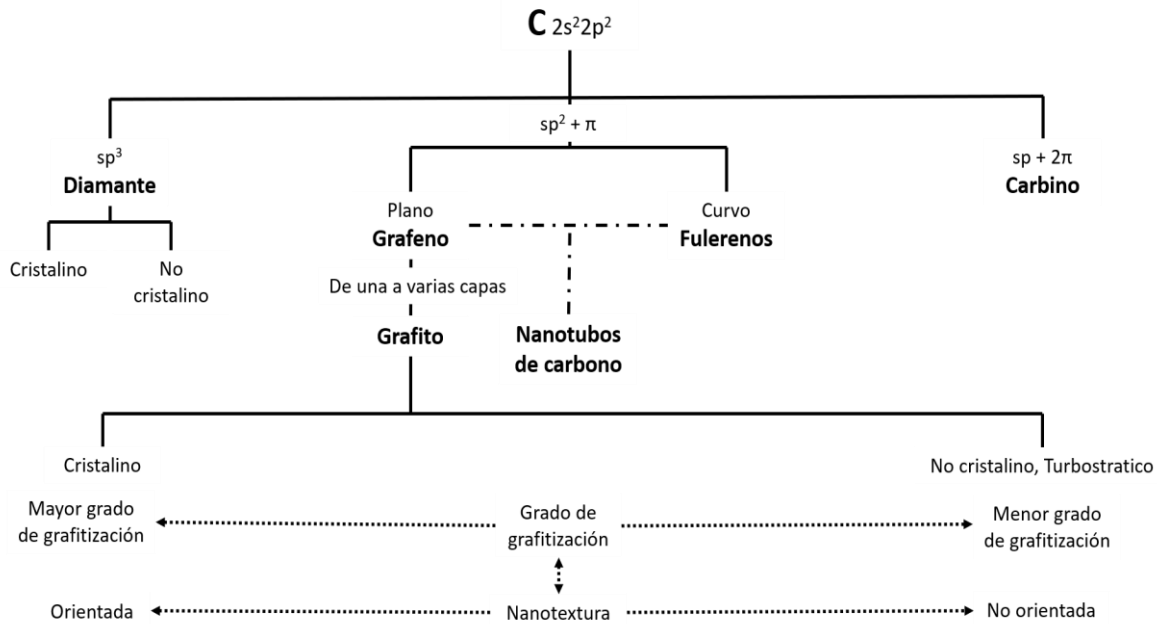


Figura 6. Clasificación de los materiales de carbono. Adaptado de la referencia [22]

4.2.1 Estructura y nanotextura

Muchos de los materiales de carbono que son producidos a nivel industrial y utilizados como materiales importantes en la industria, son aquellos en los que la unidad estructural fundamental (cristalita) es un cierto número de capas planas, con enlaces C–C basados en orbitales híbridos sp^2 , apiladas en paralelo con una determinada regularidad y orientación. En general, la estructura de estas capas se basa en redes hexagonales de átomos de carbono unidos fuertemente por enlaces covalentes (grafeno). La interacción entre capas para generar la estructura estratificada se da mediante fuerzas débiles de van der Waals. Según el número y la extensión de las capas apiladas en las cristalitas estas pueden presentar un empaquetamiento regular o sin regularidad. Un empaquetamiento regular es conocido como gráfitico y un empaquetamiento sin regularidad se conoce como turbostrático (no gráfitico). Ambos tipos de empaquetamiento coexisten en las cristalitas de muchos materiales de carbono. Las cristalitas pueden agregarse de diferentes maneras dando como resultado diferentes nanotexturas. El tipo de empaquetamiento en las cristalitas en conjunto con la forma de agregarse es el que

confiere o no un orden cristalográfico de largo alcance, en tres dimensiones, a los materiales de carbono. Según las proporciones de los empaquetamientos regulares e irregulares en las unidades estructurales básicas y la forma en que se agregan (nanotextura), puede definirse un grado de grafitización en estos materiales, además, estos materiales pueden clasificarse como grafitizables o no grafitizables según si éstos pueden ser convertidos o no a materiales grafiticos mediante un tratamiento térmico. Se conoce como grafito únicamente a aquella estructura formada por un gran número de capas de extensión considerable apiladas con regularidad, normalmente con un empaquetamiento tipo ABAB como se muestra en la Figura 7 (también se puede presentar el tipo ABCABC). [21-24] Para evitar el abuso del lenguaje es importante mencionar que la IUPAC define como material de carbono a “*un sólido alto en contenido del elemento CARBONO y estructuralmente en un estado no grafitico.*” De la misma forma, la IUPAC define al carbono no grafitico como “todas las variedades de sólidos que consisten principalmente en el elemento carbono con orden bidimensional de largo alcance de los átomos de carbono en redes hexagonales planas, pero sin ningún orden cristalográfico medible en la tercera dirección (dirección c) aparte de apilamiento más o menos paralelo.” [25]

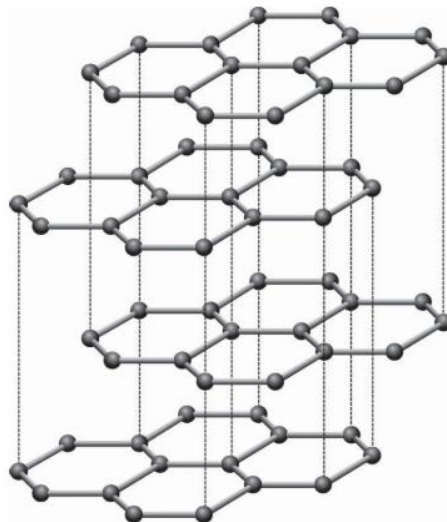


Figura 7. Estructura atómica del empaquetamiento ABAB (Bernal) para el grafito.

[26] Copyright © 2017 by Taylor & Francis Group

4.2.2 Grafeno

La IUPAC define al grafeno como “una única capa de carbono de la estructura del grafito, describiendo su naturaleza por analogía con un hidrocarburo policíclico aromático de tamaño casi infinito”. [25] Se trata de átomos de carbono empaquetados en una red de dos dimensiones tipo panal formando anillos de seis miembros. En la estructura cristalina los átomos se encuentran enlazados mediante enlaces covalentes a través de orbitales híbridos sp^2 . La celda unidad primitiva para el grafeno consta de dos átomos (etiquetados como A y B) y se puede construir mediante los vectores de red $a_1 = (\sqrt{3}a/2, a/2)$ y $a_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2)$ como se muestra en la Figura 8, los valores aceptados para la distancia de enlace C–C y la constante de red son $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$ y $a = 2.46 \text{ \AA}$ respectivamente. El grafeno puede verse como la unidad estructural básica para la construcción del grafito y de los materiales de carbono (no grafiticos). Las láminas de grafeno presentan enlaces tipo π fuera del plano que contienen electrones “deslocalizados”, estos enlaces tipo π contribuyen en la conducción de electrones del grafeno y son responsables de las interacciones entre láminas para la formación de grafito y de los materiales de carbono (no grafiticos). El grafeno presenta propiedades térmicas, ópticas y eléctricas/electrónicas excepcionales como resultado de su conjugación π - π extendida. [22,23,26-30]

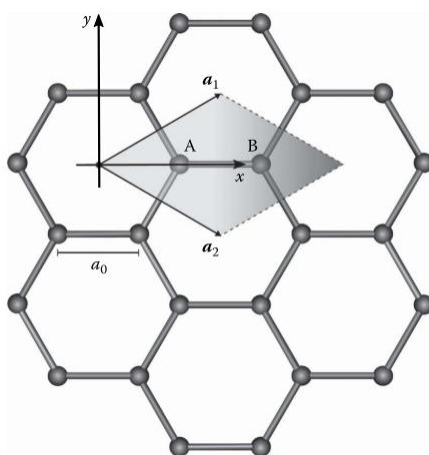


Figura 8. Celda unidad primitiva y vectores de red para el grafeno. [26] Copyright

© 2017 by Taylor & Francis Group

4.3 Materiales de carbono y catálisis

Por definición (IUPAC) los materiales grafiticos no pueden ser considerados formalmente como materiales de carbono. [25] Sin embargo, por simplicidad utilizaremos el término “materiales de carbono” para hacer referencia a ambos tipos de materiales (grafíticos y no grafiticos) en la descripción de sus propiedades. Los materiales de carbono pueden presentar diversas propiedades dependiendo de sus métodos de preparación. En estos materiales formados por capas con enlaces C–C basados en orbitales híbridos sp^2 , la anisotropía de las capas que los conforman, su grado de replicación y su forma de empaquetarse son responsables de que estos sean buenos conductores, semiconductores o incluso aislantes de la electricidad. Por otra parte, sus propiedades electrónicas se ven directamente influenciadas por sus defectos cristalográficos: defectos puntuales, defectos planares y defectos volumétricos. La actividad catalítica de estos materiales se relaciona con la naturaleza química de su superficie mediante un análisis que se puede realizar desde dos puntos de vista: las imperfecciones estructurales y los grupos funcionales superficiales. Desde el punto de vista de las imperfecciones estructurales, los defectos en la superficie de estos materiales son considerados como los sitios activos sobre los cuales se adsorben los reactivos. Desde el punto de vista de los grupos funcionales presentes en la superficie, se analiza la naturaleza y funcionalidad de especies (grupos funcionales) superficiales de oxígeno u otros heteroátomos que se pueden encontrar quimisorbidos en los defectos de la superficie. De cierta forma, la combinación de ambas aproximaciones conlleva a mejores explicaciones de un proceso de reacción real que tiene lugar en la superficie de estos materiales. En cuanto a la concentración de los sitios activos en estos materiales, los planos basales resultan con escasa reactividad y se espera encontrar sitios activos donde existan átomos de carbono insaturados que pueden quimisorber otras especies, por lo que la concentración de sitios activos depende en gran medida de la estructura microcristalina. La accesibilidad a los sitios activos quedará determinada por los tamaños de poro; para estructuras microporosas los fenómenos de difusión afectarán mayormente a la actividad en comparación con las estructuras que presenten mesoporos o macroporos. En general, los materiales de

carbono presentan áreas de superficie significativamente elevadas, pero hay que tomar en cuenta que gran parte de esta superficie puede ser debida a microporosidad y, por lo tanto, los fenómenos de difusión podrían jugar un papel importante, pues se podrían presentar problemas de desactivación, lo cual estará directamente relacionado y también dependerá de las especies involucradas en los procesos. [24,31]

4.3.1 Superficie de los materiales de carbono

Debido a que los materiales de carbono se encuentran formados básicamente por el empaquetamiento de cristalitas formadas por el apilamiento de láminas de grafeno, las propiedades superficiales de estos materiales estarán severamente relacionadas con las propiedades del grafeno. Las láminas de grafeno impactan en las propiedades superficiales de los materiales de carbono según su orientación, la cual puede ser paralela, perpendicular a la superficie o los casos intermedios, esto significa que pueden ocurrir dos tipos distintos de sitios en la superficie de un material de carbono (sin tomar en cuenta la presencia de defectos), que son sitios en el plano basal o sitios en los bordes de las láminas de grafeno. Si se considera la reactividad relativa de estos sitios, combinado con los diferentes grados de orden de empaquetamiento en dos o tres dimensiones que se pueden presentar en los materiales de carbono, se pueden presentar superficies de grados variados, y a menudo altos, de heterogeneidad estructural y energética. [32]

4.3.2 Adsorción de especies en materiales de carbono (grafeno)

La capacidad de las superficies sólidas para formar y romper enlaces con moléculas, y romper enlaces dentro de éstas, es la base principal del fenómeno de la catálisis heterogénea. Una superficie sólida tiene tres funciones estrechamente acopladas cuando actúa como catalizador en una reacción química. Primero, adsorbe los reactivos y rompe los enlaces requeridos. A continuación, mantiene los reactivos en un estado favorable para que puedan reaccionar y, finalmente, la superficie permite que los productos se desorban de nuevo a la fase circundante. Por lo tanto, comprender el enlace de adsorción es crucial para comprender la forma en que las superficies actúan como catalizadores. [33]

Los procesos de adsorción pueden ser divididos en dos clases, que son la fisisorción y la quimisorción, en el caso del grafeno es posible distinguir claramente entre estos dos tipos de adsorción. La quimisorción sobre una lámina de grafeno se caracteriza por provocar cambios en la hibridación de los átomos de carbono del grafeno involucrados en la interacción con el adsorbato. Los átomos de carbono en una lámina de grafeno presentan una hibridación sp^2 , que concuerda bien con los enlaces que mantienen con sus tres vecinos más cercanos, así como con los enlaces tipo π que se generan con los orbitales atómicos restantes orientados de forma perpendicular al plano. Si se genera un enlace químico entre un adsorbato y una lámina de grafeno, se deberá cambiar la hibridación de los átomos de carbono de la lámina, involucrados en el enlace, de sp^2 a sp^3 para explicar de manera factible el enlace. Debido a este cambio de hibridación, la quimisorción en las láminas de grafeno tiene un costo energético alto; al generarse el enlace y con el cambio de hibridación, la geometría local del átomo de carbono en la lámina no puede mantenerse plana y éste sale del plano. A causa de esto, existe una barrera energética involucrada en el proceso de quimisorción que sólo la formación de enlaces fuertes puede superar. Por su parte, la fisisorción en láminas de grafeno no genera enlaces químicos sustrato-adsorbato, por lo cual no se presentan cambios de hibridación en los átomos de carbono del grafeno ni alteraciones en su geometría local. [34] La fisisorción resulta de la presencia de interacciones de tipo van der Waals a causa de la fluctuación de los momentos dipolares entre el adsorbato y el sustrato, no hay transferencia de carga o electrones compartidos entre los átomos interactuantes del sustrato y el adsorbato. Normalmente la presencia de defectos produce interacciones más fuertes entre el adsorbato y la superficie, generando así fenómenos de quimisorción. Los defectos son sitios de reactividad elevada que afectan muchas propiedades del material, en cuanto a los fenómenos de adsorción, se puede presentar que una fisisorción sobre la superficie de un material de carbono libre de defectos puede convertirse en una quimisorción cada vez que se encuentra con un defecto. [31]

4.3.3 Sitios reactivos en superficies de materiales de carbono (grafeno)

La química superficial, así como la interacción con adsorbatos de los materiales de carbono, se rige según la reactividad de los átomos de carbono en el plano basal, en los bordes de las láminas de grafeno, así como dentro de imperfecciones debidas a defectos superficiales. Los sitios más reactivos suelen encontrarse en los defectos y a lo largo de los bordes. [31,35]

4.3.3.1 En el plano

Los posibles sitios de adsorción en el plano basal de una superficie de grafeno libre de defectos pueden ser tres: en un átomo de carbono particular de la lámina (T), entre un enlace C–C de la lámina (B) o en el centro de uno de los hexágonos formados por los átomos de carbono en la lámina (H), como se muestra en la Figura 9. Parece existir una cierta preferencia de estos sitios hacia la fisisorción y la quimisorción, los procesos de quimisorción siempre ocurren en el sitio T (por ejemplo, para átomos H) o B (por ejemplo, para átomos O), mientras que la fisisorción suele presentarse en el sitio H. [34]

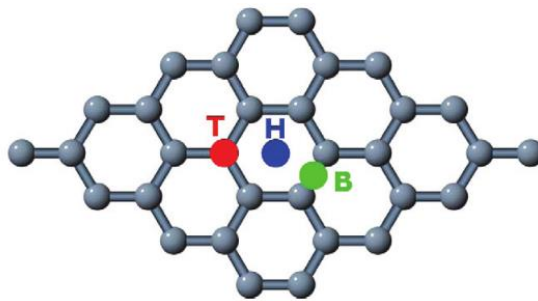


Figura 9. Sitios de adsorción en el plano basal del grafeno. [34] Copyright © 2013 John Wiley & Sons.

4.3.3.2 Sitios de Borde

Los bordes en el grafeno se forman cuando se rompen los enlaces σ (y la red de conjugación electrónica π) entre los átomos de carbono adyacentes de una lámina de grafeno. Según la orientación del borde, ya sea a lo largo o ancho de la estructura tipo panal, surgen dos configuraciones posibles: los bordes tipo zigzag y los bordes tipo silla. Sin embargo, un borde se puede generar no sólo en una única dirección

cristalográfica, lo cual conduce a geometrías y estructuras de borde más complejas que a menudo presentan segmentos alternativos tipo zigzag y tipo silla conocidos como “borde quirál”. [36] Los sitios en los bordes de las láminas de grafeno resultan mucho más reactivos que los sitios en el plano basal; con altas densidades de electrones localizadas y electrones libres desapareados. Además, se ha mostrado que el borde de tipo zigzag es más reactivo que el borde de tipo silla, lo cual concuerda con cálculos teóricos realizados. [37] En ausencia de reactivos (en un vacío ideal), los átomos de carbono en los bordes de una lámina de grafeno se encontrarían como di-radicales, que presentarían enlaces faltantes con orbitales sp^2 y p_z insaturados. Debido a su inestabilidad, los electrones en un borde tipo silla pueden reducir su energía al estabilizar un triple enlace entre dos átomos de carbono contiguos en el borde. En cambio, en un borde de tipo zigzag los electrones están confinados en cada átomo de carbono del borde y mantienen un estado radical, debido a esto, los bordes tipo zigzag son termodinámicamente inestables y mucho más reactivos que los bordes tipo silla. Para minimizar su energía los bordes de tipo zigzag pueden presentar reconstrucciones, dándose la formación de anillos de cinco y siete átomos de carbono en estos bordes. [36]

Bajo condiciones no ideales, los átomos en los bordes de las láminas de grafeno sufren reacciones con otras especies con el fin de completar sus enlaces faltantes. [24] Cuando los átomos de carbono en los bordes de una lámina de grafeno se encuentran monohidrogenados, la estructura química local alrededor de un borde tipo silla presenta un carácter termodinámicamente estable y se puede representar como se muestra en la Figura 10. De forma contraria, la estructura química local alrededor de un borde tipo zigzag, presentan un carácter radical químicamente reactivo en los átomos de carbono monohidrogenados presentes en los bordes y se puede representar por la resonancia de tres diferentes representaciones (Figura 11). Se han realizado cálculos DFT y pruebas experimentales de STM que comprueban el carácter π -radical localizado en los bordes monohidrogenados tipo zigzag, así como el carácter termodinámicamente estable del borde tipo silla monohidrogenado. [38] Se ha observado que los sitios en los bordes de tipo zigzag

son más reactivos que los sitios en los bordes de tipo silla antes y después de la quimisorción de un átomo de hidrógeno en estos sitios. [24]

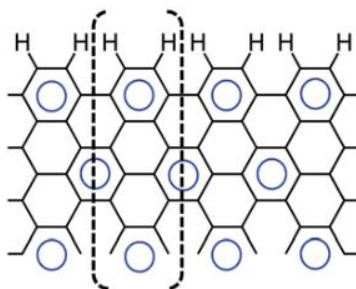


Figura 10. Fórmula de Clar única del borde tipo silla hidrogenado. [38] Copyright © 2014 The Royal Society of Chemistry.

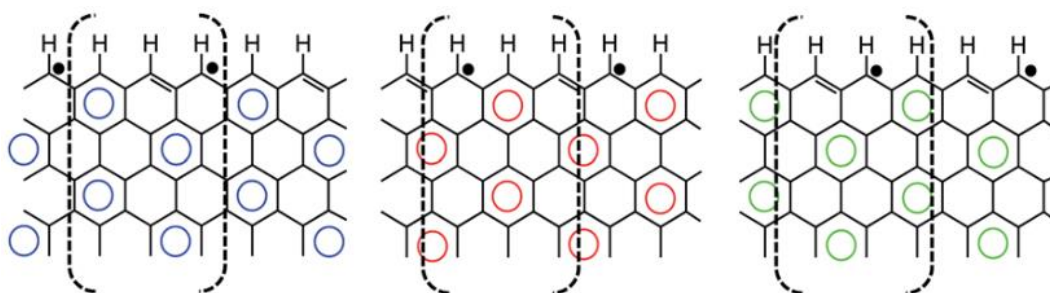


Figura 11. Fórmulas degeneradas de Clar del borde monohidrogenado tipo zigzag. El punto negro representa un electrón desapareado. [38] Copyright © 2014 The Royal Society of Chemistry.

4.3.3.3 Defectos

Se define como defectos intrínsecos a aquellos defectos que alteran el orden de un cristal sin la presencia de átomos ajenos a la composición del material. En los materiales cristalinos macroscópicos, los defectos intrínsecos se pueden separar en diferentes dimensionalidades; cero dimensionales como vacantes y átomos intersticiales, uno dimensionales como dislocaciones y bordes, los límites de grano o los errores de apilamiento se consideran como dos dimensionales y las inclusiones o espacios vacíos como tres dimensionales. En los materiales a base de grafeno (grafíticos y no grafíticos), los defectos que cobran mayor importancia son los cero y uno dimensionales. Muchos estudios han evidenciado que los defectos son de gran importancia para los procesos de adsorción. La presencia de

estos defectos en la estructura del grafeno crea sitios altamente reactivos para la adsorción de diversas especies, por lo cual, en general la reactividad química de los materiales de carbono depende en gran medida del número de defectos superficiales presentes en el material. [31,35] La observación y el estudio experimental de defectos puntuales en el grafeno, como lo son las monovacantes y vacantes dobles, se ha reportado exclusivamente con relación a daños causados por bombardeos electrónicos (como los generados en las técnicas de microscopía) o iónicos de alta energía, bajo condiciones experimentales bien controladas y con técnicas de detección con resolución atómica.

a) Monovacante

Con la pérdida de un átomo de carbono del grafeno se genera una monovacante en la estructura. Múltiples estudios han demostrado que la monovacante puede presentar una distorsión Jahn-Teller, haciendo que la estructura simétrica inicial de la vacante se reconstruya formando un par de anillos de cinco y nueve miembros. La configuración simétrica inicial de la monovacante presenta tres átomos de carbono de baja coordinación (enlazados a sólo dos átomos de carbono vecinos) como se muestra en la Figura 12.b. Para minimizar la energía de la estructura de la vacante, se genera un enlace entre dos de los átomos de carbono de baja coordinación, generando así los anillos de cinco y nueve miembros (monovacante reconstruida, Figura 12.e), así como un aparente desplazamiento fuera del plano del tercer átomo de carbono de baja coordinación que permanece en un estado radical. [39-41] Sólo con técnicas de microscopía de alta resolución y de “aberración corregida” ha sido posible comprobar de manera experimental las estructuras teóricamente predichas para las monovacantes en el grafeno. [39,41-47]

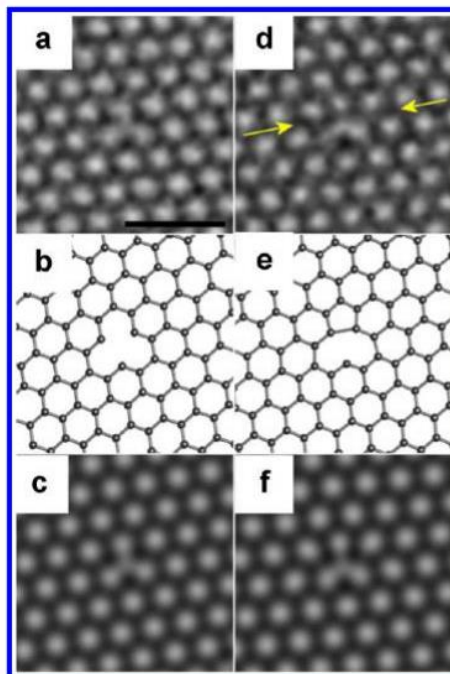


Figura 12. Imágenes AC-TEM obtenidas para una monovacante con estructura simétrica (a) y una monovacante reconstruida (d). Modelos DFT para la monovacante con estructura simétrica (b) y para la monovacante reconstruida (e). Imágenes TEM simuladas para la monovacante con estructura simétrica (c) y para la monovacante reconstruida (f). [39] Copyright © 2013 American Chemical Society.

Resultan de gran importancia química las monovacantes atómicas en el grafeno, pues poseen dos tipos de estados electrónicos localizados que están situados cerca de la energía Fermi: estados de “no unión” π y de “no unión” σ (comúnmente conocidos como estados de “enlace colgante”). La presencia de estados de “enlace colgante” en el nivel de Fermi implica que una monovacante atómica en el grafeno tiene una enorme reactividad, por lo cual, la quimisorción de átomos o moléculas en los sitios de baja coordinación en el defecto será inevitable cuando una muestra no se encuentre bajo condiciones ideales de ultra alto vacío. Estos contaminantes absorbidos, cuya estructura química exacta generalmente es desconocida, pueden cambiar las propiedades electrónicas y magnéticas de las vacantes atómicas y, por lo tanto, las propiedades del material de una manera impredecible. Se puede evitar la contaminación de las vacantes con especies desconocidas mediante la funcionalización de éstas, por la fijación de especies conocidas bajo condiciones controladas, antes de poner al material en contacto con el ambiente. La pasivación

con hidrógeno es de particular interés, ya que es probable que se utilice para muestras reales en una futura industria del grafeno. [48]

Se ha revelado que existen dos estructuras preferenciales de monovacantes hidrogenadas: totalmente monohidrogenadas y parcialmente dihidrogenadas (uno de los tres átomos de carbono de baja coordinación se encuentra enlazado a dos átomos de hidrógeno), como las que se muestran en los modelos de la Figura 13. Las vacantes monoatómicas saturadas con tres átomos de hidrógeno, uno por cada átomo de carbono de baja coordinación, muestran una señal bien definida de un estado de “no unión” π localizado en los átomos de carbono internos en la vacante (Figura 14). [48] Adicionalmente existen estudios que sugieren que el enlace C–C formado cuando se da la reconstrucción de la monovacante es de naturaleza débil y puede, en principio, romperse por la adsorción de átomos (o moléculas) como por ejemplo de hidrógeno, formando así estructuras hidrogenadas estables. [49,50]

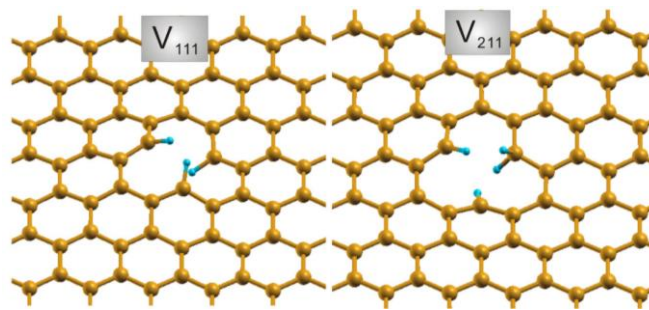


Figura 13. Estructuras preferenciales para monovacantes hidrogenadas en grafeno: totalmente monohidrogenadas (V_{111}) y parcialmente dihidrogenadas (V_{211}). [48] Copyright © 2014 American Physical Society.

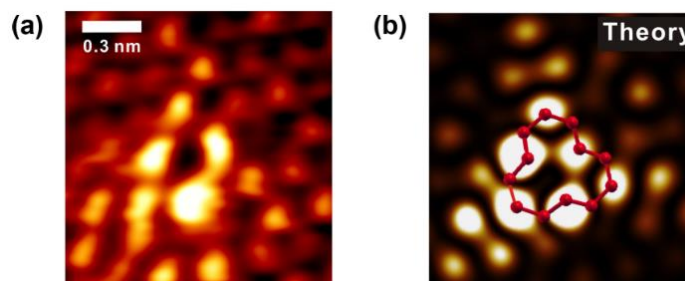


Figura 14. Comparación de las imágenes de STM para la estructura V_{111} : a) Experimental y b) Teórica. [48] Copyright © 2014 American Physical Society.

b) Doble vacante

Las vacantes dobles se pueden crear mediante la coalescencia de dos monovacantes o eliminando dos átomos de carbono vecinos de la estructura del grafeno. Estudios teóricos indican que la energía de formación de una vacante doble en el grafeno es del mismo orden que la energía de formación para una monovacante. La energía por átomo faltante resulta menor en una doble vacante y debido a esto, se sugiere que las vacantes dobles están favorecidas termodinámicamente sobre las monovacantes. [35,41,47] Los estudios experimentales de vacantes dobles en el grafeno son limitados. Con su creación in situ y/o bajo condiciones experimentales inertes, las dobles vacantes en grafeno se han reportado sin la presencia de “enlaces colgantes” σ , es decir, totalmente reconstruidas a través de la formación de nuevos enlaces C–C y en ocasiones con la reorganización de estos. Existen varias configuraciones atómicas posibles para saturar todos los “enlaces colgantes” σ de una red de grafeno donde fueron eliminados dos átomos de carbono. Las estructuras resultantes están formadas localmente por polígonos no hexagonales donde se saturan todos los “enlaces colgantes” σ generados durante la creación de la doble vacante. [42-44,46,51,52] Unos pocos reportes presentan imágenes HAADF-STEM donde la estructura de las dobles vacantes no parece estar reconstruida y parece mantener una geometría “no relajada” (Figura 15). [44,53]

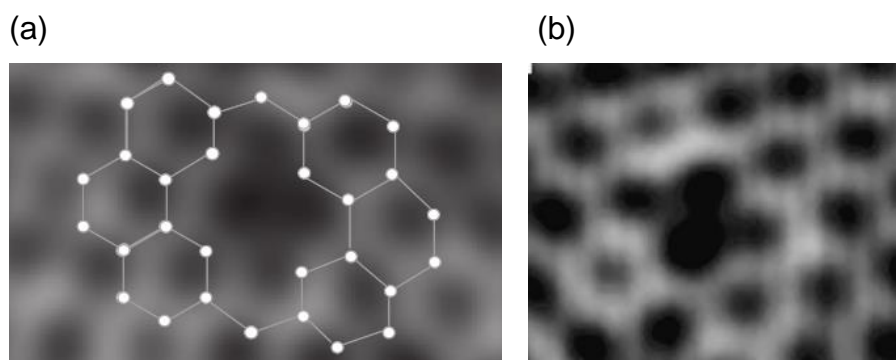


Figura 15. Imágenes HAADF-STEM de vacantes dobles en grafeno: (a) por Gass, M. H. *et al.* [44] Copyright © 2008 Macmillan Publishers Limited y (b) por Jiang, K.

& Wang, H. [53] Copyright © 2018 Elsevier Inc.

Cuando se forma una doble vacante bajo condiciones no inertes (controladas o no), es de esperarse la quimisorción de átomos o moléculas para saturar los “enlaces colgantes σ ” que aparecen en los cuatro átomos de carbono internos de la doble vacante. [53-55] Si hay hidrógeno presente en el ambiente, los “enlaces colgantes σ ” de los átomos de carbono internos en una doble vacante pueden saturarse con él. [56] Estudios teóricos que concuerdan bien con las observaciones experimentales reportan que, según la naturaleza química/electrónica de las especies que saturan los “enlaces colgantes σ ” en una doble vacante, se pueden presentar o no estados π fuertemente localizados en los sitios de borde interno de una doble vacante. [38]

c) Defectos topológicos: dislocaciones y fronteras de grano

Un defecto topológico es una reconstrucción local de la red hexagonal de carbono en el grafeno para formar anillos de carbono no hexagonales. Los defectos topológicos más simples en el grafeno se presentan con la aparición de anillos pentagonales o heptagonales individuales. El emparejamiento de un pentágono y un heptágono es energéticamente favorable debido a la cancelación de la curvatura, lo que da como resultado pares pentágono-heptágono (5-7) conocidos como núcleos de dislocación (Figura 16). Mediante STM y HRTEM se han observado defectos de pares 5-7 tanto en nanotubos de carbono como en grafeno. Los defectos topológicos pueden modificar las propiedades electrónicas del grafeno modificando de esta forma la reactividad. Estudios experimentales han identificado a los defectos topológicos como bloques de construcción para los límites de grano en el grafeno policristalino. Pueden existir anillos no hexagonales de cinco, siete y ocho miembros en los límites del grano para acomodar el desajuste de red entre dos dominios de grafeno con diferente orientación (Figura 17). [57]

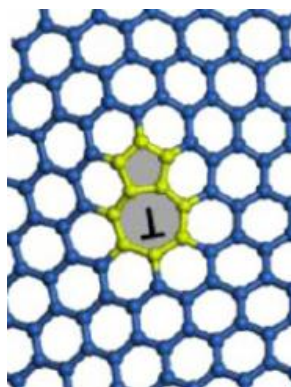


Figura 16. Núcleo de dislocación en una lámina de grafeno: par pentágono-heptágono (5-7). [57] Copyright © 2013 American Chemical Society.

Los defectos en la red tipo panal de grafeno rompen la simetría de traslación y dan lugar a estados de electrones cuasilocalizados en la energía Fermi. Estos estados se extienden a lo largo de varios nanómetros alrededor de los defectos como se ha observado con STM en el grafito. [58] Diversos estudios informan que las dislocaciones y fronteras de grano presentan una reactividad mejorada y son importantes defectos intrínsecos que pueden utilizarse para la ingeniería de materiales basados en grafeno. [58-61] Se ha demostrado teóricamente que los arreglos atómicos no hexagonales en el grafeno presentan una mayor reactividad química que la estructura hexagonal ideal y este comportamiento también se encuentra presente en las fronteras de grano en el grafeno. [62]

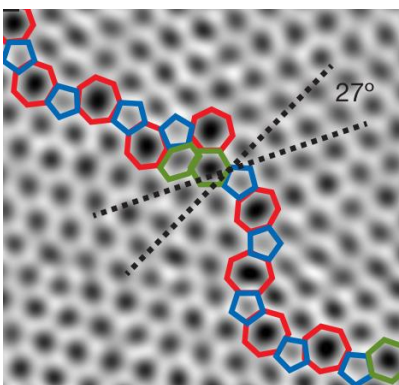


Figura 17. Imagen de resolución atómica ADF-STEM de un límite del grano delimitado de cristales de grafeno. [63] Copyright © 2011 Macmillan Publishers Limited.

4.4 Materiales de carbono como electrodos

En la actualidad los materiales de carbono son ampliamente utilizados en electroquímica, ya sea directamente como electrodos o en la preparación de estos, tanto en la industria como en la investigación debido principalmente a su polimorfismo estructural, estabilidad química, bajo costo, amplias ventanas de potencial operables, variada química superficial y actividad electrocatalítica que presentan para ciertas reacciones redox. Además, poseen excelentes propiedades que incluyen la capacidad de transportar una gran cantidad de corriente eléctrica, soportar temperaturas muy altas, exhibir rápida transferencia electrónica heterogénea (en el caso de carbono amorfo y grafito) y exhibir buenas propiedades mecánicas, incluso en condiciones relativamente extremas.

4.4.1 Densidad de estados electrónicos (DOS)

Conocer las propiedades electrónicas de un material utilizado como electrodo o en la preparación de uno de estos es de suma importancia. Un parámetro que es importante conocer es la densidad de los estados electrónicos (DOS). Una mayor densidad de estados electrónicos aumenta la posibilidad de que un electrón de la energía correcta esté disponible para que se transfiera del electrodo a una especie electroactiva; la velocidad de transferencia electrónica heterogénea depende, por lo tanto, de la densidad de estados electrónicos del material del electrodo. Tanto la forma como la magnitud de la distribución de la densidad de estados electrónicos para materiales de carbono varían en gran medida según la estructura de estos materiales. [64-66]

La densidad de estados electrónicos en materiales gráfiticos se puede incrementar mediante el desordenamiento de su estructura atómica, de tal forma que las especies electroactivas exhiban velocidades de transferencia de electrones crecientes, pero en cantidades variables. Cuando se genera un desordenamiento en la estructura, la superficie se altera de tal manera que se introducen defectos superficiales que aumentan la densidad de estados electrónicos. [64,65] Para el caso de una lámina de grafeno infinita y el grafito cristalino ideal, existe sólo una pequeña superposición de las bandas de valencia y conducción, lo que conduce a

una densidad de estados electrónicos baja en el nivel de Fermi. Al provocar un desorden en la red de grafito se obtiene como resultado muchos estados electrónicos (de defectos y localizados en éstos) con energías entre las bandas de conducción y de valencia, llenando efectivamente la densidad de estados cerca del nivel de Fermi, esto provoca que la transferencia de electrones sea más rápida, pues existe una alta densidad de estados electrónicos en el electrodo, mismos que coinciden con el valor de E° del sistema redox involucrado. [66]

Por ejemplo, en el caso del grafeno, el grafeno prístino sin defectos debe presentar un mal comportamiento electrocatalítico y, por el contrario, el grafeno que posee un alto grado de defectos debe presentar mejoras en la constante de velocidad observada para una cierta reacción electroquímica. [64,65] Independientemente de la superficie considerada, si los defectos son mucho más reactivos que una superficie perfecta hacia un proceso redox en particular, los valores de k^o aparentes serán controlados en gran medida por tales defectos. [67]

4.4.2 Transferencia electrónica heterogénea

En electroquímica las reacciones de transferencia de electrones están determinadas por la relación que existe entre la interacción del reactivo con el solvente (y otras especies en solución) y con los niveles electrónicos de la superficie del electrodo. La fuerza de la interacción entre los estados electrónicos del reactivo y el electrodo viene determinada por el parámetro de acoplamiento $\Delta(\varepsilon)$ (“función de quimisorción”, como se le conoce en el modelo de Anderson y Newns), donde esta cantidad refleja la estructura electrónica del material del electrodo y es proporcional a su densidad de estados electrónicos (ρ_{elec}). [68,69]

$$\Delta(\varepsilon) \approx \pi |V_{eff}|^2 \rho_{elec}(\varepsilon) \quad (Ec.5)$$

La interacción entre los niveles electrónicos de la superficie del electrodo y el reactivo se puede clasificar según tres diferentes regímenes de cinética electrónica que dependen de la fuerza del acoplamiento electrónico electrodo-reactivo: (1) Interacciones débiles, donde la reacción de transferencia electrónica procede de manera no adiabática (2) Interacciones de fuerza media, donde la reacción de

transferencia electrónica procede de forma adiabática pero la energía de activación no es afectada por el acoplamiento. Generalmente este régimen es obedecido por reacciones en las que el reactivo no está en contacto directo con el electrodo. (3) Interacciones fuertes, donde se reduce la barrera de activación para la reacción de transferencia electrónica, siendo esto un efecto catalítico (electrocatalisis). [68-70]

A pesar de que el régimen que siguen las reacciones de transferencia electrónica (adiabática o no adiabática) en la superficie de materiales de carbono continua en controversia, algunos estudios teórico-experimentales e investigaciones teóricas resaltan a favor de la transferencia electrónica no adiabática en superficies “grafénicas”. Estos estudios muestran que se puede generar un incremento notable de la constante de velocidad de transferencia electrónica para ciertas modificaciones en superficies “grafénicas”, lo cual se relaciona con un aumento en la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. [70-72]

Zhong et. al. reportaron que el control preciso de la densidad de defectos de tipo vacante, introducidos mediante irradiación de Ar^+ , puede mejorar y ajustar con precisión la velocidad de la transferencia electrónica heterogénea en el grafeno. La actividad electroquímica mejorada puede entenderse por la densidad de estados electrónicos alta cerca del nivel de Fermi en el grafeno defectuoso, que amplía la superposición entre los estados electrónicos del grafeno y el par redox. [73]

Estudios recientes han demostrado que diferentes defectos en el grafeno podrían aumentar la constante de velocidad de transferencia electrónica para diferentes rangos de potenciales redox. [74] Se observa que los defectos provocan a una actividad electroquímica no uniforme y actúan como sitios catalíticos para la transferencia electrónica. La actividad superficial no uniforme surge debido a que los estados electrónicos inducidos por defectos están localizados en éstos. La constante de velocidad local por encima de los defectos puede ser 3 órdenes de magnitud mayor que la de la superficie de grafeno cercana. [75]

4.4.3 Electroquímica de los materiales de carbono

McCreery presenta cuatro puntos principales con respecto a la reactividad electroquímica de los electrodos de carbono: 1) Debe haber suficientes estados electrónicos en el material del electrodo a energías cercanas al E° de los sistemas redox de interés. La densidad de estados electrónicos está determinada tanto por la microestructura del material como por los estados superficiales de los defectos y la terminación. Una densidad de estados electrónicos baja puede disminuir significativamente la velocidad de transferencia de electrones observada. 2) La transferencia de electrones y la reactividad de adsorción de los electrodos de carbono grafitico es una función importante de la cobertura de la superficie del borde en relación con el plano basal del grafito. Los sitios de borde son más reactivos a la transferencia electrónica, adsorción y modificación química y, en algunos casos, la k^0 y la capacitancia observada pueden correlacionarse cuantitativamente con la cobertura del plano de borde. 3) Los sistemas redox difieren dramáticamente en su sensibilidad al estado de la superficie del electrodo de carbono, debido a diferencias en sus mecanismos de reacción redox, carga iónica, etc. 4) Los materiales de carbono tienen más variedad tanto en volumen como en estructura superficial que los metales, y la preparación de los electrodos es particularmente importante para lograr un comportamiento electroquímico reproducible. [66] Además, como ya se vio anteriormente, es muy importante tomar en cuenta los efectos que genera la presencia de defectos.

4.5 Electrocatalisis

En las reacciones electroquímicas cuando el electrodo actúa como un catalizador heterogéneo el fenómeno se trata como electrocatalisis, que aborda el efecto del material del electrodo sobre la velocidad y el mecanismo de las reacciones electroquímicas. El fenómeno electrocatalítico ocurre principalmente cuando los reactivos, productos o intermedios se adsorben en la superficie del electrodo, lo cual modifica el mecanismo y el perfil energético de la reacción. [76,77] La electrocatalisis heterogénea y la catalisis heterogénea simple tienen muchas características en común, sin embargo, existen diferencias notables entre ambos

fenómenos, lo cual resulta de la transferencia de carga neta que ocurre en las reacciones electroquímicas. Esto último hace que la velocidad de reacción dependa de la caída de potencial electrostático que se establece en la región interfacial entre el electrodo y el electrolito, y agrega un parámetro adicional y fácilmente controlable, el potencial del electrodo. La energía de activación de las reacciones electrocatalíticas depende considerablemente del potencial aplicado, así como, de la temperatura, aunque normalmente en menor medida. El potencial del electrodo es una variable ajustable importante que puede producir cambios drásticos en la velocidad de las reacciones electrocatalíticas a baja temperatura. [76,78] Las reacciones electroquímicas siempre implican la conversión de energía química en energía eléctrica o de energía eléctrica en energía química. Optimizar estos procesos en términos de producción y consumo de energía, respectivamente, es el principal objetivo de la electrocatálisis industrial. La investigación fundamental en electrocatálisis está dirigida principalmente a comprender qué propiedades del electrodo determinan su reactividad. [76]

4.5.1 Celdas electrolíticas

La diferencia de potencial (ΔV) que se necesita aplicar a una celda electrolítica para obtener una corriente deseada se puede expresar como:

$$\Delta V = \Delta E_{eq} + \sum \eta + V_{\Omega} \quad (Ec. 6)$$

Donde ΔE_{eq} es la diferencia de potencial de equilibrio entre las dos reacciones electroquímicas involucradas, $\sum \eta$ es la suma de los sobrepotenciales, es decir, la fuerza impulsora adicional requerida para que la reacción se desarrolle a la velocidad deseada (una definición más formal de sobrepotencial se encuentra en la sección inmediata), y V_{Ω} es la suma de todas las pérdidas óhmicas, las cuales, en un caso ideal, se deben principalmente a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y a la resistencia al flujo de electrones que viajan a través del electrodo (en un sistema real también se presentan pérdidas debido a las conexiones). La caída de voltaje debido a las pérdidas óhmicas es proporcional a la densidad de

corriente y se pueden expresar a través de la ley de ohm ($V_{\Omega} = IR$). De esta forma, el costo energético de un proceso electrolítico es proporcional a ΔV . [77]

Las celdas electrolíticas consumen energía eléctrica, pues se lleva a cabo una reacción no espontánea, siendo el consumo de energía menor cuanto menor es la suma de los sobrepotenciales, lo cual puede ser el resultado de dos fuentes de sobrepotencial: las energías de activación de las reacciones de los electrodos " η_{act} " (sobrepotencial de activación, que puede originarse por una lenta transferencia de carga, reacciones químicas acopladas, etc.) y los perfiles de concentración en el electrodo debido a limitaciones de transporte de masa " η_{conc} " (sobrepotencial de concentración), lo cual puede entenderse en términos de una disminución local en la concentración de reactivo en el electrodo como consecuencia de la reacción redox, creando un gradiente de concentración con respecto al volumen en una capa de electrolito de espesor finito. Por lo tanto, la diferencia de potencial (ΔV) que se necesita aplicar a una celda electrolítica para obtener una corriente deseada se puede expresar como:

$$\Delta V = \Delta E_{eq} + \sum |\eta_{act}| + \sum |\eta_{conc}| + IR \quad (Ec. 7)$$

Donde la diferencia de potencial de equilibrio ΔE_{eq} se relaciona con la energía libre de Gibbs de la reacción general de celda según:

$$\Delta E_{eq} = -nF\Delta G \quad (Ec. 8)$$

El fin de la electrocatálisis es encontrar materiales de electrodo en los que el sobrepotencial de activación (η_{act}) es mínimo, mientras que la minimización de los sobrepotenciales de concentración y las pérdidas óhmicas es una cuestión de la optimización del diseño de la celda y las condiciones de transporte de masa, es decir, un problema de ingeniería. [76]

4.5.2 Cinética electroquímica

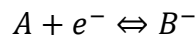
La cinética electroquímica tiene como objetivo describir la velocidad de una reacción de media celda, medida en términos de corriente (I) o densidad de corriente (j) en función del sobrepotencial (η). Para llevar a cabo una reacción faradaica a una

velocidad determinada, la fuerza impulsora de la reacción debe ser mayor que el potencial de equilibrio. La diferencia entre el potencial de equilibrio y el potencial del electrodo necesario para impulsar una cierta corriente se llama sobrepotencial (η):

$$\eta = E - E_0 \quad (\text{Ec. 9})$$

En un sistema real, este valor de sobrepotencial aplicado engloba y es el encargado de superar la energía de activación de la reacción electroquímica, las limitaciones de transporte de masa, así como las pérdidas óhmicas para así llevar a cabo una reacción faradaica a una velocidad determinada. [77]

Se considera un simple proceso de reacción de media celda con una transferencia electrónica de esfera externa:



Donde la reacción hacia adelante representa la reducción de A y la reacción hacia atrás la oxidación de B. En la aproximación de Butler-Volmer (BV) se considera una reacción de media celda electroquímica como un proceso activado, donde las velocidades de reacción hacia adelante (r_f) y hacia atrás (r_b) siguen una ley de tipo Arrhenius:

$$r_f \propto e^{-\frac{\Delta G_f^\ddagger}{RT}} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$r_b \propto e^{-\frac{\Delta G_b^\ddagger}{RT}} \quad (\text{Ec. 11})$$

ΔG_f^\ddagger y ΔG_b^\ddagger son las energías de Gibbs de activación del proceso hacia adelante y hacia atrás, respectivamente. En una reacción electroquímica, en la aproximación de Butler-Volmer, ΔG^\ddagger depende del potencial del electrodo E.

$$\frac{\partial \Delta G_f^\ddagger}{\partial (E - E_0)} = \alpha F \quad (\text{Ec. 12})$$

$$\frac{\partial \Delta G_b^\ddagger}{\partial (E - E_0)} = -(1 - \alpha) F \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde F es la constante de Faraday y el parámetro adimensional α se conoce como coeficiente de transferencia, el cual representa la fracción de la fuerza impulsora termodinámica que se utiliza a favor de la reducción, mientras $(1 - \alpha)$ es la fracción que favorece la reacción de oxidación. La aproximación asume que ΔG^\ddagger cambia linealmente con cambios en la fuerza impulsora termodinámica, es decir, el sobrepotencial $\eta = E - E_0$, y las relaciones lineales de energía libre son:

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \alpha F(E - E_0) \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - (1 - \alpha)F(E - E_0) \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde ΔG_0^\ddagger es la energía de Gibbs estándar de activación y representa la barrera intrínseca del proceso. ΔG_0^\ddagger se convierte en la barrera de activación común de las reacciones hacia adelante y hacia atrás cuando el sobrepotencial ($\eta = E - E_0$) es cero.

De esta forma, las velocidades de reacción hacia adelante ($r_f(E)$) y hacia atrás ($r_b(E)$), dependientes del potencial, se pueden escribir como:

$$r_f(E) \propto k_0 e^{-\frac{\alpha F}{RT}(E-E_0)} \quad (\text{Ec. 16})$$

$$r_b(E) \propto k_0 e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT}(E-E_0)} \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde k_0 denota la constante de velocidad estándar. [33,79]

Las densidades de corriente catódicas y anódicas son proporcionales a las velocidades de reacción hacia adelante y hacia atrás, respectivamente. Adoptando la convención generalizada de que la densidad de corriente global (j) es positiva cuando la densidad de corriente anódica es mayor que la densidad de corriente catódica, y negativa cuando domina la corriente catódica, j viene dada por la diferencia entre la densidad de corriente anódica y catódica. [76,77] La ecuación general de Butler-Volmer, asumiendo que las concentraciones de reactivo y producto son iguales, se puede formular como:

$$j = j_0 \left(-e^{-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E_0)} + e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E_0)} \right) \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde:

$$j_0 = nFk_0c \quad (\text{Ec. 19})$$

Y n es el número de electrones transferidos, c es la concentración (tomando en cuenta que bajo condiciones de equilibrio es igual para el reactivo y el producto, tanto en el bulto como en la superficie del electrodo) y j_0 se denomina densidad de corriente de intercambio de una reacción en un material de electrodo específico en un entorno específico. Esta cantidad se relaciona con una velocidad de "equilibrio" intrínseca de los procesos elementales en la superficie del electrodo. [33]

La ecuación de Butler-Volmer (Ec. 18) da una idea importante de varios aspectos de la cinética electroquímica. En el contexto de la electrocatálisis, lo más importante que nos dice es que hay dos cantidades que determinan el "grado catalítico" de un material de electrodo, que son la densidad de corriente de intercambio, j_0 , y el coeficiente de transferencia, α . Claramente, cuanto mayor sea j_0 para un α dado, menor es el sobrepotencial necesario para mantener una cierta densidad de corriente y, por tanto, mejor es el catalizador. j_0 es proporcional a k_0 , por tanto, es una medida directa de la constante de velocidad estándar de una reacción de electrodo. Sin embargo, pueden surgir errores de juicio cuando la calidad de un electrocatalizador se califica solo por j_0 . [76]

En resumen, según la teoría del estado de transición, la velocidad de una reacción se puede relacionar con la energía libre de activación ΔG^\ddagger a través de una ley de tipo Arrhenius, donde el término exponencial es un término de Boltzmann que da la fracción de reactivos que tienen suficiente energía para superar la barrera de energía libre de activación. Como se vio anteriormente, en presencia de un potencial aplicado, parte de la energía necesaria se suministra como energía eléctrica, lo que conduce a una ecuación modificada para la constante de velocidad. [80] Además, el principio fundamental de la catálisis es generar estados de transición energéticamente más favorables, de esta forma j_0 y k_0 , que están directamente

relacionados con la energía del estado de transición a través de ΔG_0^\ddagger , incrementan en la medida que ΔG_0^\ddagger se vuelve menos positivo. De esta forma, cuanto mayor sea el efecto catalítico menor es el sobrepotencial necesario para mantener una cierta densidad de corriente.

4.5.3 Adsorción en electrocatálisis

Al igual que en la catálisis heterogénea convencional, la adsorción de intermedios juega un papel central en la electrocatálisis. Los efectos electrocatalíticos relacionados con la adsorción se producen a través de una fuerte interacción superficie-adsorbato con la formación de un enlace químico (quimisorción). Sin embargo, la adsorción de una especie en un electrodo responde a una variable adicional, el potencial del electrodo, que a su vez influye en la cobertura superficial del adsorbato. La energía de adsorción (ΔG_{ads}) se utiliza para comparar la actividad electrocatalítica de distintos materiales. La adsorción de un intermedio de reacción, en un sitio energéticamente favorable en la superficie del catalizador, implica que la energía libre de activación para el paso que conduce a la formación de dicho intermedio disminuirá en una cantidad proporcional a ΔG_{ads} . Para una reacción de adsorción, un catalizador que genera una mayor estabilización energética también mostrará una barrera de activación más baja, si la adsorción es la etapa determinante de la velocidad de la reacción general, la reacción será acelerada. Sin embargo, una estabilización excesiva de dicho intermedio de reacción puede provocar la saturación de la superficie y con esto un autoenvenenamiento del catalizador. Un catalizador óptimo debe presentar una energía de adsorción óptima para los intermedios clave, este concepto se conoce como el principio de Sabatier: un catalizador activo debe adsorber un intermedio clave ni demasiado débil ni demasiado fuerte. La corriente asociada con un paso de reacción hipotético, catalizado por la adsorción de un intermedio, se puede describir con la siguiente relación de proporción:

$$j \propto (1 - \theta_x) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\alpha \Delta G_{ads}}{RT}} \quad (Ec. 20)$$

En donde ΔG^\ddagger es la energía de activación en ausencia de adsorción a un cierto valor de potencial aplicado, θ_X es la cobertura de la especie X y $(1 - \theta_X)$ es la corrección por envenenamiento a medida que la adsorción se vuelve más favorable, porque θ_X aumenta con el aumento de ΔG_{ads} . Por lo tanto, la actividad electrocatalítica de un electrodo será máxima en un valor intermedio de la energía de adsorción. Los efectos contrastantes debidos a una adsorción cada vez más fuerte dan lugar a los conocidos "diagramas de volcán" (*volcano plots*) para materiales pertenecientes a la misma clase. [77] La Figura 18 muestra una representación general de un "diagrama de volcán" (curva continua) obtenido al graficar el logaritmo natural de la densidad de corriente j , así como un gráfico para la cobertura θ (curva discontinua), ambos en función de la energía de adsorción. La actividad catalítica alcanza un máximo al aumentar la fuerza de adsorción, mientras que la cobertura aumenta monótonamente con un comportamiento gráfico sigmoideal. [76]

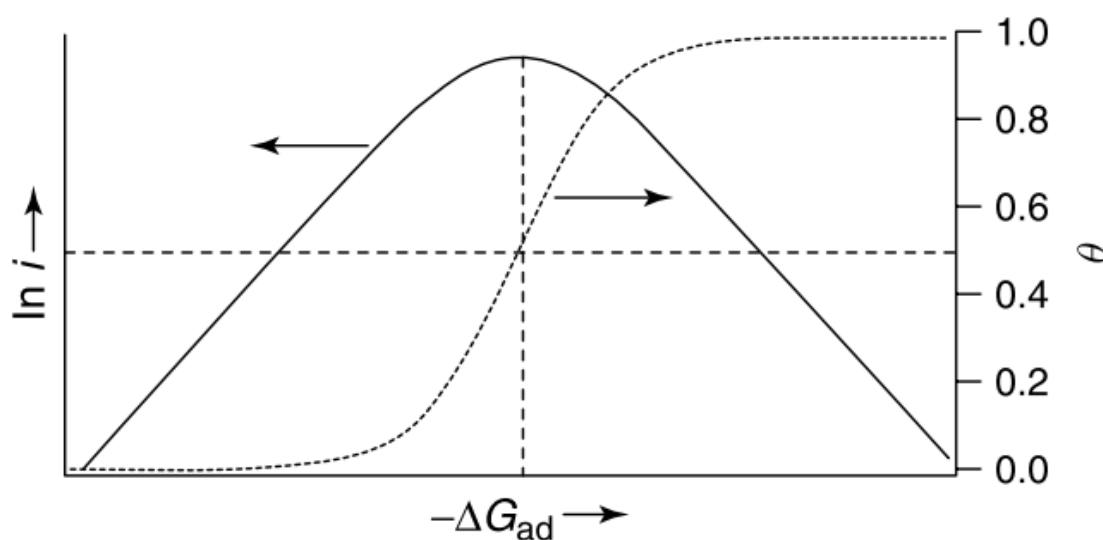


Figura 18. Actividad catalítica (curva sólida) y cobertura del intermedio (curva discontinua) en función de la energía de adsorción de Gibbs estándar del intermedio. [76] Copyright © 2008 Wiley-VCH.

4.6 Electrocatálisis computacional

Como ya se ha expuesto, la electrocatálisis involucra reacciones catalíticas que tienen lugar en un sistema electroquímico, donde la ruptura y formación de enlaces

en la superficie del catalizador se encuentra acoplado con la transferencia de iones y electrones. Gracias a la mejora constante en la potencia de los sistemas computacionales y al desarrollo de algoritmos más eficientes, ha sido posible obtener una descripción teórica cada vez más confiable de estructuras superficiales complejas, así como de procesos superficiales con base en la “teoría de la estructura electrónica de los primeros principios”, en particular la teoría de los funcionales de la densidad (DFT por sus singlas en inglés). Los métodos de la DFT se caracterizan por presentar una buena eficiencia computacional combinada con una precisión aceptable, debido a esto, los estudios teóricos ya no se han limitado sólo a fines explicativos, sino que han ido ganando cierto poder predictivo. [78]

4.6.1 Teoría de funcionales de la densidad

Los métodos de la DFT son una estrategia poderosa, a través de los cuales se puede acceder a la energía electrónica directamente desde la densidad de electrones, evitando así la necesidad de funciones de onda complejas que se utilizan en los métodos computacionales más tradicionales de la química cuántica. La implementación exitosa de los cálculos de DFT se basa en la disponibilidad de funcionales de la densidad precisos que relacionan a la densidad de electrones con la energía electrónica. [77]

La teoría de los funcionales de la densidad se basa en dos teoremas matemáticos fundamentales demostrados por Kohn y Hohenberg, así como en la derivación de un conjunto de ecuaciones que fueron realizadas por Kohn y Sham. [81,82] El primer teorema formulado por Kohn y Hohenberg para la DFT se puede enunciar de la siguiente forma: Para cualquier sistema de electrones, el potencial externo (U_{ext}) se determina únicamente, excepto para una constante, por la densidad del estado fundamental, $\rho_0(r)$. Y se acompaña del siguiente corolario: Dado que los hamiltonianos están completamente determinados, excepto por un cambio constante de energía, la función de onda completa de muchos cuerpos y el resto de las propiedades del sistema están completamente determinadas. [83] Como una conclusión general y simple de este primer teorema se tiene que: Diferentes potenciales externos siempre generarán diferentes densidades de electrones y, si

se limita el interés solo dentro de las propiedades del estado fundamental de un sistema, el conocimiento exclusivo de la densidad electrónica en un potencial externo dado es suficiente para deducir la energía total o cualquier otra propiedad. [81] El segundo teorema sobre el cual se basa la DFT se puede enunciar de la siguiente forma: Existe un funcional universal para la energía de la densidad fija $\rho_0(r)$. Para un potencial externo dado, el mínimo de energía es la energía exacta del estado fundamental que se produce para la densidad del estado fundamental exacta, $\rho_0(r)$. Donde este segundo teorema puede acompañarse del siguiente corolario: El funcional de la energía por sí solo es suficiente para determinar exactamente la energía y la densidad del estado fundamental. Los estados electrónicos excitados deben determinarse mediante otras metodologías. [83] El segundo teorema, hace referencia a una forma de encontrar la energía mínima de un sistema, demostrando que el estado fundamental de un sistema se puede buscar usando el principio variacional. Para un U_{ext} dado, si se minimiza la energía del sistema tanto como se pueda con una densidad de electrones variable, se llegará al fondo del pozo de energía, pero no por debajo de él. Esto se denomina principio variacional en el marco de la DFT y la densidad de electrones que minimiza la energía del sistema es la densidad de electrones del estado fundamental, $\rho_0(r)$. [81]

Desafortunadamente el funcional de la energía para la densidad de electrones del estado fundamental $\mathcal{F}[\rho_0(r)]$ es desconocido. Sin embargo, si consideramos que la densidad de electrones está formada por electrones que no interactúan (esto está permitido, siempre que realmente tengamos la misma densidad), podemos escribir la energía como una suma de operadores de energía individuales:

$$E[\rho(r)] = \sum_i^M \left(\langle \chi_i | \frac{-\nabla_i^2}{2} | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_v^N \frac{Z_v}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_v|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^M \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d^3r' | \chi_i \rangle + E_{XC}[\rho(r)] \quad (Ec. 21)$$

Los primeros tres términos corresponden a la energía cinética electrónica, las atracciones electrón-núcleo y las repulsiones electrón-electrón, respectivamente. La

forma de estos tres primeros términos es bien conocida. Sin embargo, se desconoce la forma del término final E_{XC} , que incluye la energía de intercambio electrónico y las energías de correlación, junto con una corrección del término de energía cinética. De aquí se puede obtener fácilmente un hamiltoniano monoeléctrico:

$$h_i^{KS} = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_v^N \frac{Z_v}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_v|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{XC} \quad (Ec. 22)$$

Donde

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (Ec. 23)$$

Como en el caso del método HF, las energías obtenidas con este hamiltoniano de un solo electrón se pueden sumar para llegar a la energía total del sistema. Sin embargo, a diferencia del método HF, el resultado es la energía exacta del sistema, en lugar de una energía aproximada. La dificultad reside en que se desconoce la forma exacta de V_{XC} . Por lo tanto, utilizar la DFT requiere aproximar este término. [18] En la actualidad, los funcionales se basan típicamente en la llamada "aproximación de gradiente generalizada" (GGA) y en las variaciones y mejoras de esta, que se combinan en "pseudopotenciales" que describen la interacción de los electrones de valencia con los núcleos y los electrones de internos, basándose en la justificación de que las propiedades químicas están determinadas principalmente por electrones externos. De esta manera, la aproximación de gradiente generalizada de la teoría de funcionales de la densidad (DFT-GGA), que incorpora pseudopotenciales, solo requiere los números atómicos de las partículas constituyentes como entrada, convirtiéndose así en un enfoque computacional ab initio. [77]

4.6.2 DFT en electrocatalisis

En particular, la DFT puede abordar cálculos que involucran procesos en la interfaz electrodo/electrolito, que van desde las vibraciones dependientes del potencial de una especie adsorbida en un electrodo hasta la evaluación de tendencias en la reactividad. [77] Al aplicar la DFT para el estudio de procesos electroquímicos

surgen complejidades adicionales debido a la naturaleza electroquímica de la interfaz catalítica. Los principales retos de la electrocatálisis computacional surgen al tratar de representar: (1) la interacción del catalizador/adsorbato con la fase líquida (electrolito), (2) los efectos de la carga de la superficie y la separación de la carga entre la superficie catalítica y la fase líquida, (3) los potenciales químicos de especies iónicas que están implicadas como reactivos o productos, y (4) la energía de los electrones que también fungen como reactivos o productos, la cual es dependiente del potencial de electrodo. Se puede hacer uso de las relaciones termodinámicas para superar los desafíos (3) y (4), pero las grandes escalas de longitud asociadas con la distribución de carga y de iones en la interfase electroquímica, así como las largas escalas de tiempo necesarias para evaluar la dinámica de la interfase líquido/sólido hace que todos los modelos de la DFT para sistemas electrocatalíticos sean una aproximación del verdadero sistema físico. [84]

4.6.2.1 Cálculos periódicos

Los cálculos periódicos de DFT son computacionalmente bastante eficientes, estos utilizan una expansión de onda plana de los estados de un electrón. Sin embargo, en la superficie de un electrodo la periodicidad tridimensional del sistema volumétrico (material de electrodo) se rompe. De esta forma, para aprovechar la eficiencia de los códigos DFT periódicos, debe establecerse una periodicidad tridimensional, lo cual se logra con el llamado enfoque de supercelda (Figura 19), en el que los electrodos están representados por losas repetidas de espesor finito que se extienden infinitamente en direcciones laterales. La distancia entre las losas debe ser lo suficientemente grande para que no haya interacción entre los electrodos, y las losas deben ser lo suficientemente gruesas para dar una buena representación de los sustratos (según el material de electrodo modelado). Estas condiciones pueden comprobarse fácilmente aumentando la altura de la supercelda y el espesor de las losas, respectivamente, hasta alcanzar la convergencia de los resultados de interés con respecto a estos parámetros. [78]

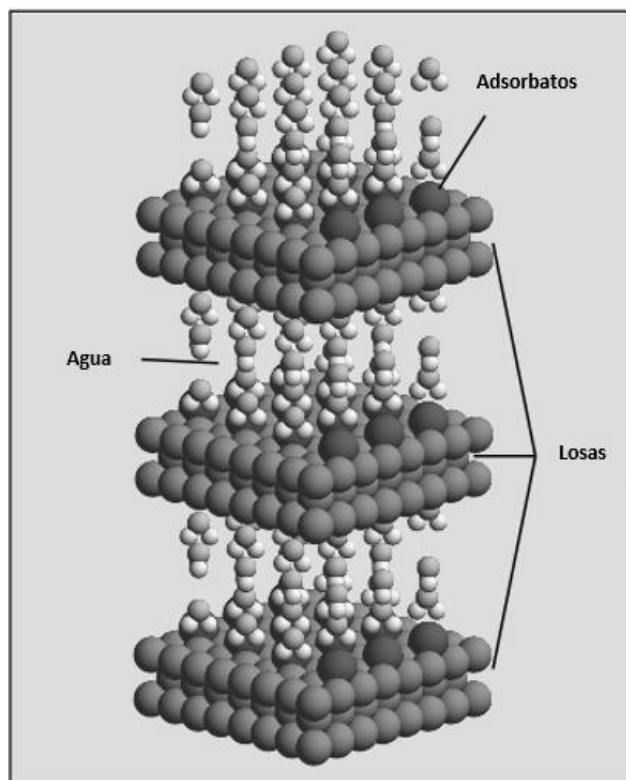


Figura 19. Ilustración del enfoque de supercelda en cálculos periódicos de la DFT para describir superficies extendidas de electrodos más un electrolito. Adaptado de la ref. [78] Copyright © 2011 John Wiley & Sons.

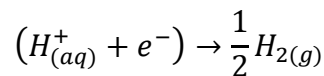
4.6.2.2 Electrodo computacional de hidrógeno (CHE)

Todos los métodos DFT aprovechan las relaciones termoquímicas para representar el potencial químico de electrones, iones o pares de electrones y iones. Nørskov et al. han empleado la relación lineal que existe entre la energía libre de reacción y el sobrepotencial aplicado en un proceso electroquímico para establecer un electrodo computacional de referencia y así realizar el cálculo de las energías libres para reacciones que involucran una transferencia acoplada protón-electrón. Debido a que este enfoque permite el uso directo de datos obtenidos a partir de cálculos DFT estándar, se ha utilizado ampliamente en el estudio de sistemas electrocatalíticos para predecir la reactividad de materiales catalizadores. [84-86]

El electrodo computacional de hidrógeno (CHE) representa una forma muy prometedora de permitir el modelado de sistemas electroquímicos, pues la inclusión

de datos mecánico-cuánticos imparte capacidad predictiva y elimina la necesidad de hacer suposiciones de simplificación drástica en el modelo. Este modelo se centra en el estudio de un mecanismo de reacción específico y la evaluación de la energía libre de los correspondientes pasos elementales, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. La introducción de información sobre la estructura electrónica en el modelo es a través de la energía libre de cada componente individual, $G_i = H_i - TS_i$, en cada uno de los pasos elementales. [19]

Teniendo en cuenta la equivalencia entre el potencial químico del hidrógeno gas y el par protón-electrón en el potencial del electrodo estándar de hidrógeno, se puede utilizar de manera directa un potencial de electrodo estándar de hidrógeno computacional para reacciones de transferencia protón-electrón. Siendo la reacción general del electrodo de hidrógeno:



En condiciones estándar, la energía libre de reacción es cero en el potencial del electrodo estándar de hidrógeno (0 V_{SHE}). De esta forma se puede escribir la siguiente relación de equilibrio:

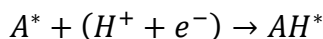
$$G_{H_{aq}^+} + G_{e^-} = \frac{1}{2}G_{H_{2(g)}} \quad (Ec. 24)$$

Lo anterior junto con la relación lineal que guarda la energía libre de los electrones con el potencial de electrodo permite determinar la energía libre del par protón-electrón sin considerar cálculos DFT directos para un protón solvatado:

$$G_{(H_{(aq)}^+ + e^-)}(U_{SHE}) = \frac{1}{2}G_{H_{2(g)}} - eU_{SHE} \quad (Ec. 25)$$

Para aplicar la ecuación anterior sólo es necesario calcular la energía libre del hidrógeno en fase gas. Además, a un valor de pH distinto de cero, $G_{(H_{(aq)}^+ + e^-)}(U_{SHE})$ debe ser corregido por $2.303RT\ln(\text{pH})$. Así, la relación anterior se puede utilizar para evaluar reacciones redox que involucran al par protón-electrón. [84,19]

Como ejemplo, para la siguiente reacción:



Donde A^* es el reactivo adsorbido y AH^* es el producto de reducción adsorbido. La energía libre para la reacción de reducción es:

$$\Delta G_{\text{red}} = G_{AH^*} - G_{A^*} - G_{H^+} - G_{e^-} \quad (\text{Ec. 26})$$

Que puede escribirse de la siguiente forma adicionando la dependencia del potencial de electrodo [84]:

$$\Delta G_{\text{red}} = G_{AH^*} - G_{A^*} - \frac{1}{2} G_{H_2(g)} - eU_{SHE} \quad (\text{Ec. 27})$$

4.6.2.3 Modelado del disolvente: Explícito/Implícito

Generalmente se utilizan dos estrategias para incluir los efectos del disolvente en los cálculos de la estructura electrónica, las cuales son conocidas como métodos de solvatación explícita o implícita. El método de solvatación explícita consiste en modelar a las especies de interés colocando de manera explícita un número limitado de moléculas de disolvente directamente circundando a dichas especies de interés. Este procedimiento resulta de particular relevancia cuando las moléculas del disolvente juegan un papel químico importante en la reacción, como puede ser la donación temporal de un protón. Sin embargo, los métodos de solvatación explícita resultan computacionalmente costosos y hasta engorrosos. Cada molécula explícita del disolvente que se adiciona en el modelo no solo incrementa el número de electrones en el sistema, sino que también incrementa el número de posibles configuraciones del disolvente que deben ser evaluadas para encontrar la configuración óptima del disolvente. Además, generalmente la DFT no describe bien las fuerzas de van der Waals, mismas que a menudo resultan ser las más importantes en las interacciones de solvatación. Debido a esto, incluso al agregar de manera explícita en el modelo una gran cantidad de moléculas de disolvente, colocadas de manera óptima, no se garantiza que un cálculo DFT con un método de solvatación explícita describa adecuadamente los efectos de solvatación. [18,87]

Para superar el costo computacional elevado de los métodos de solvatación explícita se han desarrollado los métodos de solvatación implícita. Los métodos de

solvatación implícita se basan en que los efectos de solvatación resultan principalmente de interacciones electrostáticas, por lo cual, el efecto del disolvente sobre las especies de interés puede ser representado de manera razonable como un campo eléctrico. Para hacer esto, el disolvente se modela como un dieléctrico continuo, con una cavidad en la región de la especie solvatada. La polarización del disolvente puede ser resuelta basándose en la distribución de carga del soluto en la cavidad, produciendo un campo eléctrico en la cavidad que actúa sobre la especie solvatada. Se puede abordar un método de solución autoconsistente, resolviendo la polarización del disolvente y posteriormente su efecto en la especie solvatada como parte de cada iteración del método de campo autoconsistente. [18,87]

4.7 Reducción electroquímica de CO₂

La conversión de CO₂ se puede implementar a través de distintos enfoques relacionados con reacciones termoquímicas, fotoquímicas, bioquímicas y/o electroquímicas. La reducción electroquímica de CO₂ a productos químicos o combustibles de valor agregado, utilizando energías limpias/renovables, se presenta como una estrategia de mitigación prometedora para hacer frente al efecto invernadero causado por las emisiones de carbono excesivas y con esto al cambio climático. Hoy en día la utilización eficaz de energías renovables para convertir CO₂ en combustibles o productos químicos básicos se ha vuelto de gran importancia y es uno de los principales objetivos en el campo de la tecnología y la ingeniería en conjunto con la química y la ciencia de los materiales. [88]

La electro-reducción de CO₂ presenta grandes ventajas debido a que (a) es compatible con fuentes de energía renovable libres de carbono, (b) puede operar a condiciones de temperatura y presión ambientales, (c) las reacciones se pueden controlar ajustando las condiciones externas tales como los electrolitos y los potenciales aplicados, y (d) es factible en términos de ingeniería y economía, es decir, su desarrollo a escala industrial se considera viable y del proceso se pueden obtener productos o precursores de productos de valor agregado (ácido fórmico, monóxido de carbono, metano y etileno). Sin embargo, este proceso ha presentado grandes desafíos durante mucho tiempo y continúa presentándolos debido al gran

sobrepotencial requerido para superar el paso limitante en las vías de conversión, la cinética lenta de transferencia de electrones y la baja selectividad y estabilidad del proceso. [89]

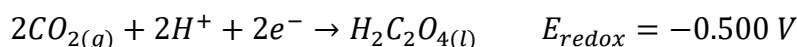
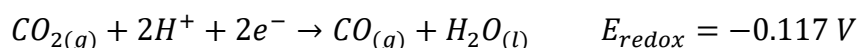
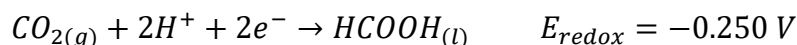
La molécula de CO₂ se encuentra completamente oxidada y es altamente estable, debido a esto, se necesitan electrocatalizadores eficientes y robustos para promover el proceso de reducción que resulta ser cinéticamente lento. Por lo tanto, el rendimiento de la reducción electroquímica de CO₂ depende directamente de las propiedades de los electrocatalizadores utilizados. La electro-reducción de CO₂ se puede realizar mediante reacciones electrocatalíticas homogéneas o heterogéneas. De manera correspondiente, los electrocatalizadores para la reducción de CO₂ se clasifican generalmente en catalizadores homogéneos y heterogéneos. En una reducción homogénea típica de CO₂, los electrocatalizadores son moléculas orgánicas o metal-orgánicas disueltas en electrolitos con centros activos únicos que interactúan con las moléculas de CO₂. Debido a su estructura molecular bien definida, los electrocatalizadores homogéneos a menudo exhiben buenas propiedades catalíticas en la reducción de CO₂. Sin embargo, existen algunas desventajas de los electrocatalizadores homogéneos, como lo son su alto costo, toxicidad y su post-separación complicada, lo cual dificulta su aplicación real en la industria. Por el contrario, los electrocatalizadores heterogéneos han despertado cada vez más interés en los últimos años debido a su fácil síntesis, menores impactos al medio ambiente, excelente eficiencia y gran potencial para aplicaciones a gran escala. A pesar de que los electrocatalizadores metálicos han sido tratados como los electrodos típicos para la electro-reducción de CO₂, en los últimos años se han reportado una variedad de nuevos electrocatalizadores heterogéneos con buenos resultados electroquímicos. Además, la aparición de estos nuevos electrocatalizadores heterogéneos ha dado paso a estudios más profundos y detallados sobre el mecanismo de la electro-reducción de CO₂. [90]

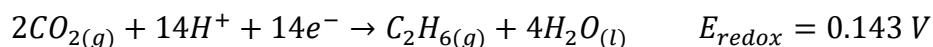
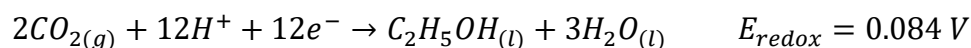
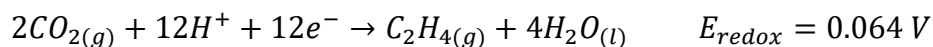
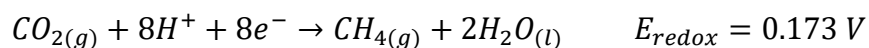
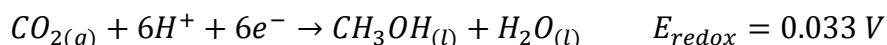
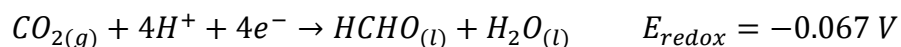
La aplicación industrial de la electro-reducción de CO₂ aún resulta inviable debido al alto sobrepotencial requerido, poca durabilidad en funcionamiento, baja densidad de corriente y eficiencia faradaica insuficiente. Esta última está relacionada con la

fracción de la carga eléctrica que se utiliza para la formación de un producto específico, a velocidades de reacción prácticas. [91] Para que el proceso de electro-reducción de CO₂ sea económicamente viable aún es necesario realizar diferentes avances en la optimización de los catalizadores. Los electrocatalizadores prometedores para la electro-reducción de CO₂ deben presentar un bajo sobrepotencial, una alta densidad de corriente y una buena estabilidad, mientras que simultáneamente las reacciones en competencia deben suprimirse fuertemente para producir los productos deseados con alta selectividad. [90]

4.7.1 Fundamentos generales

La electro-reducción directa de CO₂ involucra la transferencia de un solo electrón para generar radicales aniónicos CO₂ (CO₂^{•-}). Sin embargo, este paso tiene un potencial de equilibrio muy negativo de -1.97 V (vs. SHE) en un disolvente aprótico (DMF) y de -1.90 V en solución acuosa neutra. Otra ruta de reacción es a través de una serie de transferencias acopladas electrón-protón para reducir el CO₂ con menores costos energéticos. En un sistema electroquímico típico, el CO₂ y los protones se convierten en productos en el cátodo cargado negativamente. La reducción de CO₂ puede proceder a través de diferentes reacciones que pueden involucrar la transferencia de 2 a 18 electrones. Según el número de electrones (y protones) transferidos el CO₂ puede ser convertido en monóxido de carbono, ácido fórmico (formiato en medio alcalino), ácido oxálico (oxalato en medio alcalino), formaldehído, metanol, metano, etileno, etanol, ácido acético (acetato en medio alcalino) y propanol. La transferencia acoplada de electrones y protones facilita la reducción de CO₂ con potenciales termodinámicos en el rango de -0.2 a -0.6 V (vs. SHE en solución acuosa a pH = 7.0, electrolito 1 M, 1.0 atm y 25 °C). [91,92] Relativo al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) a pH = 0, 1.0 atm y 25 °C en solución acuosa, los potenciales termodinámicos de reducción son [91]:





El monóxido de carbono (CO) es un producto químico importante de valor agregado producido por la reducción electroquímica de CO₂ que se obtiene con la transferencia de sólo dos electrones. El CO es uno de los productos iniciales (al igual que el ácido fórmico) en la reducción electroquímica de CO₂. A través de una primer transferencia acoplada protón-electrón se forma primero el intermedio *COOH. Posteriormente, el intermedio *COOH se somete a un segundo proceso de transferencia acoplada protón-electrón y simultáneamente libera una molécula de agua, dando lugar al intermedio *CO. Finalmente, el intermedio *CO se desorbe del sitio activo para liberar el gas CO. La producción selectiva de CO requiere que los electrocatalizadores adsorban a la especie *COOH con la suficiente fuerza mientras poseen una baja afinidad hacia las especies *CO para liberar fácilmente CO. [88]

En presencia de protones, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) resulta cinéticamente más favorable sobre la electro-reducción de CO₂ (ECR) y se produce normalmente a un potencial termodinámico similar al de la ECR en soluciones acuosas. Si el intermedio *H adsorbido es más estable que los intermedios *CO o *COOH adsorbidos, esto hace que la HER sea dominante a potenciales más negativos. [91] La reducción de protones compete con la reducción de CO₂, especialmente en electrolitos acuosos, lo que provoca una selectividad inferior para los productos de carbono. [92] Por lo tanto, es importante crear catalizadores con sitios activos que minimicen la producción de hidrógeno. [93]

Hay dos enfoques principales para el estudio de la conversión de CO₂ dependiendo de si esta se estudia en soluciones acuosas o no acuosas. El problema principal en

solución acuosa es la baja solubilidad del dióxido de carbono en agua a temperatura y presión estándar, a causa de esto en la superficie del electrodo hay cantidades muy pequeñas de CO₂ disponibles para que prosiga la reacción y esta se ve limitada por transporte, además, se pueden presentar problemas de selectividad debidos a la competencia de la reacción de evolución de hidrógeno. Los disolventes con alta solubilidad para CO₂ se utilizan en la reducción electroquímica no acuosa de CO₂. Sin embargo, la alta solubilidad del CO₂ requiere una mayor densidad de corriente, pero la baja conductividad electrolítica conduce a altas pérdidas óhmicas. [94]

4.7.2 Electrocatalizadores para la reducción de CO₂

Los electrocatalizadores basados en metales a menudo presentan múltiples desventajas, que incluyen un alto costo, baja selectividad, poca durabilidad, envenenamiento por impurezas y efectos perjudiciales sobre el medio ambiente. Recientemente, se han logrado enormes avances en el desarrollo de catalizadores eficientes libres de metales a base de carbono y de bajo costo para tecnologías de energía renovable. [93] Estos materiales se presentan como una alternativa muy prometedora en la reducción electrocatalítica de CO₂, pues proporcionan beneficios muy distintivos, como son su abundancia, bajo costo, alta conductividad, buena estabilidad estructural, bajo impacto al medio ambiente y su fácil disponibilidad. [91]

Los muchos alótropos de carbono poseen morfologías altamente modificables, que pueden nanoestructurarse para obtener las propiedades electrocatalíticas deseadas. Se ha descubierto que la nanoestructuración es una estrategia eficaz para mejorar la actividad catalítica de los electrodos. Es decir, mediante la fabricación de electrocatalizadores con nanoestructuras bien desarrolladas, sus áreas superficiales pueden incrementarse significativamente, lo que da como resultado una mayor densidad de sitios activos sin alterar sus propiedades inherentes. También se pueden acoplar varias estructuras de carbono para formar nuevas nanoestructuras con un control preciso de las propiedades físicas, como el tamaño de los poros, el tipo de poros, el tamaño de las partículas y el grosor de la capa, lo cual resulta beneficioso para el rendimiento. Además, se ha descubierto que los átomos de carbono de los sitios de borde son más activos catalíticamente

que los del interior del plano basal, por lo que las estrategias empleadas para aumentar la densidad de los sitios de borde dentro de estos materiales de carbono pueden aumentar significativamente la actividad catalítica. [95]

Los materiales de carbono dopados con heteroátomos, especialmente dopados con nitrógeno, se han investigado ampliamente como catalizadores eficientes a base de carbono sin metales para la reducción electroquímica de CO_2 . Sin embargo, los sitios activos reales y el papel del dopante siguen sin estar claros. La mayoría de las discusiones sobre los sitios activos para la reducción electroquímica de CO_2 en sistemas catalizadores basados en carbono ignoran los defectos intrínsecos del material de carbono, mismos que se encuentran presentes de manera inherente en estos materiales catalizadores, tanto dopados como no dopados. Además, es bien sabido que los defectos intrínsecos del carbono mejoran el rendimiento electrocatalítico para la reacción de reducción de oxígeno, la reacción evolución de oxígeno, la reacción de desprendimiento de hidrógeno y otras más. Los estudios realizados a cerca de la electro-reducción de CO_2 sobre defectos de grafeno son apenas unos cuantos, Wang et al. reportaron haber identificado por primera vez que los defectos intrínsecos en los materiales de carbono sirven como sitios activos para la electro-reducción de CO_2 . [96] En este trabajo conformamos experimentalmente que electrodos de papel carbón son activos hacia la reacción de electro-reducción de CO_2 y por medio de un estudio teórico-computacional realizado con técnicas de la DFT fueron identificados los posibles sitios activos en el material.

5. Desarrollo experimental

Se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cuantificaciones de productos por cromatografía de gases para evaluar la actividad catalítica y la selectividad que presentan electrodos de papel carbón en la reducción electroquímica de CO_2 tanto en un medio orgánico aprótico (acetonitrilo) como en un medio acuoso.

5.1 Montaje experimental del sistema electroquímico

Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciostato modelo SP300 marca Biologic. Se utilizó una celda típica de tres electrodos con capacidad de 40.0 mL. La celda fue purgada durante 10 minutos previo a cada experimento mediante el burbujeo de N_2 o CO_2 en la fase líquida dentro de la celda a través de un tubo dispersor de gas, esto para desplazar otros gases presentes en el sistema (principalmente los componentes del aire) y saturar tanto la fase líquida como la fase gaseosa con N_2 o CO_2 . Luego de saturar el sistema el burbujeo de gas se mantuvo constante durante cada medición. Los experimentos fueron realizados bajo condiciones ambientales.

Los electrodos de trabajo se prepararon utilizando piezas de 3 x 1 cm de papel carbón comercial. Estas piezas fueron fijadas a un cable conductor de cobre (aislado) con terminaciones tipo “caimán” de acero. Posteriormente se recubrió y aisló por completo el “caimán” de acero y parte de la pieza de papel carbón con cinta de teflón para exponer sólo 1 cm^2 de la superficie de papel carbón como superficie (geométrica) de electrodo de trabajo. El montaje anterior se describe de forma gráfica en la Figura 20.

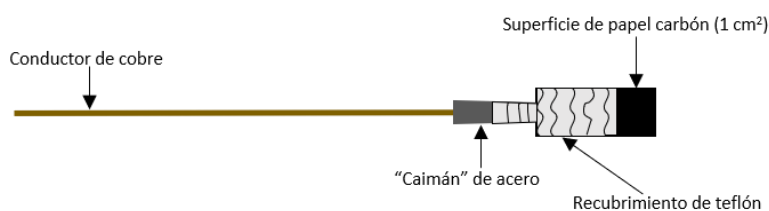


Figura 20. Representación gráfica del diseño de los electrodos de trabajo utilizados.

5.1.1 Medio orgánico

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de pseudo-referencia $\text{Ag}_{(s)}|\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}|\text{HFPTBA}_{(\text{MeCN})}$, 0.1 M y como electrodo auxiliar una barra de carbón vítreo. Se adicionaron 20.0 mL de una disolución 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (HFPTBA, Sigma-Aldrich, E.A. reagent, $\geq 99.0\%$) en acetonitrilo (Sigma-Aldrich, HPLC, $\geq 99.9\%$) seco como electrolito soporte y medio orgánico aprótico. Una representación gráfica de este montaje de celda se representa en la Figura 21.

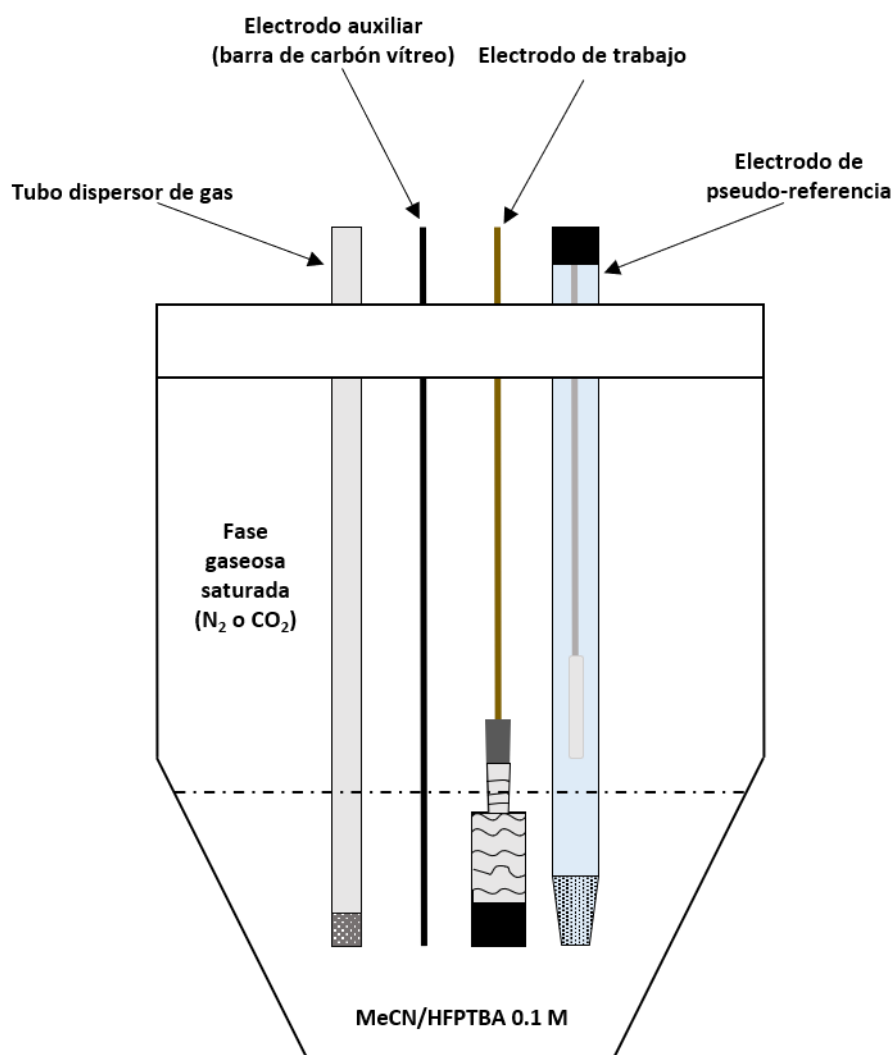


Figura 21. Representación del montaje de celda electroquímica utilizado para las pruebas en medio orgánico.

5.1.2 Medio acuoso

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{KCl}_{(ac)}$, 3.0 M y como electrodo auxiliar una malla de platino unida a un alambre del mismo material. Se adicionaron 20.0 mL de una disolución buffer de fosfatos (BPS) 0.1 M de pH 7 como electrolito soporte. Una representación gráfica de este montaje de celda se representa en la Figura 22.

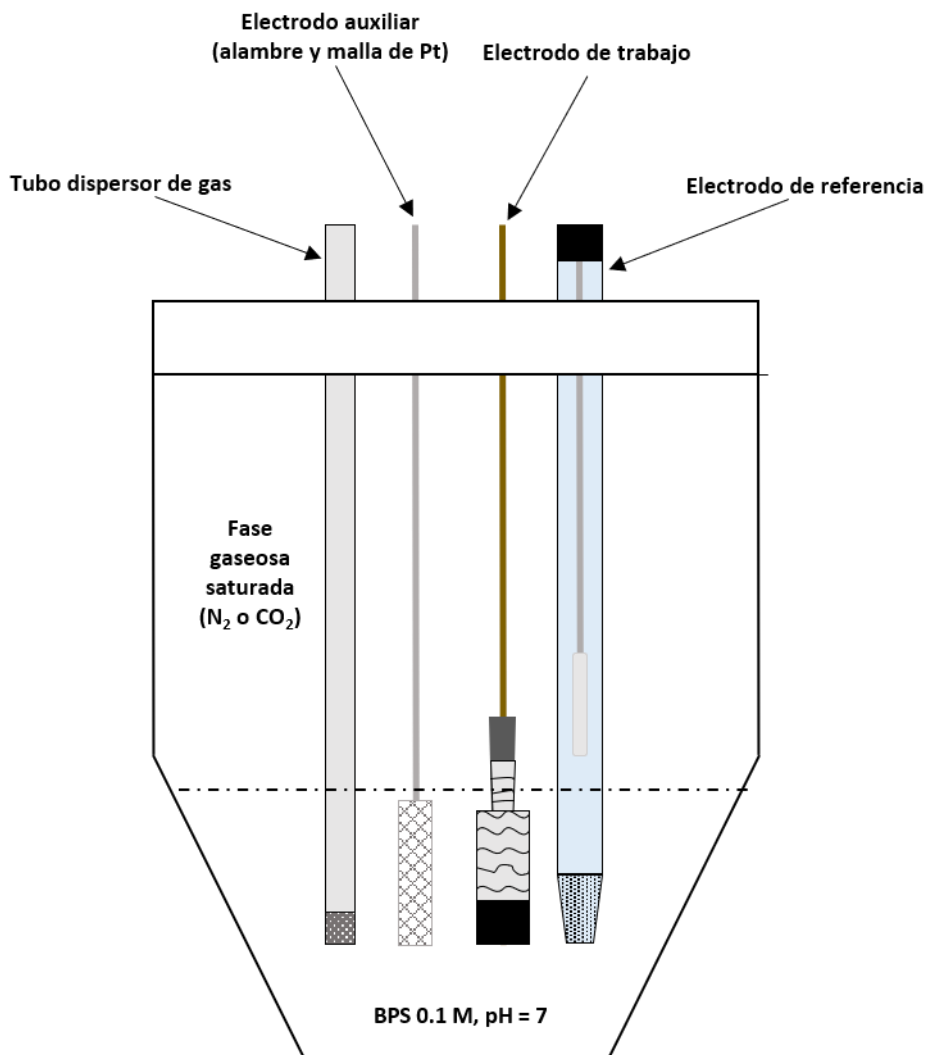


Figura 22. Representación del montaje de celda electroquímica utilizado para las pruebas en medio acuoso.

5.2 Evaluación de la actividad catalítica

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica para evaluar el comportamiento no inocente de electrodos de papel carbón en la reducción electroquímica de CO₂. Esta técnica es comúnmente utilizada para evaluar la actividad catalítica de diferentes materiales sobre conversiones electroquímicas.

La voltamperometría es una técnica que se basa en la medición de la corriente que es generada en una celda electroquímica en condiciones de polarización de concentración, es decir, se asocia con las reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión de los reactantes en el electrolito, recordando que un electrodo polarizado es aquel al que se aplica una diferencia de potencial superior a la pronosticada por la ecuación de Nernst para que tenga lugar un proceso redox. En las técnicas voltamperométricas se aplica una señal de excitación de potencial variable a un electrodo de trabajo en una celda electroquímica. La señal de excitación provoca una respuesta de corriente característica, que es la cantidad mensurable en el método. En la voltamperometría cíclica, la respuesta de corriente en el electrodo de trabajo es provocada por una señal de excitación de potencial de forma de onda triangular, donde el potencial varía de forma cíclica entre dos valores a través del tiempo (Figura 23). Primero aumenta de manera lineal hasta un valor máximo y luego disminuye también linealmente con la misma tasa de cambio hasta su valor inicial. Este proceso puede repetirse numerosas veces mientras se registra la corriente en función del tiempo y, por lo tanto, en función del potencial. [97]

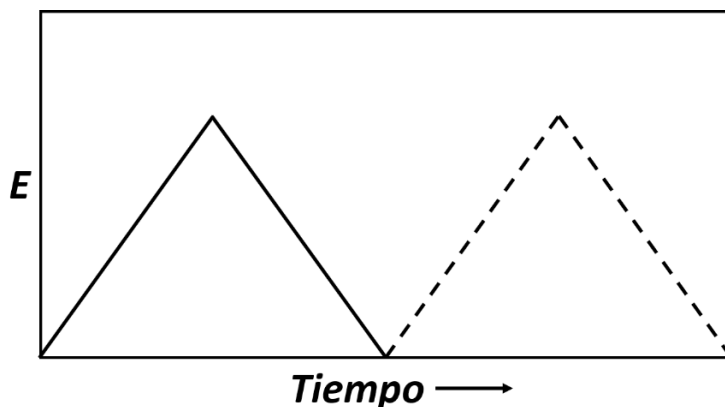


Figura 23. Perfil de la señal de excitación en voltamperometría cíclica.

Como se menciona en la sección 4.5, el sobrepotencial que se debe aplicar a un proceso electroquímico para establecer un flujo de corriente neto es una evidencia directa de la cinética del proceso. Según la aproximación de Butler-Volmer, la densidad de corriente obtenida en un proceso electroquímico, al aplicar un sobrepotencial suficiente, está directamente relacionada con la constante de velocidad de la transformación que se lleva a cabo, pues $j = j_0 \left(-e^{-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E_0)} + e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E_0)} \right)$, $j_0 = nFk_0c$ y, por tanto, tomando en cuenta una ley de velocidad de tipo Arrhenius donde $k_0 = A * e^{-\frac{E_a}{RT}}$, la densidad de corriente obtenida está relacionada con la energía de activación de la reacción redox que tiene lugar. Cuanto menor resulta el sobrepotencial que se debe imponer en un sistema electroquímico para establecer una cierta densidad de corriente, mayor es la constante de velocidad del proceso y por tanto menor la energía de activación de la reacción.

De esta forma, la voltamperometría cíclica se utiliza para caracterizar semicuantitativamente la cinética de una reacción a través los valores de potencial (o sobrepotencial) a los cuales se observa la aparición de corrientes faradaicas en un sistema electroquímicamente activo, es decir, corrientes debidas a procesos donde hay una transferencia directa de electrones entre el electrodo y una especie en disolución y que están gobernados por la ley de Faraday. Es así como las mediciones voltamperométricas proporcionan información sobre el efecto catalítico que puede presentar el material de electrodo sobre una cierta conversión electroquímica, esto mediante el análisis de los valores de potencial a los cuales se registra la aparición de un cierto proceso redox. El registro de corrientes faradaicas a menores sobrepotenciales es un indicio de menores energías de activación y, por tanto, mayores efectos catalíticos del material de electrodo sobre un cierto proceso electroquímico.

5.2.1 Medio orgánico

Para la evaluación en el medio orgánico (acetónitrilo), se realizaron mediciones de corriente para múltiples electrodos de trabajo aplicando una señal de excitación en

un intervalo de potencial de -1.400 a -2.400 V (vs. electrodo de pseudo-referencia) con una velocidad de barrido de 10 mV/s, además, se realizaron correcciones en las determinaciones a través de mediciones de la resistencia en cada nuevo montaje de la celda, realizando una compensación automática del 85 %. El electrodo de pseudo-referencia fue calibrado de manera constante con ayuda del par redox Ferroceno/Ferrocinio (Fc/Fc⁺), esto con la finalidad de referenciar las mediciones al potencial redox de este par, el cual fue determinado a través de experimentos de voltamperometría cíclica (Figura 24), así como para corregir el intervalo de potenciales de medida cuando fuera necesario para mantener la reproducibilidad del experimento.

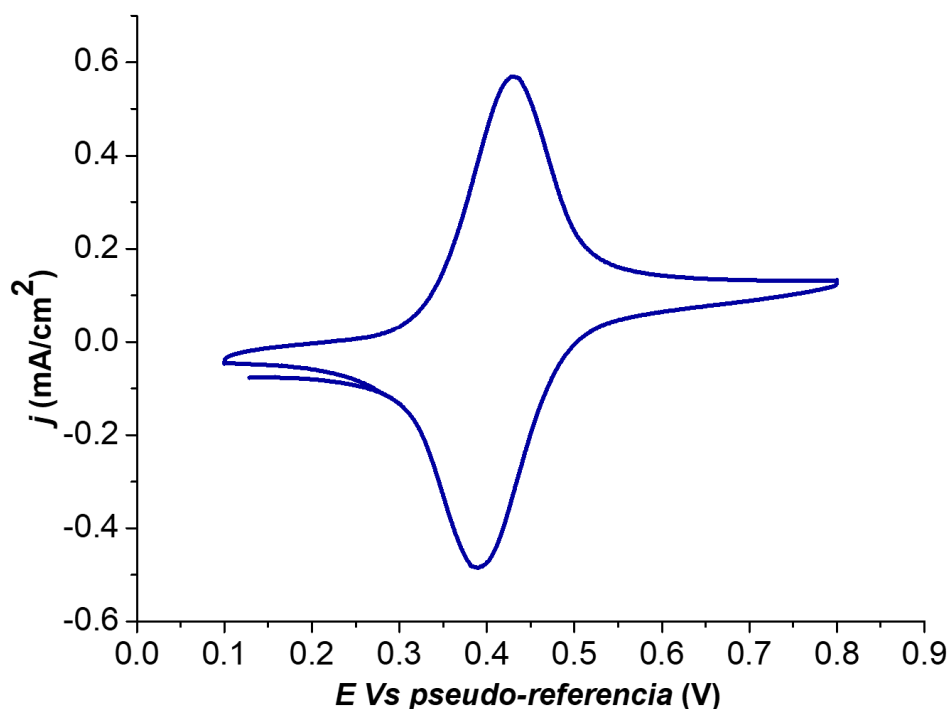


Figura 24. Determinación del potencial redox del par Ferroceno/Ferrocinio en un medio de HFPTBA 0.1 M en acetonitrilo a una velocidad de 10 mV/s.

Por último, los valores de potencial referenciados al par Ferroceno/Ferrocinio se referenciaron al electrodo normal de hidrógeno (ENH) realizando la conversión según lo reportado por Pavlishchuk & Addison. [98] De esta manera, los potenciales

referenciados al electrodo normal de hidrógeno fueron calculados de la siguiente manera:

$$E_{ENH} = E_{pseudo-ref} - E_{pseudo-ref}^{Fc/Fc^+} + 0.63 V \quad (Ec. 28)$$

Donde:

$$E_{pseudo-ref}^{Fc/Fc^+} = \frac{E_{pico\ anódico} + E_{pico\ catódico}}{2} \quad (Ec. 29)$$

Los resultados obtenidos en las voltamperometrías cíclicas, tanto en presencia de CO₂ como de N₂, para cuatro diferentes electrodos de trabajo se muestran a continuación en la Figura 25.

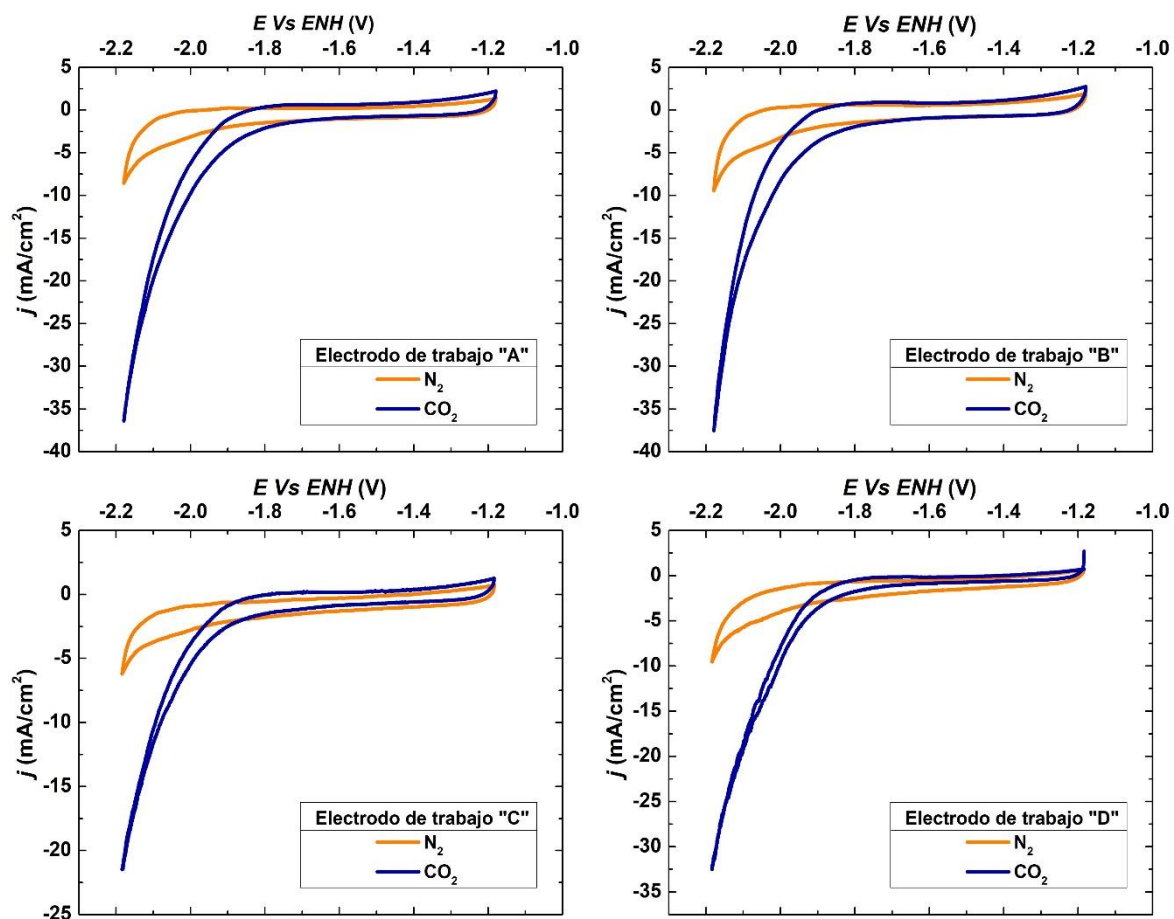


Figura 25. Voltamperogramas obtenidos para diferentes electrodos de papel carbón, en medio 0.1 M HFPTBA en acetonitrilo, en presencia de CO₂ o N₂, a una velocidad de análisis de 10 mV s⁻¹.

El sistema se saturó con CO_2 o N_2 esperando observar procesos diferentes en cada caso, en presencia de N_2 la reducción de protones remanentes en el disolvente o del electrolito soporte y en presencia de CO_2 estos mismos procesos más la reducción del mismo CO_2 . De esta manera, se obtuvo evidencia del comportamiento no inocente del material para la reducción de CO_2 al observarse señales debidas a corrientes faradaicas a valores de potencial alrededor y por debajo de -1.8 V (vs. ENH) cuando el análisis se llevó a cabo en presencia de CO_2 , como se muestra en las curvas de color azul en los gráficos de la Figura 25. Las densidades de corriente registradas, debidas a procesos faradaicos, pueden ser asociadas a reacciones de reducción del CO_2 teniendo como evidencia para esta afirmación las curvas de color naranja mostradas en los gráficos de la misma Figura 25, las cuales fueron obtenidas cuando el análisis electroquímico se llevó a cabo en un sistema idéntico, para los mismos electrodos de trabajo en cada caso, pero en presencia de N_2 en lugar de CO_2 . En estos casos en presencia de N_2 , se realizó el análisis para la misma ventana de potencial y se presentó una diferencia notoria en los registros de densidad de corriente.

Para descartar que el efecto catalítico observado se debiera a la presencia de impurezas metálicas, se realizó un proceso de limpieza al papel carbón utilizado para la preparación de los electrodos de trabajo. Para esto se dejó al material reposando en una solución de HNO_3 0.5 M durante 3 horas, posteriormente se realizaron lavados exhaustivos con agua mili-Q para retirar los remanentes ácidos utilizando sonicación en este proceso y por último las piezas de papel carbón se llevaron a un horno a una temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar la humedad. Con estas piezas de papel carbón se prepararon nuevos electrodos de trabajo y con estos se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica idénticos a los realizados cuando se utilizó papel carbón sin ningún tratamiento de limpieza para la construcción de los electrodos de trabajo. La Figura 26 muestra los resultados obtenidos para uno de estos nuevos electrodos de trabajo.

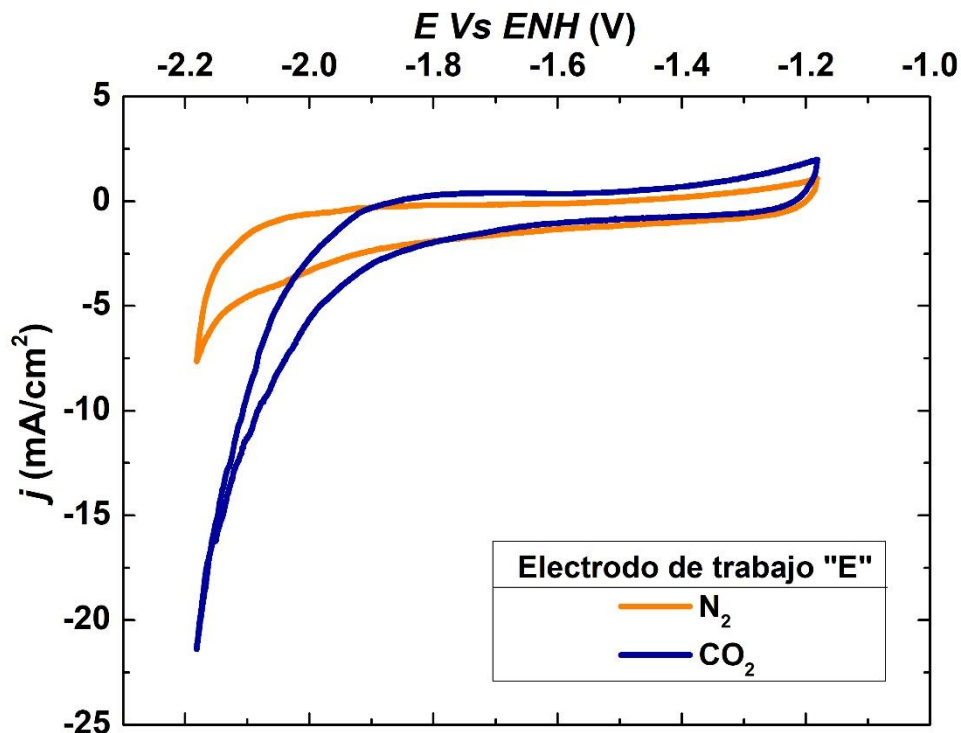


Figura 26. Voltamperograma obtenido para un electrodo de trabajo preparado con papel carbón al cual le fue realizado un proceso de limpieza, en medio 0.1 M HFPTBA en acetonitrilo, en presencia de CO₂ o N₂, a una velocidad de análisis de 10 mV s⁻¹.

Como se puede observar, los resultados que se presentan en la Figura 26 concuerdan con los resultados en la Figura 25 y esto exhibe que el tratamiento de limpieza no genera cambios en los resultados. De esta manera se puede descartar que el efecto catalítico observado sea debido a impurezas presentes en la superficie del material y es una evidencia más de que es la superficie de papel carbón la que presenta un comportamiento no inocente para la reducción electroquímica de CO₂.

Así, sobre electrodos de papel carbón y en acetonitrilo, la electro-reducción de CO₂ se presenta a valores de potencial muy por debajo (más negativos) de los valores de potencial termodinámico reportados para las transformaciones electroquímicas del CO₂ en medio acuoso (sección 4.7.1), como se puede observar en los resultados obtenidos. Esto indica que especies intermedias en la reacción pueden presentar energías relativamente altas y/o que la energía de activación del paso limitante de

la reacción pudiera ser también relativamente elevada. Los resultados ponen en evidencia que, aunque existe el fenómeno catalítico y la reducción del CO₂ se lleva a cabo, el proceso presenta aún un costo energético relativamente alto, lo cual no es una sorpresa, pues normalmente se considera inerte a la superficie de papel carbón. Aun así, estos resultados evidencian la contribución que pudiera presentar el material en cuestión en el proceso de conversión, ya que éste es utilizado de manera habitual en la preparación de electrodos para la electro-reducción de CO₂, en la mayoría de las veces como soporte para otros materiales electrocatalizadores.

Además, al analizar los voltamperogramas obtenidos (Figura 25 y Figura 26) se puede observar que no se detectan señales de reducción que puedan atribuirse a la reacción de evolución de hidrógeno a valores de potencial más positivos que el valor al cual se observa la aparición de corriente a causa de la reducción de CO₂, lo cual debería observarse tanto en presencia de CO₂ como de N₂. Esto también resulta ser un parámetro de la selectividad del proceso en el medio orgánico, es decir, no se observa actividad hacia la reacción de evolución de hidrógeno y si hacia la electro-reducción de CO₂, indicando que a pesar de requerirse un alto sobrepotencial para la electro-reducción de CO₂ este es un proceso selectivo.

5.2.2 Medio acuoso

Para evaluar el comportamiento de los electrodos de papel carbón en el medio acuoso, también se realizaron mediciones de corriente para diferentes electrodos de trabajo. En los experimentos se aplicó una señal de excitación en un intervalo de potencial de -1.000 a -1.500 V (vs. electrodo de referencia) con una velocidad de barrido de 10 mV/s e igualmente se realizaron correcciones en las determinaciones a través de mediciones de la resistencia, en cada nuevo montaje de la celda, realizando una compensación automática del 85 %. En este caso, el electrodo de referencia fue calibrado de manera constante con ayuda del par redox Fe²⁺/Fe³⁺, con la finalidad de referenciar las mediciones al potencial redox de este par y para corregir el intervalo de potenciales de medida en caso de ser necesario para mantener la reproducibilidad del experimento. De igual manera que para los experimentos en el medio orgánico, la calibración del electrodo de referencia y

determinación del potencial redox del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ se realizó a través de experimentos de voltamperometría cíclica (Figura 27).

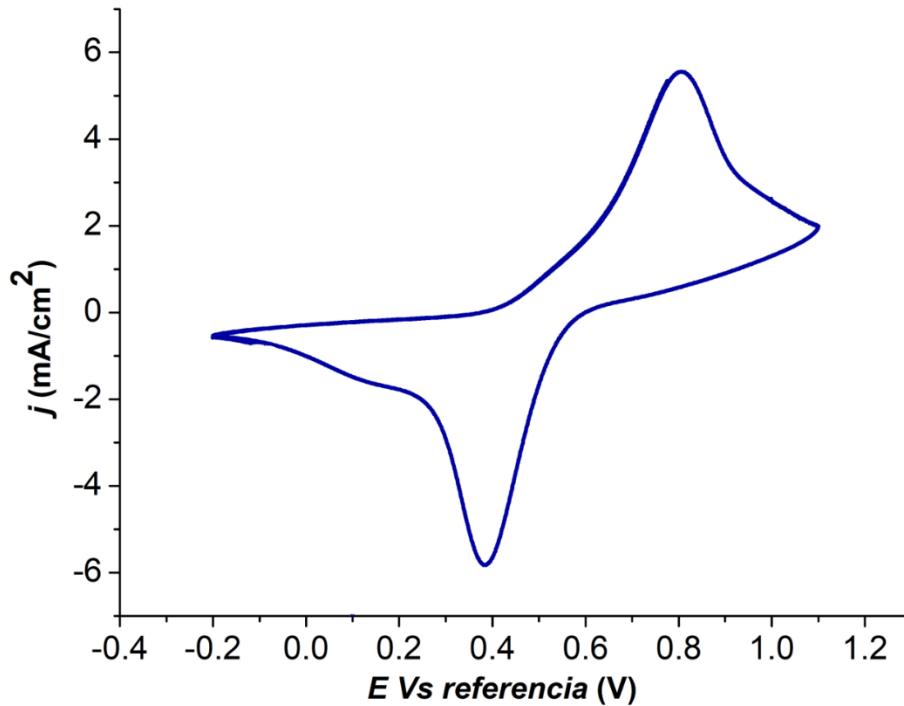


Figura 27. Determinación del potencial redox del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en medio acuoso a una velocidad de 10 mV/s.

Para las mediciones en medio acuoso los valores de potencial también fueron referenciados finalmente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) utilizando el valor de potencial redox reportado para el par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ contra el electrodo normal de hidrógeno, 0.771 V. [99] De esta manera, los potenciales referenciados al electrodo normal de hidrógeno fueron calculados de la siguiente manera:

$$E_{ENH} = E_{referencia} - E_{referencia}^{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + 0.771 \text{ V} \quad (\text{Ec. 30})$$

Donde:

$$E_{referencia}^{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = \frac{E_{pico \text{ anódico}} + E_{pico \text{ catódico}}}{2} \quad (\text{Ec. 31})$$

Los resultados obtenidos en las voltamperometrías cíclicas, tanto en presencia de CO_2 como de N_2 , para tres diferentes electrodos de trabajo se muestran a continuación en la Figura 28.

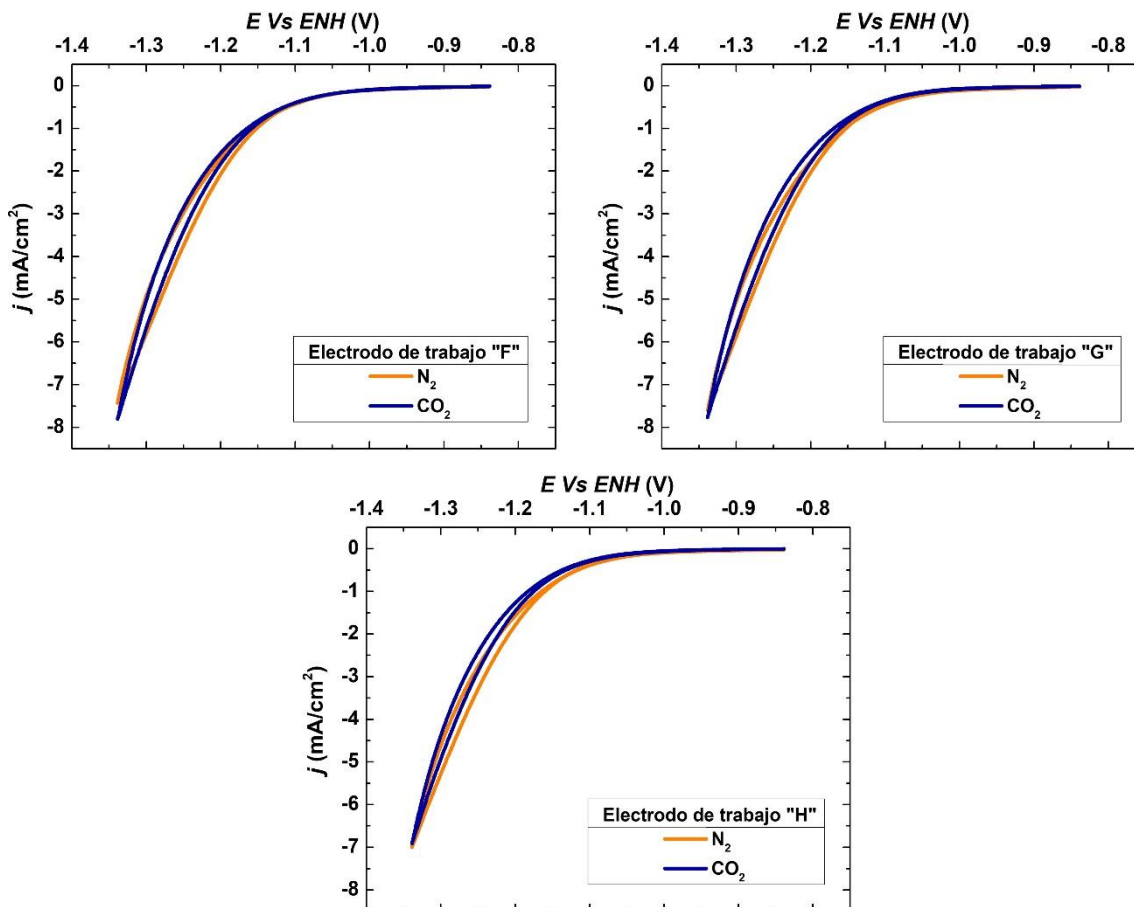


Figura 28. Voltamperogramas obtenidos para diferentes electrodos de papel carbón, en medio acuoso (BPS 0.1 M, pH = 7), en presencia de CO_2 o N_2 , a una velocidad de análisis de 10 mV s^{-1} .

En estos experimentos el sistema se saturó nuevamente con CO_2 o N_2 para observar si se obtenían registros de corriente distintos al trabajar en presencia de uno u otro gas, como se observó al trabajar en el medio orgánico. Sin embargo, como se puede observar en los voltamperogramas de la Figura 28, las voltamperometrías cíclicas generaron registros de corriente iguales al trabajar tanto en un medio saturado de CO_2 como en un medio saturado de N_2 , es decir, en medio acuoso la superficie de papel carbón presenta la misma actividad sin importar la

presencia de CO₂ o de N₂, la cual se puede atribuir principalmente a la electrólisis del disolvente (hidrólisis), siendo las corrientes de reducción registradas debidas a la reacción de evolución de hidrógeno (reducción de protones), presentando un potencial de inicio de reacción alrededor de los -1.050 V (vs. ENH). Los resultados obtenidos son una evidencia de que, en medio acuoso, la superficie de papel carbón no es selectiva hacia la reducción de CO₂, como se observó para este mismo material al trabajar en medio orgánico y en cambio, presenta una alta selectividad hacia la reacción de evolución de hidrógeno.

Estos resultados no deben causar sorpresa, pues como se mencionó en la sección 4.7.1, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) compite con la reducción de CO₂, especialmente en electrolitos acuosos, lo que provoca una selectividad inferior para los productos de carbono. [92] En aquellos casos donde la HER resulta dominante, es debido a que es cinéticamente más favorable sobre la electro-reducción de CO₂ (ECR), pues aunque se produce normalmente a un potencial termodinámico similar al de la ECR en soluciones acuosas, el intermedio *H adsorbido es más estable que los intermedios para las reacciones de electro-reducción del CO₂ y esto hace que la HER sea dominante a potenciales más negativos. [91]

5.3 Evaluación de la selectividad (resultados preliminares)

Para determinar y cuantificar los productos obtenidos, así como para evaluar la selectividad del proceso, se llevaron a cabo experimentos de cronoamperometría y también análisis por cromatografía de gases. Para la aplicación de los métodos cronoamperométricos los electrodos de trabajo fueron preparados de igual forma que como se describe en la sección 5.1 e igualmente se realizó la evaluación en acetonitrilo y en medio acuoso con las condiciones de trabajo y montajes de celda que fueron descritos en las secciones 5.1.1 y 5.1.2.

La cronoamperometría es una técnica que se basa en la medición de la corriente que se genera en una celda electrolítica como función del tiempo, lo cual es consecuencia de la imposición de un pulso de potencial sobre el electrodo de trabajo desde un valor en el que no existe ningún proceso faradaico hacia otro valor de

potencial en el que tiene lugar la transferencia de electrones del electrodo hacia una especie electroactiva o viceversa (proceso faradaico). Un potencióstato mantiene el control del voltaje a través del par electrodo de trabajo-contraelectrodo, y ajusta este voltaje para mantener la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia. [100,79]

Con los resultados obtenidos en los experimentos de voltamperometría cíclica se tuvo evidencia de a que valores de potencial de electrodo tenían lugar los procesos faradaicos (reducción de CO₂ y/o evolución de hidrógeno). Con estos resultados se establecieron los valores de potencial que habría que imponer al electrodo de trabajo para llevar a cabo los experimentos por cronoamperometría. El objetivo de este segundo método electroquímico aplicado fue llevar a cabo los procesos electroquímicos con la imposición de un potencial de electrodo suficiente para generar los productos de reacción de manera cuantitativa y así poder analizar y cuantificar estos mediante cromatografía de gases (gas-sólido). Esto junto con el monitoreo de la corriente generada por el proceso de electrólisis, con la finalidad de poderla relacionar con la cantidad de producto obtenido según las leyes de Faraday para estimar la eficiencia y selectividad del proceso.

5.3.1 Cuantificación por cromatografía de gases

En la cromatografía de gases los componentes de una muestra gaseosa (o vaporizada) se separan como consecuencia de que se reparten entre una fase móvil (gaseosa) y una fase estacionaria (líquida o sólida) contenida en una columna. La elución de la muestra se lleva a cabo mediante el flujo de la fase móvil la cual es un gas inerte. A diferencia de la mayoría de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es transportar este último a través de la columna. La cromatografía gas-sólido se basa en la adsorción de las sustancias gaseosas en la muestra sobre superficies sólidas y es útil para la separación de especies que no se retienen en columnas de gas-líquido, como por ejemplo los componentes del aire, sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y gases

nobles. [97] En la cromatografía de adsorción cuanto más fuertemente se adsorbe un soluto más lentamente atraviesa la columna. [101]

Para el análisis cromatográfico se utilizó un cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-2014 donde se realizaron inyecciones manuales de muestras tomadas de la fase gaseosa dentro de la celda electroquímica cada 30 minutos mientras eran realizados los experimentos de cronoamperometría. El equipo contaba con un detector tipo TCD para la detección de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, y con un detector tipo FID para la detección de dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, eteno y acetileno. El volumen del “loop” para inyección de muestra era de 1 μL y este se saturaba inyectando volúmenes mayores de la muestra en cada análisis. La identificación de los productos obtenidos se realizó mediante comparación con los tiempos de retención obtenidos para una mezcla de gases estándar de referencia y la cuantificación a través de una curva de calibración generada con este mismo estándar de referencia.

5.3.2 Eficiencia faradaica

La eficiencia faradaica (FE por sus siglas en inglés) se utiliza para evaluar la eficiencia de la transferencia de carga y la selectividad en una reacción electroquímica. [89] La eficiencia faradaica para la reducción electroquímica de CO_2 sobre electrodos de papel carbón se calculó de la siguiente forma:

$$FE(\%) = \frac{n_i F \Phi_i F_m}{I} * 100 \quad (\text{Ec. 32})$$

Donde n_i es el número de electrones necesarios para la reducción de CO_2 según el producto obtenido, F es la constante de Faraday, Φ_i es la fracción volumen del producto gaseoso obtenido, I es la corriente de electrólisis medida al momento de obtener la fracción Φ_i de un cierto producto y F_m es el flujo molar del CO_2 gaseoso que se burbujea en la celda durante el experimento. [102]

5.3.3 Medio orgánico

Con base en los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica (sección 5.2.1) se llevaron a cabo experimentos de cronoamperometría aplicando un valor

de potencial al electrodo de trabajo de -1.986 V (vs. ENH), siendo este un valor por arriba del potencial de inicio de reacción para la electro-reducción de CO₂ sobre los electrodos de papel carbón para así establecer el proceso de conversión del CO₂ a una densidad de corriente de 4 mA/cm² aproximadamente. Al igual que en los experimentos de voltamperometría cíclica, se realizaron correcciones en las determinaciones a través de mediciones de la resistencia en cada nuevo montaje de la celda, realizando una compensación automática del 85 %. El tiempo total de análisis fue de 90 minutos, donde el registro de la corriente se realizó cada 1 segundo. El burbujeo de CO₂ en la celda se mantuvo con un flujo de 40 mL/minuto durante todo el tiempo de análisis y para la estimación de la eficiencia faradaica se utilizó el modelo de gas ideal para la conversión de este valor a flujo molar (2.93686×10^{-5} mol/s).

La contingencia sanitaria suscitada en el país no permitió concluir las cuantificaciones de productos. Como resultados preliminares se presenta que el producto principal obtenido, de la electro-reducción de CO₂ sobre electrodos de papel carbón en acetonitrilo, resultó ser monóxido de carbono y, además, se detectó la formación de hidrógeno molecular. En la Tabla 1 se muestran los resultados preliminares obtenidos en los experimentos realizados para un electrodo de papel carbón; la concentración de CO y H₂ en las muestras, así como la corriente medida al momento de la obtención de éstas.

Tabla 1. Concentración de CO y H₂ en las muestras y corriente medida durante los experimentos de cronoamperometría.

Electrodo de trabajo	Potencial aplicado Vs. NHE (V)	t (min)	ppm CO	ppm H₂	i (mA)
I	-1.986	30	408.996	16.400	-3.82
I	-1.986	60	256.582	27.954	-3.94
I	-1.986	90	217.517	42.467	-4.07

Si bien es claro que el CO es el producto principal de la electro-reducción de CO₂ en acetonitrilo, es necesario optimizar el método cromatográfico, pues observamos indicios de que el acetonitrilo interfiere con la cuantificación de CO afectando la reproducibilidad de las medidas. No obstante, con los datos recabados de manera experimental se estimó la eficiencia faradaica para el CO y H₂ producidos. Los datos de eficiencia faradaica se muestran graficados en función del tiempo en la Figura 29, esto para analizar, de forma preliminar, la selectividad hacia productos del proceso electroquímico estudiado en el medio orgánico (acetonitrilo).

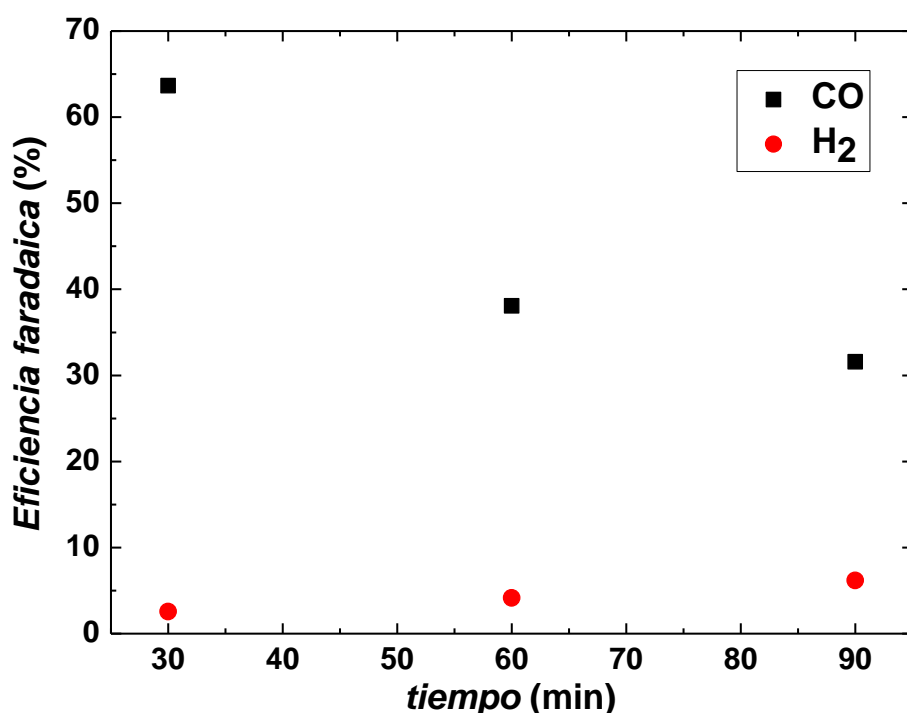


Figura 29. Eficiencia faradaica en función del tiempo para la producción de CO y H₂ utilizando el medio orgánico para el proceso a un potencial de electrodo de -1.986 V (vs. ENH).

La Figura 29 representa gráficamente el comportamiento de la selectividad de la superficie de papel carbón hacia la formación de CO a partir de CO₂ y hacia la evolución de hidrógeno a los mismos tiempos de reacción. De forma preliminar se observa una alta selectividad hacia la formación de CO, sin embargo, se observa que, con el transcurso del tiempo de reacción, parece ser que la superficie de papel

carbón presenta un comportamiento a disminuir su selectividad hacia la formación de CO y aumentar en cierta medida su selectividad para la formación de hidrógeno. Como ya se mencionó, no se pudo trabajar en la reproducibilidad de las cuantificaciones y estas observaciones en la selectividad pudieran ser a causa de los efectos catalíticos de la superficie del papel carbón o simplemente debidas a la falta de detección del CO a causa de errores en el método cromatográfico.

Además, la producción de CO y no de otros productos de carbono se puede interpretar como una consecuencia directa de que la molécula de CO no interacciona fuertemente con la superficie de papel carbón (con los sitios activos en la superficie específicamente), es decir, la especie adsorbida *CO resulta inestable y al producirse el CO éste se desorbe fácilmente de la superficie (como se menciona en la sección 4.7.1). Es debido a esta inestabilidad de la especie *CO que otros productos “mayormente reducidos” no fueron obtenidos, pues se ha informado que la especie *CO es un intermedio general para la generación de productos como el metano. [88,89] Aunque las vías mecánicas exactas de la electro-reducción de CO₂ aún se encuentran en debate, se han propuesto los posibles mecanismos de reacción, basándose tanto en cálculos teóricos como en evidencias experimentales, para la formación de diferentes productos en la reducción electroquímica de CO₂, donde estos mecanismos involucran a la especie *CO como un intermedio general. [88]

5.3.4 Medio acuoso

Al igual que para el medio orgánico, se llevaron a cabo experimentos de cronoamperometría en medio acuoso. Se aplicó un valor de potencial de -1.142 V (vs. ENH) al electrodo de trabajo, siendo este un valor por arriba del potencial de inicio de reacción observado en los resultados obtenidos mediante los experimentos de voltamperometría cíclica en medio acuoso (sección 5.2.2), para así establecer el proceso de conversión a una densidad de corriente de 4 mA/cm² aproximadamente. También se realizaron correcciones en las determinaciones a través de mediciones de la resistencia en cada nuevo montaje de la celda, realizando una compensación automática del 85 %. El tiempo total de análisis fue de 90 minutos, donde el registro

de la corriente se realizó cada 1 segundo. El burbujeo de CO₂ en la celda se mantuvo con un flujo de 40 mL/minuto durante todo el tiempo de análisis y para la estimación de la eficiencia faradaica igualmente se utilizó el modelo de gas ideal para la conversión de este valor a flujo molar (2.93686×10^{-5} mol/s).

Como ya se mencionó, la contingencia sanitaria suscitada en el país no permitió trabajar en la reproducibilidad de las cuantificaciones de productos. Como resultados preliminares se presenta que el producto principal obtenido, de la electroreducción de CO₂ sobre electrodos de papel carbón en el medio acuoso, resultó ser hidrógeno molecular y aunque en proporciones mínimas, también se detectó la formación de monóxido de carbono. En la Tabla 2 se muestran los resultados preliminares obtenidos en los experimentos realizados para un electrodo de papel carbón; la concentración de H₂ y CO en las muestras, así como la corriente medida al momento de la obtención de éstas.

Tabla 2. Concentración de CO y H₂ en las muestras y corriente medida durante los experimentos de cronoamperometría.

Electrodo de trabajo	Potencial aplicado Vs. NHE (V)	t (min)	ppm H₂	ppm CO	i (mA)
J	-1.142	30	291.465	5.087	-1.84
J	-1.142	60	457.889	26.338	-2.76
J	-1.142	90	606.680	24.442	-3.43

Con los datos anteriores se estimó la eficiencia faradaica para el H₂ y CO producidos, misma que se muestra graficada en función del tiempo en la Figura 30 para analizar, de forma preliminar, la selectividad hacia productos para el proceso estudiado en el medio acuoso.

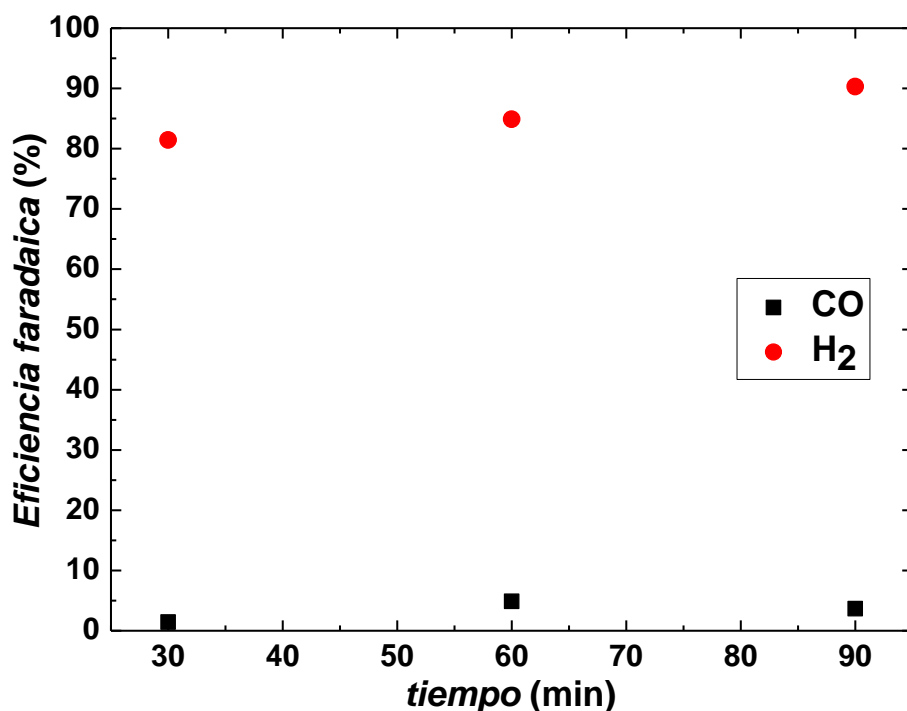


Figura 30. Eficiencia faradaica en función del tiempo para la producción de H₂ y CO utilizando el medio acuoso para el proceso a un potencial de electrodo de -1.142 V (vs. ENH).

De forma preliminar se observa que al trabajar en un medio acuoso los electrodos de papel carbón presentan una alta y notoria selectividad hacia la formación de H₂ (mayor al 80%), misma que no se ve disminuida a través del tiempo mientras se mantiene constante el potencial de reducción en el electrodo de trabajo. Así mismo, aunque parece ser que el proceso de electro-reducción de CO₂ a CO también se lleva a cabo, se observa de manera preliminar que la selectividad de la superficie hacia la formación del CO, en el medio acuoso, es mínima (menor al 10%) comparada con la selectividad hacia la formación del H₂.

5.3.5 Análisis general

Los resultados obtenidos ponen en evidencia clara que la actividad y selectividad que puede presentar la superficie de papel carbón, en la electro-reducción de CO₂, se ve directamente afectada y modificada según el medio en el cual se desarrolle el proceso. Para establecer una densidad de corriente similar (4 mA/cm²

aproximadamente) para los procesos electroquímicos en ambos medios estudiados (acetonitrilo y agua), se aplicaron potenciales de electrodo muy distintos, -1.986 V (vs. ENH) para el medio orgánico y -1.142 V (vs. ENH) para el medio acuoso. En ambos casos se detectaron como productos al CO y al H_2 . Por lo tanto, si se comparan los valores de potencial de electrodo utilizados, es evidente que la superficie de papel carbón presenta mayor actividad en el medio acuoso que en el medio orgánico para los procesos de conversión, pues el costo energético es menor en cuanto menos negativo es el potencial de electrodo aplicado para establecer las transformaciones electroquímicas a velocidades similares (lo que es equivalente a establecerlas densidades de corriente similares) y, por lo tanto, en cuanto menor es el costo energético para llevar a cabo los procesos, mayormente activa es una superficie catalítica. Sin embargo, aunque la superficie de papel carbón presenta una mayor actividad al trabajar en un medio acuoso, ésta es casi por completo selectiva hacia la evolución de hidrógeno y, por el contrario, aunque en acetonitrilo presenta menor actividad (respecto al medio acuoso), la superficie de papel carbón presenta selectividad elevada hacia la electro-reducción de CO_2 a CO .

Además, estos resultados pueden fungir como punto de partida para la comprensión de la reacción de electro-reducción de CO_2 en un medio aprótico y cómo se relaciona la disponibilidad de protones con la transformación electroquímica de CO_2 . Hay que recordar que, como se mencionó en la sección 4.7.1, la presencia de protones en el medio es de suma importancia en la electro-reducción de CO_2 , ya que éstos permiten que la conversión se lleve a cabo a través de una serie de transferencias acopladas electrón-protón para reducir el CO_2 con menores costos energéticos. De la misma forma, estos resultados pueden ayudar a comprender fenómenos relacionados con la principal reacción en competencia en medios con alta disponibilidad de protones, que es la evolución de hidrógeno como también se mencionó en la sección 4.7.1. Es importante mencionar que, aunque el electrolito soporte para los experimentos en el medio orgánico fue preparado con acetonitrilo de grado cromatográfico (libre de agua, en principio) y además tratado con malla molecular como método para la eliminación de posibles remanentes de agua, en el medio aún debían existir trazas de fuentes de protones (moléculas de agua) que

permitieran llevar a cabo el proceso de conversión del CO_2 hacia productos que de manera inherente necesitan de la transferencia de protones para poder ocurrir (ver reacciones en la sección 4.7.1).

Teniendo en cuenta lo anterior y con base en los resultados preliminares obtenidos, tendríamos que la superficie del papel carbón es altamente selectiva hacia la electro-reducción de CO_2 a CO cuando en un medio de acetonitrilo existe una fuente de protones de muy baja concentración que permite llevar a cabo la transformación a través de una vía mecanística de transferencias acopladas electrón-protón. Sin embargo, esta concentración de protones podría presentar un valor máximo, pues una alta concentración de protones (o de una fuente de estos) podría generar que se vea favorecida la producción de hidrógeno molecular sobre la electro-reducción de CO_2 . Esto quedaría evidenciado con los resultados obtenidos en los experimentos realizados en el medio acuoso, donde al tratarse de un medio prótico y al existir una alta concentración de protones, la selectividad de la superficie de papel carbón se encuentra completamente dirigida hacia la formación de H_2 .

Si bien los resultados sugieren que la disponibilidad de protones juega un papel muy importante en la selectividad, es igualmente importante investigar si el medio tiene alguna afectación sobre el mecanismo de reacción o los sitios activos. Es por ello que se realizó un estudio teórico-computacional para indagar sobre los posibles sitios activos en el material y tratar de explicar el por qué existe una diferencia en la actividad y selectividad del proceso cuando este se lleva a cabo medios distintos (agua o acetonitrilo).

6. Parte computacional

Para dar un soporte teórico a los resultados experimentales y tratar de dar una explicación un tanto más profunda y detallada a cerca de los posibles sitios activos en el material, así como el efecto del electrolito soporte sobre el fenómeno bajo estudio, se realizaron cálculos computacionales *ab-initio* utilizando los métodos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) a través del código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package).

VASP es un programa informático que se utiliza para el modelado de materiales a escala atómica, por ejemplo, para cálculos de estructura electrónica y dinámica molecular mecánico-cuántica. El programa calcula soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos, ya sea dentro de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF), resolviendo las ecuaciones de Roothaan. También se pueden implementar funcionales híbridos que combinan el enfoque Hartree-Fock con la teoría de funcionales de la densidad. Las cantidades centrales, como los orbitales de un electrón, la densidad de carga electrónica y el potencial local se expresan mediante conjuntos de bases de ondas planas. Las interacciones entre los electrones y los iones se describen utilizando pseudopotenciales o el método Projector-Augmented Wave (PAW). Para determinar el estado electrónico fundamental VASP utiliza técnicas eficientes de diagonalización de matrices iterativas. [103]

Para cualquier cálculo VASP se necesitan preparar cuatro archivos centrales de entrada:

- POSCAR: Contiene la geometría de la red y las posiciones de los átomos del sistema a estudiar.
- POTCAR: Contiene los pseudopotenciales de cada especie atómica utilizada en el cálculo.
- INCAR: Es el archivo de entrada central de VASP. Determina "qué hacer y cómo hacerlo", y contiene una cantidad relativamente grande de parámetros.

La mayoría de estos parámetros tienen valores predeterminados convenientes.

- KPOINTS: Debe contener las coordenadas y “pesos” de los puntos k o el tamaño de la malla para crear la red de puntos k.

6.1 Detalles computacionales

Todos los cálculos se realizaron mediante simulaciones DFT a través del Vienna ab-initio simulation package (VASP), con los conjuntos de bases PAW (Projector Augmented Wave) como potenciales para la descripción de los “cores” iónicos y utilizando condiciones de contorno periódicas. Se usó la aproximación de gradiente generalizada (GGA) con el funcional de correlación-intercambio de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y la energía de corte de onda plana se estableció en 450 eV en todos los cálculos.

Los sistemas superficiales se modelaron a partir de “superceldas” hexagonales de carbono (láminas de grafeno) de $8.53 \text{ \AA} \times 9.85 \text{ \AA}$ (32 átomos de carbono) con un espesor de vacío de 16 \AA . Se modelaron distintos tipos de defectos (topológicos, vacantes y bordes) y una sola especie (CO, COOH, H) se adicionó sobre un sitio en estos defectos para simular las especies adsorbidas (*CO, *COOH, *H). Durante la optimización de la estructura se permitió que los adsorbatos se relajaran en todas las direcciones mientras que las superficies modeladas se fijaron en las posiciones previamente optimizadas. Las relajaciones de los átomos se realizaron utilizando el algoritmo de gradiente conjugado (relajación estándar, que normalmente se utiliza para problemas de relajación difíciles) hasta que la fuerza máxima en cualquier átomo estuvo por debajo de 0.01 eV \AA^{-1} . En la optimización de la estructura geométrica y el cálculo autoconsistente la zona de Brillouin se muestreó utilizando una malla de puntos k Monkhorst-Pack de $5 \times 5 \times 1$ y las ocupaciones parciales (f_{nk}) para cada orbital se establecieron según una dispersión gaussiana con un ancho de 0.001 eV .

Debido a que las moléculas no tienen periodicidad, VASP no es el mejor código para calcular las propiedades electrónicas de moléculas aisladas. No obstante, es necesario realizar la relajación de una molécula si posteriormente se realizará una

interacción entre una superficie y la molécula. [104] Para realizar los cálculos de moléculas aisladas se modelaron “superceldas” cúbicas de 10 Å de longitud con una sola molécula en su interior. Los cálculos DFT se llevaron a cabo con los mismos parámetros y la misma precisión de convergencia de fuerza y energía que para los sistemas superficiales. La zona de Brillouin se muestreó utilizando una malla de puntos k Monkhorst-Pack de 1x1x1 (un solo punto k) y los operadores de proyección se evaluaron en el espacio real.

6.2 Metodología

La actividad catalítica de las superficies de papel carbon y otros materiales de carbono con estructura atómica similar, para la reducción electroquímica de CO₂ a CO, se puede estimar analizando las energías de unión que presentan los intermedios de reacción *COOH y *CO a los sitios activos en el material. Comúnmente el sobrepotencial de la reducción de CO₂ en estos sistemas surge de la primera transferencia protón-electrón para formar la especie *COOH. Para estimar las energías de adsorción de los intermedios, a potencial cero (U = 0 V) y pH = 0, se realizó la evaluación de la energía libre de los correspondientes pasos elementales en la reducción electroquímica de CO₂. Para esto las energías calculadas por la DFT se convirtieron en energías libres de la siguiente manera:

$$G = E_{DFT} + E_{ZPE} - TS \quad (Ec. 33)$$

Las energías de punto cero (E_{ZPE}) de adsorbatos y moléculas se calcularon a partir de las frecuencias de vibración obtenidas mediante los cálculos DFT a través de VASP y con la aproximación del oscilador armónico. En la mecánica cuántica, el principio de incertidumbre de Heisenberg dice (aproximadamente) que la posición y el momento de una partícula no pueden conocerse con precisión arbitraria. En el modelo clásico del oscilador armónico, debido a que el estado de energía mínima especifica tanto el momento como la posición del oscilador exactamente (como cero), no es un estado mecánico cuántico válido. La energía mecánico-cuántica más baja que puede existir para el oscilador armónico es:

$$E = E_0 + \frac{h\nu}{2} \quad (Ec. 34)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia vibracional (clásica) del oscilador. La diferencia entre esta energía y la energía mínima clásica se llama energía de punto cero. Si se tiene un conjunto de átomos que definen un conjunto de modos normales, se puede determinar la energía del punto cero de cada modo de forma independiente y así la energía mínima que puede alcanzar el conjunto de átomos es entonces:

$$E = E_0 + \sum_i \frac{h\nu_i}{2} \quad (Ec. 35)$$

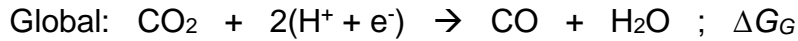
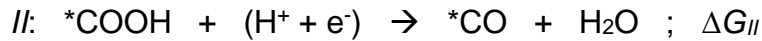
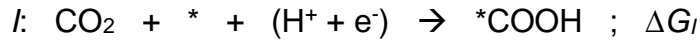
Aquí, E_0 es la energía que obtendríamos de un cálculo DFT y ν_i son las frecuencias de cada modo normal de vibración. [82] Teniendo esto en cuenta, la corrección de energía de punto cero se calculó de la siguiente forma:

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_i h c \nu_i \quad (Ec. 36)$$

Donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío (en cm/s) y ν_i las frecuencias vibracionales de los adsorbatos o moléculas (en cm^{-1}). Se consideraron sólo las contribuciones vibracionales a la entropía (S) para la obtención de la energía libre de especies adsorbidas a 298.15 K y para las especies moleculares se tomaron las entropías totales de tablas termodinámicas estándar a 298.15 K y 1 atm. Así, la contribución vibracional a la entropía para especies adsorbidas se calculó de la siguiente manera:

$$S_{vib} = k_B \sum_i \left[\frac{h c \nu_i}{k_B T \left(e^{\left(\frac{h c \nu_i}{k_B T} \right)} - 1 \right)} - \ln \left(1 - e^{-\left(\frac{h c \nu_i}{k_B T} \right)} \right) \right] \quad (Ec. 37)$$

Donde k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura en Kelvin, la cual se tomó como 298.15 K. Así, utilizando los cálculos DFT y el modelo del electrodo computacional de hidrógeno se realizó el análisis termodinámico del mecanismo de reacción para la reducción de CO_2 a CO sobre los distintos defectos de superficie modelados. El mecanismo para la reducción de CO_2 a CO sobre diferentes superficies es bien conocido y en general de la forma:



Donde *, *COOH y *CO representan un sitio activo, COOH adsorbido y CO adsorbido respectivamente. Analizando esta secuencia de reacción, la fuerza de unión de COOH y CO resulta un predictor clave del desempeño catalítico. Generalmente, la estabilización energética y la reducción de *COOH (pasos I y II) determinan la facilidad de formación de CO y el paso III puede indicar si hay envenenamiento de los sitios activos con CO.

Así mismo se estimó el potencial de inicio de reacción (U_{INICIO}) para la reducción de CO₂ a CO sobre los diferentes posibles sitios activos modelados. El potencial de inicio de reacción es un parámetro importante que se puede extraer de los diagramas de energía libre calculados y comparar directamente con los datos experimentales. Para estimarlo a través de los resultados computacionales obtenidos, este queda definido como el potencial al cual, en la dirección de formación del producto, todos los pasos de reacción se vuelven espontáneos o “exotérmicos en energía libre”. Así, este valor de potencial se calculó de la siguiente forma:

$$U_{INICIO} = \mathbf{max}((\Delta G_I, \Delta G_{II}, \Delta G_{III})/e) \quad (\text{Ec. 38})$$

Donde ΔG_i es la energía libre para el paso de reacción “i” a potencial cero ($U = 0 \text{ V}$) y e es la carga de un electrón. De esta forma, el potencial de inicio de la reacción estimado es el potencial mínimo requerido que se necesita aplicar para superar las barreras termodinámicas en el proceso de conversión del CO₂ (en la práctica también se necesita superar las barreras cinéticas).

6.2.1 Cálculos para moléculas: CO, CO₂, H₂, H₂O.

Inicialmente se llevaron a cabo los cálculos computacionales para obtener las energías DFT y frecuencias vibracionales de las moléculas de CO, CO₂, H₂ y H₂O,

y así estimar sus valores de energía libre. Las energías DFT obtenidas, así como las energías de punto cero calculadas para cada especie se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3. Energías DFT y energías de punto cero de especies moleculares.

	E_{DFT} (eV)	E_{ZPE} (eV)
CO	-14.78	0.13
CO₂	-22.95	0.31
H₂	-6.77	0.27
H₂O	-14.22	0.57

Los valores para las correcciones por entropía para el cálculo de las energías libres se obtuvieron del NIST Chemistry WebBook, siendo de 0.61, 0.66 y 0.40 eV para CO, CO₂ y H₂, respectivamente. [105] Para el caso del H₂O se utilizó un valor de 0.67 eV que es el valor en fase gaseosa a 0.035 bar, como lo utiliza normalmente Norskov et al. [85] Además, se sabe que los modelos computacionales de adsorción en superficies, que utilizan la DFT con la aproximación de gradiente generalizada (GGA), muy probablemente implican la presencia de errores considerables en la energía de fases gaseosas. Para realizar correcciones a la energía de las especies CO y CO₂ en fase gas, obtenidas mediante cálculos DFT con el funcional PBE, se utilizaron los valores reportados por Granda-Marulanda et al., 0.24 y -0.19 eV para CO y CO₂ respectivamente. [106] Los valores finales de energía libre estimados para las especies moleculares se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4. Energía libre de especies moleculares.

	G (eV)
CO	-15.50
CO₂	-23.11
H₂	-6.90
H₂O	-14.32

6.2.2 Defectos modelados (sitios activos)

Para proponer los posibles sitios activos responsables de la actividad catalítica de las superficies de papel carbón y posiblemente de otros materiales de carbono que pudieran presentar la estructura atómica modelada, para la reducción electroquímica de CO_2 a CO , se modelaron distintos tipos de defectos donde se encontrarían los diferentes sitios activos (*) a evaluar. La reducción de CO_2 a CO se simuló sobre defectos de tipo topológicos, vacantes y bordes. A través de la creación de los diferentes defectos se generaron sitios atómicos de baja coordinación y/o de diferente simetría respecto a los sitios atómicos de la estructura cristalina ideal para el grafeno. Estos sitios atómicos con propiedades diferentes fueron evaluados como los posibles sitios activos, propensos a catalizar la conversión electroquímica de CO_2 a CO .

Los defectos topológicos se modelaron mediante la creación de anillos no hexagonales de 5, 7 u 8 átomos de carbono en las superceldas hexagonales de carbono iniciales. La Figura 31 muestra cuatro diferentes arreglos geométricos de átomos de carbono presentes dentro de la superficie modelada: pentágonos, hexágonos, heptágonos y octágonos. De estos cuatro arreglos geométricos fueron evaluados cuatro sitios distintos como posibles sitios catalíticos (*) para la reducción electroquímica de CO_2 a CO , un sitio de superficie basal (anillos de 6 miembros) y tres sitios en anillos de carbono no hexagonales, que generalmente aparecen como dislocaciones y/o en defectos lineales, por ejemplo, separando dos dominios de una red con diferente orientación. Se evaluó un sitio atómico perteneciente a un arreglo pentagonal (Figura 31.G5), compartido con dos hexagonales, un sitio atómico perteneciente a un arreglo hexagonal (Figura 31.G6), compartido con dos hexagonales, un sitio atómico perteneciente a un arreglo heptagonal (Figura 31.G7), compartido con otro heptagonal y un hexagonal, y un sitio atómico perteneciente a un arreglo octagonal (Figura 31.G8), compartido con un pentagonal y un hexagonal, tal como lo indican las flechas rojas en la Figura 31.

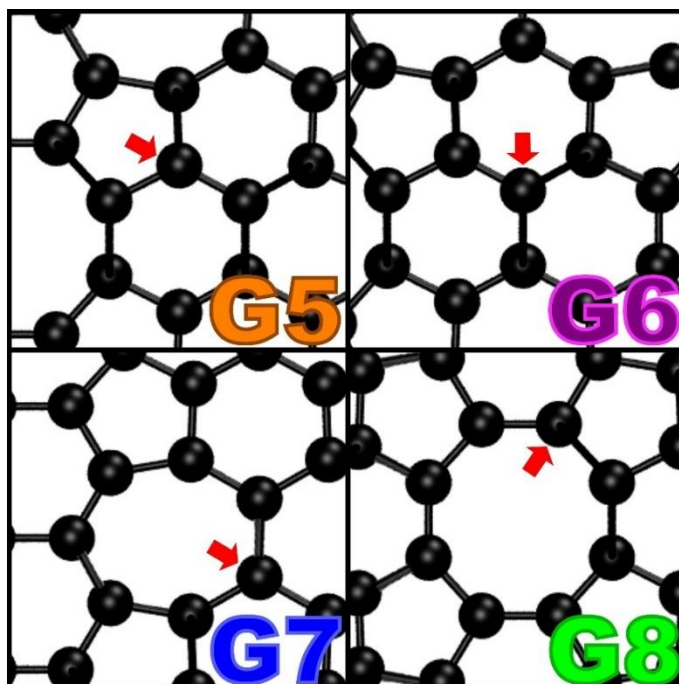


Figura 31. Sitios en defectos de tipo topológico en láminas de grafeno evaluados como sitios activos para la reducción electroquímica de CO_2 a CO .

A la vez, se modelaron vacantes hidrogenadas en las láminas de grafeno donde se generaron sitios atómicos con propiedades diferentes a las del bulto y estos se evaluaron también como posibles sitios catalíticos para la reducción electroquímica de CO_2 a CO . Se modeló una monovacante al retirar un átomo de carbono de la “supercelda” inicial. De esta forma se generaron tres sitios atómicos equivalentes con una coordinación C–C menor respecto a la de los demás átomos de carbono en la red. Luego se adicionó un átomo de hidrógeno en cada uno de los sitios de menor coordinación C–C para saturar el número de enlaces en el modelo. Uno de estos sitios atómicos equivalentes (Figura 32.V1) se evaluó como posible sitio catalítico para la reducción electroquímica de CO_2 a CO . El modelo para una doble vacante hidrogenada se realizó de manera similar, en este caso se retiraron dos átomos de carbono adyacentes de la “supercelda” inicial y fueron cuatro los sitios atómicos equivalentes que surgieron con diferentes propiedades a las de los átomos en el resto de la red. Fue uno de estos cuatro sitios equivalentes (Figura 32.V2) el evaluado como posible sitio catalítico. El mismo modelo para una doble vacante se realizó también con una orientación/posición distinta en la red, nuevamente

surgieron cuatro posibles sitios catalíticos equivalentes y uno de estos (Figura 32.V3) fue evaluado para la reducción electroquímica de CO_2 a CO .

El tercer tipo de defectos estudiados fueron tres sitios de borde hidrogenados que pueden presentarse en la superficie de materiales formados por láminas de grafeno. Las estructuras de borde más simples en una lámina de grafeno son la tipo silla y la tipo zigzag, que surgen de un corte de los enlaces C–C a lo largo o ancho de la red de grafeno. Además, estas estructuras simples de borde pueden ser modificadas y presentar algún tipo de reconstrucción generando otras estructuras más complejas. Los defectos de tipo borde se modelaron al retirar 4 átomos de carbono en los límites de la “supercelda” inicial, en la dirección X (Figura 8, sección 4.2.2) para modelar el borde tipo silla y en la dirección Y (Figura 8, sección 4.2.2) para modelar los bordes tipo zigzag. Todos los átomos en los bordes de una red presentan una coordinación menor respecto a los demás átomos que la conforman, en estos sitios de menor coordinación C-C se adicionaron átomos de hidrógeno para saturar el número de enlaces en el modelo. Al ser equivalentes, se eligió uno de los sitios atómicos en un borde tipo silla (Figura 32.E1) y fue evaluado como un posible sitio catalítico para la conversión electroquímica de CO_2 a CO . Así mismo, fue elegido y evaluado uno de los sitios atómicos en un borde tipo zigzag (Figura 32.E2). Un tercer sitio de borde estudiado y evaluado como un posible sitio catalítico es el que se muestra en la Figura 32.E3. Este tipo de borde puede explicarse como una modificación-reconstrucción de un borde tipo zigzag. Fue generado al retirar precisamente los sitios de un borde tipo zigzag, saturar los sitios de baja coordinación con átomos de hidrógeno y minimizar computacionalmente la energía de la red. Debido a las características de la estructura, fueron adicionados dos átomos de hidrógeno en cada sitio de borde para saturar la coordinación de los átomos de carbono. Para efectos del modelo, uno de estos sitios de borde fue pasivado solo con un átomo de hidrógeno, este sitio de baja coordinación, indicado con la flecha en la Figura 32.E3, fue el evaluado como un posible sitio catalítico para la conversión electroquímica de CO_2 a CO .

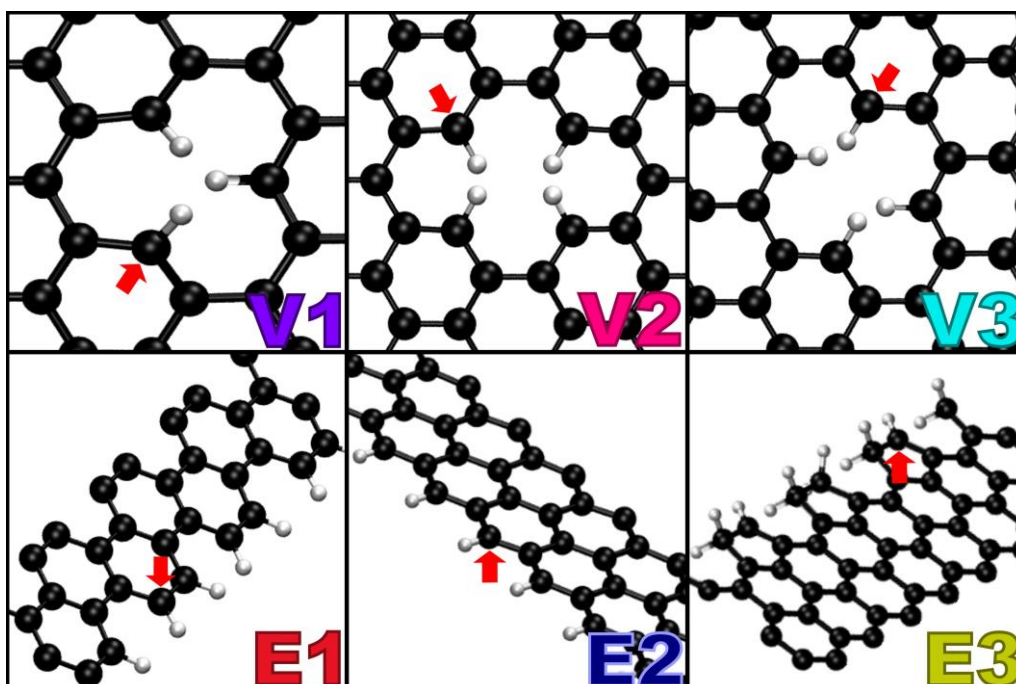


Figura 32. Sitios en defectos de vacancias (V1, V2, V3) y sitios de borde (E1, E2, E3) en láminas de grafeno evaluados como sitios activos para la reducción electroquímica de CO₂ a CO. (Átomos de carbono en color negro e hidrógeno en color blanco).

En todos los casos, después de modelar las superficies con defectos, se realizó la optimización de la geometría (la Figura 31 y la Figura 32 muestran las geometrías optimizadas) y se obtuvo la energía DFT para cada uno de los sistemas. La Tabla 5 muestra las energías DFT obtenidas. Para la evaluación de la energía libre de los pasos elementales de reacción, se tomó en cuenta sólo la energía DFT de los modelos de superficie optimizados como la energía libre del sitio de adsorción (*), como se realiza en estudios de electrocatálisis computacional de manera común. [107]

Tabla 5. Energía libre de los sitios de adsorción (*).

Sitio activo (*)	E _{DFT} = G* (eV)
G5	-234.49
G6	-234.49
G7	-234.49

G8	-234.49
V1	-292.93
V2	-288.22
V3	-288.11
E1	-284.83
E2	-297.98
E3	-294.04

6.2.3 Adsorbatos: *COOH y *CO

De la misma forma que para las moléculas y los defectos de superficie, se llevó a cabo el modelado de las especies adsorbidas *COOH y *CO sobre los sitios a evaluar como los posibles sitios activos (descritos en la sección anterior). Después de modelar los sistemas se llevó a cabo la optimización de la geometría y se obtuvo la energía DFT del estado más estable para los sistemas simulados. Así mismo se obtuvieron las frecuencias vibracionales de los adsorbatos para poder realizar las correcciones por energías de punto cero y por contribuciones vibracionales a la entropía, para así estimar los valores de energía libre para todos los sistemas. La Tabla 6 y la Tabla 7 muestran los valores obtenidos para la energía DFT y los valores estimados para la energía de punto cero, entropía vibracional a 298.15 K y energía libre de los adsorbatos (*COOH y *CO) sobre los diferentes sitios activos evaluados.

*Tabla 6. Energía DFT, energía de punto cero, entropía vibracional y energía libre de las especies *COOH.*

*COOH	E_{DFT} (eV)	E_{ZPE} (eV)	TS_{vib} (eV)	G*_{COOH} (eV)
G5	-259.59	0.66	0.21	-259.15
G6	-259.32	0.66	0.22	-258.89
G7	-259.58	0.66	0.24	-259.17
G8	-259.68	0.66	0.23	-259.26
V1	-319.23	0.66	0.21	-318.78

V2	-313.13	0.66	0.18	-312.64
V3	-313.05	0.67	0.17	-312.56
E1	-309.96	0.66	0.19	-309.49
E2	-324.35	0.66	0.21	-323.89
E3	-320.54	0.67	0.20	-320.08

Tabla 7. Energía DFT, energía de punto cero, entropía vibracional y energía libre de las especies *CO.

*CO	E_{DFT} (eV)	E_{ZPE} (eV)	TS_{vib} (eV)	G*_{CO} (eV)
G5	-249.29	0.14	0.21	-249.36
G6	-249.29	0.14	0.28	-249.43
G7	-249.29	0.14	0.13	-249.28
G8	-249.29	0.14	0.13	-249.28
V1	-307.75	0.14	0.27	-307.87
V2	-303.02	0.14	0.29	-303.17
V3	-302.92	0.14	0.19	-302.97
E1	-299.61	0.14	0.19	-299.66
E2	-312.79	0.14	0.26	-312.91
E3	-308.85	0.14	0.30	-309.02

6.2.4 Efectos de solvatación

Los resultados mostrados anteriormente son de cálculos realizados considerando a los sistemas en el vacío. Para tomar en cuenta efectos de solvatación en la energía, para efectos de comparación con los resultados experimentales, un segundo método de cálculo fue ejecutado con un modelo de solvatación implícita para agua y acetonitrilo. Los efectos de solvatación se simularon a través del código VASPsol, el cual está disponible como parche para el código VASP original. Se trata de un modelo de solvatación implícita que describe el efecto electrostático, de la cavitación y de la dispersión en la interacción entre un soluto o una superficie y un solvente, en simulaciones del código DFT-VASP. [108]

La diferenciación entre los efectos de solvatación de agua o acetonitrilo se realizó mediante la permitividad relativa de cada disolvente, que se consideró como un parámetro más en el archivo de entrada INCAR para los cálculos DFT-VASP. Al utilizar el código VASPsol se considera como caso predeterminado que el disolvente es agua, con una permitividad relativa de 78.4. Para tomar en cuenta los casos de solvatación con acetonitrilo la permitividad relativa se cambió a un valor de 37.5. Los cálculos con el modelo de solvatación implícita se llevaron a cabo utilizando las geometrías optimizadas de los sistemas en el vacío como archivos de entrada (POSCAR) para los nuevos cálculos DFT y sólo se realizaron para los modelos de superficie (superficie limpia y con adsorbatos). De esta forma se obtuvieron las energías DFT para el estado más estable de los sistemas bajo estudio considerando efectos debidos a la solvatación. Nuevamente se tomó en cuenta sólo la energía DFT como la energía libre del sitio de adsorción (*), mientras que, para estimar los valores de energía libre de los modelos con adsorbatos, se realizaron correcciones por energías de punto cero y por contribuciones vibracionales a la entropía mediante las frecuencias vibracionales obtenidas con los modelos en el vacío. La Tabla 8, Tabla 9 y Tabla 10 muestran las energías DFT, así como los valores de energía libre considerando los efectos de solvatación a través del modelo implícito.

Tabla 8. Energía libre de los sitios de adsorción () considerando efectos de solvatación mediante un modelo implícito.*

Sitio activo (*)	$E_{\text{DFT}} = G^*$ (eV)	$E_{\text{DFT}} = G^*$ (eV)
	[H ₂ O]	[MeCN]
G5	-234.44	-234.43
G6	-234.44	-234.43
G7	-234.44	-234.43
G8	-234.44	-234.43
V1	-292.90	-292.89
V2	-288.20	-288.18
V3	-288.09	-288.07
E1	-284.90	-284.87

E2	-298.06	-298.03
E3	-294.11	-294.08

Tabla 9. Energía DFT y energía libre de las especies *COOH considerando efectos de solvatación mediante un modelo implícito.

*COOH	E_{DFT} (eV)	G*_{COOH} (eV)	E_{DFT} (eV)	G*_{COOH} (eV)
	[H₂O]	[H₂O]	[MeCN]	[MeCN]
G5	-259.85	-259.40	-259.80	-259.35
G6	-259.58	-259.15	-259.53	-259.09
G7	-259.84	-259.42	-259.79	-259.37
G8	-259.94	-259.51	-259.89	-259.46
V1	-319.51	-319.06	-319.45	-319.00
V2	-313.36	-312.87	-313.31	-312.82
V3	-313.29	-312.79	-313.23	-312.74
E1	-310.19	-309.71	-310.13	-309.66
E2	-324.73	-324.28	-324.66	-324.20
E3	-320.89	-320.42	-320.81	-320.34

Tabla 10. Energía DFT y energía libre de las especies *CO considerando efectos de solvatación mediante un modelo implícito.

*CO	E_{DFT} (eV)	G*_{CO} (eV)	E_{DFT} (eV)	G*_{CO} (eV)
	[H₂O]	[H₂O]	[MeCN]	[MeCN]
G5	-249.26	-249.32	-249.24	-249.31
G6	-249.26	-249.40	-249.24	-249.39
G7	-249.25	-249.25	-249.24	-249.23
G8	-249.25	-249.25	-249.24	-249.23
V1	-307.71	-307.83	-307.69	-307.82
V2	-303.00	-303.15	-302.98	-303.13
V3	-302.89	-302.94	-302.87	-302.92

E1	-299.71	-299.76	-299.67	-299.73
E2	-312.86	-312.98	-312.83	-312.95
E3	-308.93	-309.09	-308.89	-309.06

Sin embargo, el promedio de la energía de solvatación obtenida para los adsorbatos resulta de magnitud muy similar para agua y acetonitrilo. Este resultado es evidencia de una descripción pobre de los efectos de solvatación para especies como el *COOH a través del modelo de solvatación implícita, debido a que especies con grupos –OH en general establecen interacciones fuertes con el agua mediante puentes de hidrógeno, así que debería existir una diferencia notoria en los efectos de solvatación entre el medio acuoso y el medio orgánico. A causa de esta inconsistencia, se realizaron correcciones a la energía libre de los sistemas en el vacío para tener una mejor aproximación de la energía considerando los efectos de solvatación, para las especies *COOH, a través de la adición de correcciones de solvatación "ad hoc" para un medio acuoso. Ad hoc se refiere a los efectos del solvente sobre las energías de adsorción evaluadas para un adsorbato y material específico a través de un modelo de solvatación explícita, sin embargo, una aproximación habitual es suponer que esas correcciones son igualmente válidas para otros materiales. El valor de corrección utilizado para estimar la energía libre de las especies *COOH en un medio acuoso fue de -0.45 eV. [109] La Tabla 11 muestra los valores de energía libre para las especies *COOH teniendo en cuenta las correcciones de solvatación "ad hoc" para un medio acuoso.

*Tabla 11. Energía libre de las especies *COOH considerando efectos de solvatación en un medio acuoso mediante correcciones ad hoc.*

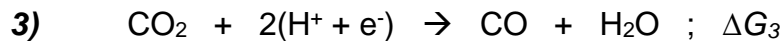
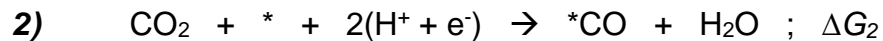
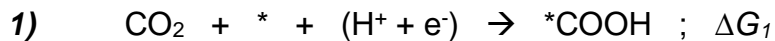
*COOH	G*COOH (eV) [H₂O_{ad hoc}]
G5	-259.60
G6	-259.34
G7	-259.62

G8	-259.71
V1	-319.23
V2	-313.09
V3	-313.01
E1	-309.95
E2	-324.35
E3	-320.53

Ya que el acetonitrilo no presenta interacciones de tipo puente de hidrógeno con las especies *COOH, utilizar el modelo implícito para la descripción de los efectos de solvatación resulta una buena aproximación.

6.3 Análisis termodinámico del mecanismo de reacción

Los cambios en la energía libre para la formación de los intermedios principales adsorbidos, *COOH y *CO, así como para la reacción global, se calcularon relativos a CO₂ y (H⁺ + e⁻) utilizando el modelo del electrodo computacional de hidrógeno (CHE). Para esto, el mecanismo de reacción para la reducción electroquímica de CO₂ a CO se puede analizar a través de las siguientes reacciones:



De esta manera las ecuaciones para el análisis termodinámico del mecanismo de reacción, a un potencial de 0 V, se pueden escribir como se muestra a continuación:

$$\Delta G_1 = G_{* \text{COOH}} - G_{\text{CO}_2} - G_* - \frac{1}{2} G_{\text{H}_2} \quad (\text{Ec. 39})$$

$$\Delta G_2 = G_{* \text{CO}} + G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{\text{CO}_2} - G_* - G_{\text{H}_2} \quad (\text{Ec. 40})$$

$$\Delta G_3 = G_{\text{CO}} + G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{\text{CO}_2} - G_{\text{H}_2} \quad (\text{Ec. 41})$$

Las ecuaciones anteriores se evaluaron con los datos que se presentaron en las secciones 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3 y 6.2.4 para obtener una aproximación sobre la

termodinámica de la reducción electroquímica de CO_2 a CO sobre los diferentes posibles sitios activos modelados y en diferentes medios. Con los valores de energía libre obtenidos se construyeron gráficos que permiten analizar de manera visual y concreta el perfil energético de la reacción y por tanto las propiedades catalíticas de los posibles sitios activos estudiados.

La Figura 33 muestra los diagramas de energía libre para la conversión de CO_2 a CO , a un potencial de 0 V, sobre los cuatro sitios evaluados en los defectos topológicos modelados. El primer método de cálculo para los sistemas en el vacío (Figura 33.a) mostró que el primer paso de la reacción para la formación de la especie $^*\text{COOH}$ presenta una barrera energética relativamente elevada y resulta ser el paso limitante de la reacción para los cuatro casos. De la misma forma, en los cuatro casos se puede observar que el cambio en la energía libre para la adsorción del CO formado ($^*\text{CO}$) es desfavorable, por lo que el CO se desorbe fácilmente de la superficie una vez generado. Estos resultados en el vacío son consistentes con lo reportado por Siahrostami et al. para la reducción de CO_2 a CO sobre defectos de tipo topológico con la presencia de anillos no hexagonales de 5, 7 u 8 átomos de carbono en láminas de grafeno. [110] Sin embargo, estos estudios previos no utilizan ningún modelo para tomar en cuenta los efectos de la solvatación sobre el proceso de reducción del CO_2 , lo cual si fue realizado en el presente estudio tanto para un medio acuoso como para un medio orgánico (acetonitrilo). Tampoco consideran la mayoría de los defectos que aquí fueron estudiados.

La Figura 33.b muestra el diagrama de energías libres aplicando el modelo de solvatación implícita para agua y la Figura 33.c para acetonitrilo. Los diagramas energéticos mantuvieron el perfil que mostraron los resultados obtenidos en el modelo al vacío, la formación de la especie $^*\text{COOH}$ presenta la barrera energética más elevada y resulta ser el paso limitante de la reacción, así también, el CO se desorbe fácilmente de la superficie una vez formado. Se puede observar que los procesos se ven energéticamente favorecidos al adicionar los efectos de solvatación. Sin embargo, al observar estos dos diagramas (33.b y 33.c), se puede notar la poca diferencia que existe entre los diagramas de energía libre al describir

la conversión de CO_2 a CO en agua o en acetonitrilo tomando en cuenta los efectos de solvatación a través de un modelo implícito. Los diagramas de energía libre, teniendo en cuenta los efectos de solvatación a través de las correcciones “ad hoc” para un medio acuoso, se muestran en la Figura 33.d y es notorio que el segundo paso de la reacción, donde es generada la especie *COOH , se ve energéticamente más favorecido, indicando que la presencia de agua estabiliza dicho intermediario. Aun así, la formación del intermedio *COOH se mantuvo como el paso limitante de la reacción.

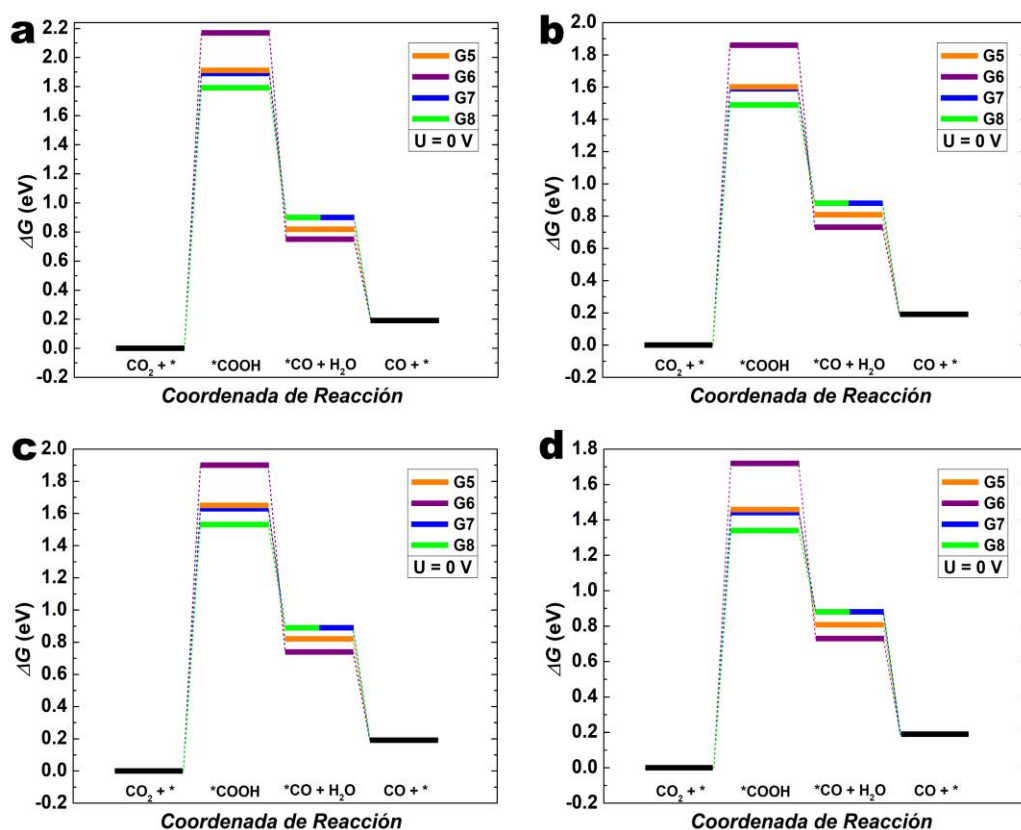


Figura 33. Diagramas energéticos del mecanismo de reacción de la reducción electroquímica de CO_2 a CO , sobre sitios en defectos topológicos en láminas de grafeno, a un potencial de 0 V: a) en el vacío, b) en agua con un modelo de solvatación implícito, c) en acetonitrilo con un modelo de solvatación implícito y d) en agua con un modelo de solvatación explícito.

Un proceso similar al descrito para el estudio del mecanismo de reacción de la reducción electroquímica de CO_2 a CO , en los sitios en defectos de tipo topológico,

se realizó para evaluar la posible actividad catalítica de los sitios en los defectos de tipo vacante. Los diagramas de energía libre de los pasos de reacción, a un potencial de 0 V, se muestran en la Figura 34. El primer método de cálculo en el vacío mostró que, para los tres sitios en los defectos de tipo vacante modelados, el paso limitante de la reacción resulta ser la formación de la especie *COOH al tener la barrera energética más alta en los tres casos (Figura 34.a). Sin embargo, la barrera del paso limitante para el sitio V1 resulta sumamente favorable respecto a la obtenida para los sitios V2 y V3, que además resultan altamente similares, lo cual se atribuye a que ambos sitios pertenecen a un defecto de doble vacante y que solo difieren en su ubicación en la red modelada. También se puede observar que el CO se desorbe fácilmente de los tres sitios evaluados una vez generado. Luego, al adicionar los efectos de solvatación con el modelo de solvatación implícita, fueron obtenidos los datos energéticos graficados en la Figura 34.b para agua y en la Figura 34.c para acetonitrilo, en ambos casos nuevamente se observa que los procesos se ven energéticamente favorecidos por la solvatación, en especial para el sitio V1 al disminuir aún más la barrera energética del paso limitante de la reacción. Igual que para la evaluación de los sitios en defectos topológicos, se puede notar la poca diferencia que existe en los diagramas de energía libre al describir la conversión de CO₂ a CO en agua y en acetonitrilo a través del modelo de solvatación implícita. Los diagramas de energía libre teniendo en cuenta los efectos de solvatación a través de las correcciones “ad hoc” para un medio acuoso se muestran en la Figura 34.d. Nuevamente se observa que el paso de la reacción que involucra a la especie *COOH, en los tres casos, se ve favorecido al disminuir más su barrera energética respecto a los resultados obtenidos con el modelo de solvatación implícita para medios acuosos.

Teniendo en cuenta los efectos de solvatación a través de las correcciones “ad hoc” para un medio acuoso, para los sitios V2 y V3, la formación del intermedio *COOH se mantuvo como el paso limitante de la reacción, pero debido a su alta estabilidad, los resultados para el sitio V1 muestran que los efectos de solvatación en la energía son tales que el paso limitante de la reacción cambia a ser la segunda transferencia protón-electrón. La mayor estabilización energética de la especie *COOH sobre el

sitio V1 (monovacante) respecto a los sitios V2 y V3 (dobles vacantes) puede tener una explicación en las propiedades electrónicas de las mono y dobles vacantes, mismas que se mencionaron en la sección 4.3.3.3. La monovacante debe presentar estados electrónicos fuertemente localizados, que hacen mayormente reactivos a los átomos de carbono más internos en el defecto, mientras que en las dobles vacantes no presentan estos estados electrónicos localizados. Estos estados electrónicos son los que favorecen energéticamente la formación y estabilización de la especie $^*\text{COOH}$, a causa de esto es que debe generarse un mayor efecto catalítico para la conversión electroquímica de CO_2 a CO sobre los sitios del tipo V1.

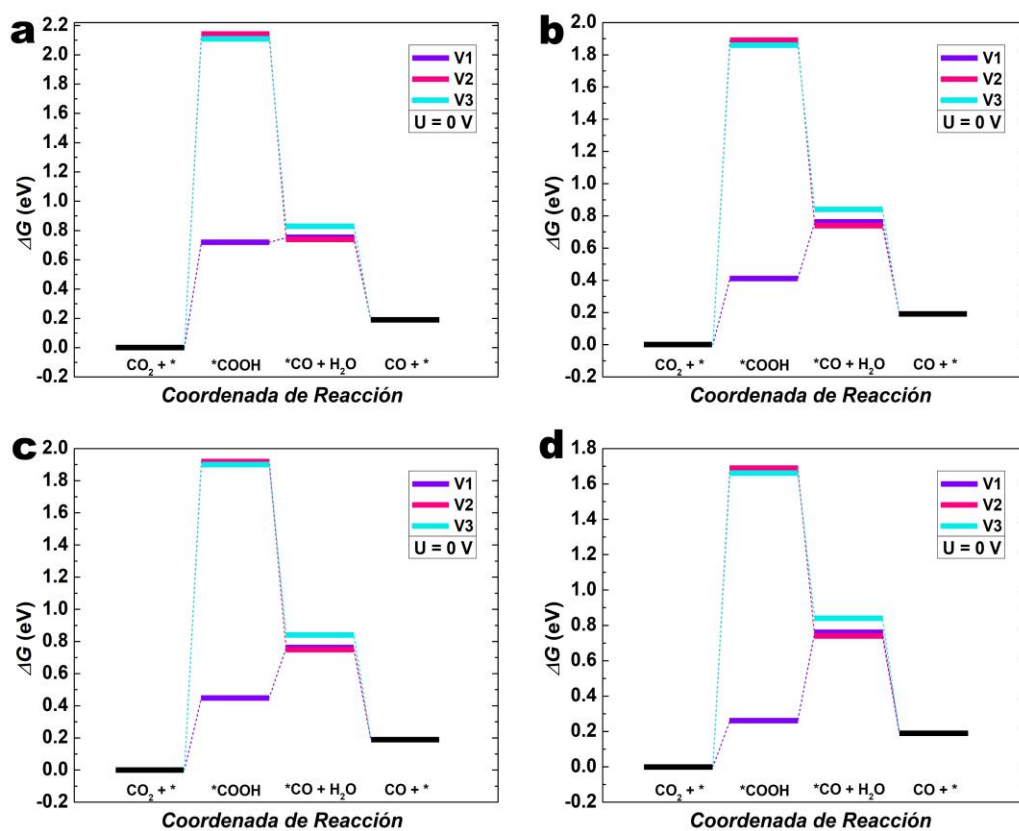


Figura 34. Diagramas energéticos del mecanismo de reacción de la reducción electroquímica de CO_2 a CO , sobre defectos de tipo vacante en láminas de grafeno, a un potencial de 0 V: a) en el vacío, b) en agua con un modelo de solvatación implícito, c) en acetonitrilo con un modelo de solvatación implícito y d) en agua con un modelo de solvatación explícito.

Si se comparan los resultados obtenidos para los defectos de tipo vacante con los resultados obtenidos para los defectos de tipo topológico, se puede observar que existen barreras energéticas similares para el proceso de conversión de CO_2 a CO cuando este se lleva a cabo sobre los sitios del tipo V2 o V3, pero el proceso resulta sumamente favorable sobre sitios del tipo V1, donde se observa un fuerte efecto catalítico y las barreras energéticas están muy por debajo de las que existen cuando el proceso tiene lugar sobre los defectos de tipo topológico.

Finalmente, el mismo análisis energético fue realizado para el estudio de los sitios de borde, la Figura 35 muestra los diagramas de energía libre generados con los resultados obtenidos. A través del método de cálculo para los sistemas en el vacío, fueron obtenidos los resultados que se representan en la Figura 35.a. Una vez más, el paso limitante de la reacción resulta ser la formación de la especie $^*\text{COOH}$ y el CO se desorbe fácilmente una vez generado, esto para los tres sitios de borde analizados. Luego, al adicionar efectos de solvatación a la energía con el modelo implícito, se observa una vez más que los procesos se ven energéticamente favorecidos por la solvatación, pero nuevamente existe poca diferencia entre los diagramas de energía libre para describir la conversión de CO_2 a CO en agua y en acetonitrilo a través de este modelo. Tomando en cuenta la descripción de un medio acuoso con el modelo implícito (Figura 35.b), se observa que las barreras energéticas para la formación de la especie $^*\text{COOH}$, sobre los sitios E2 y E3, son favorecidas al grado de dejar de ser el paso limitante de la reacción, pasando a ser la limitante la segunda transferencia protón-electrón de la reacción para formar la especie $^*\text{CO}$. Al tomar en cuenta los efectos de solvatación del acetonitrilo con el modelo implícito (Figura 35.c), se observa que la barrera energética para la formación de la especie $^*\text{COOH}$, sólo sobre el sitio E3, disminuye lo suficiente para así dejar de ser el paso limitante de la reacción la formación de esta especie y la segunda transferencia protón-electrón se convierte en el paso limitante. Según los resultados para el sitio E2, en el modelo de solvatación implícita para el medio orgánico, el paso limitante de la reacción continúa siendo la formación de la especie $^*\text{COOH}$ apenas por una diferencia de 0.01 eV con la barrera energética para la segunda transferencia protón-electrón. Para la mejor descripción energética de la

especie *COOH en medio acuoso, se tomaron en cuenta los efectos de solvatación a través de las correcciones “ad hoc” y los resultados obtenidos se muestran en el gráfico 35.d. Aquí es evidente el favorecimiento energético que presenta la formación de la especie *COOH a causa de sus interacciones con el medio. Para los sitios E2 y E3 el paso limitante de la reacción resulta ser la segunda transferencia protón-electrón de la reacción y para el sitio E1, el paso limitante continúa siendo la formación de la especie *COOH , pero la barrera energética disminuye.

Se observa una diferencia notoria entre las barreras energéticas para la formación de la especie *COOH sobre el sitio E1 y sobre los sitios E2 o E3. Es decir, se aprecia un mayor efecto catalítico para la conversión del CO_2 a CO sobre los sitios E2 y E3 respecto al efecto catalítico del sitio E1. Este resultado se puede atribuir principalmente a las propiedades electrónicas que presentan los diferentes sitios de borde en láminas de grafeno. Como se mencionó en la sección 4.3.3.2, la estructura química local alrededor de un borde tipo silla monohidrogenado (E1) presenta un carácter termodinámicamente estable. De forma contraria, la estructura química local alrededor de un borde tipo zigzag (E2) presenta un carácter radical químicamente reactivo en los átomos de carbono monohidrogenados en los bordes. De igual forma que para un borde tipo zigzag monohidrogenado, una reconstrucción de este tipo de borde, como lo es el modelo a donde pertenece el sitio E3, presenta la misma reactividad radicalaria en los átomos de carbono monohidrogenados. Es el carácter radicalario el responsable de la mayor actividad catalítica que presentan los sitios de tipo E2 y E3 sobre los sitios de tipo E1, pues debido a este estado radical y a su alta reactividad, se produce con un menor costo energético la formación de la especie *COOH debido a su alta estabilidad.

De igual manera, si se comparan los resultados obtenidos para los sitios de borde con los resultados obtenidos para los defectos de tipo topológico, se puede observar que existen barreras energéticas similares para el proceso de conversión de CO_2 a CO cuando este se lleva a cabo sobre sitios del tipo E1, mientras que el proceso resulta sumamente favorable sobre sitios del tipo E2 y E3, donde se observa un fuerte efecto catalítico y las barreras energéticas están muy por debajo de las que

existen cuando el proceso tiene lugar sobre los defectos de tipo topológico, lo cual se puede atribuir principalmente a la gran diferencia de reactividad que presentan los átomos contenidos en los defectos. Además, de igual forma que como ocurrió al evaluar el proceso sobre los sitios del tipo V1 (monovacante), al considerar los efectos del disolvente, incluso se presenta un cambio en el paso limitante de la reacción cuando ésta ocurre sobre estos sitios de mayor efecto catalítico, pues el disolvente estabiliza aún más al intermediario *COOH.

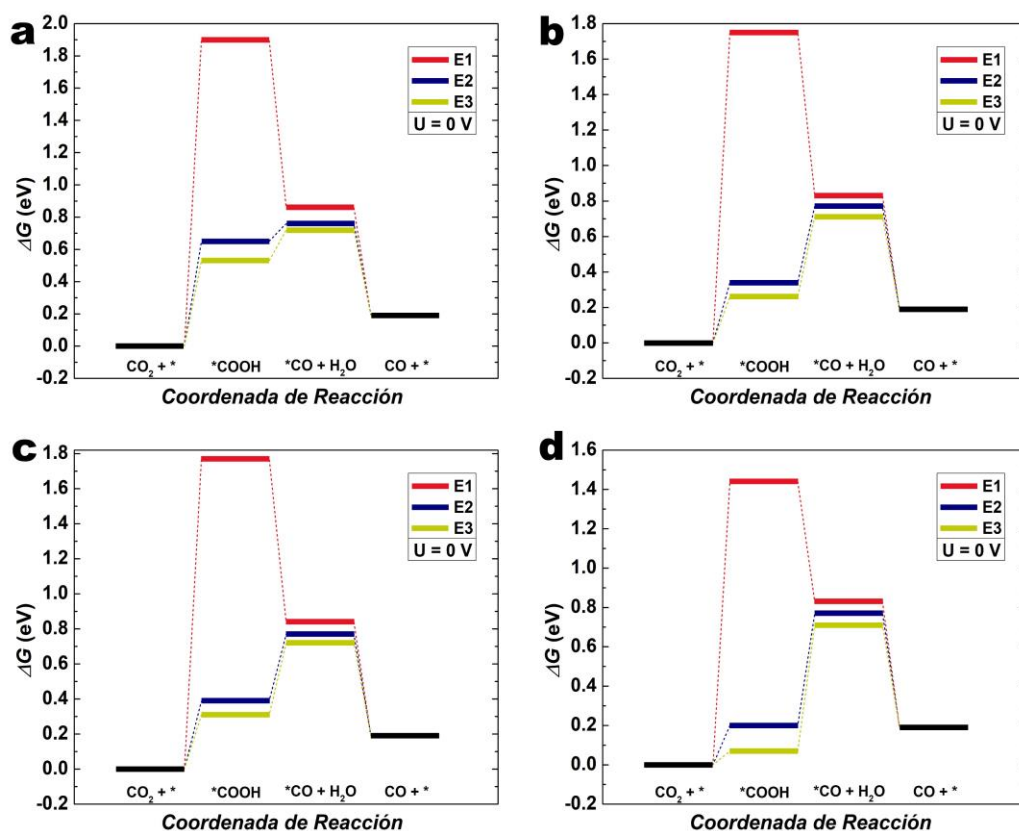


Figura 35. Diagramas energéticos del mecanismo de reacción de la reducción electroquímica de CO_2 a CO , sobre sitios de borde en láminas de grafeno, a un potencial de 0 V: a) en el vacío, b) en agua con un modelo de solvatación implícito, c) en acetonitrilo con un modelo de solvatación implícito y d) en agua con un modelo de solvatación explícito.

Teniendo en cuenta los valores de energía libre obtenidos con efectos de solvatación, con el modelo de solvatación implícita para acetonitrilo y a través de las correcciones “ad hoc” para un medio acuoso, se estableció el paso determinante

del potencial y fueron estimados los valores de potencial de inicio de reacción (U_{INICIO}) para la reducción de CO_2 a CO sobre los distintos posibles sitios activos modelados. El potencial de inicio de reacción calculado es el potencial aplicado más pequeño (U) necesario para hacer que todos los pasos sean exergónicos, es decir, el potencial para el cual las energías libres de todos los pasos elementales de un mecanismo dado son negativas o cero. El paso determinante del potencial (PDS) o paso limitante de una vía de conversión electroquímica determinada se define como el último paso en convertirse en exergónico cuando se modifica el potencial. La Tabla 12 recopila los resultados obtenidos para el medio acuoso y la Tabla 13 para el medio orgánico (acetonitrilo).

Tabla 12. Pasos limitantes de la $RRCO_2$ a CO en un medio acuoso y sus respectivos valores de potencial de inicio de reacción estimados para todos los posibles sitios catalíticos evaluados.

Sitio activo	Paso limitante	U_{INICIO} vs. RHE, pH=0 (V)
G5	I	-1.46 V
G6	I	-1.72 V
G7	I	-1.44 V
G8	I	-1.34 V
V1	II	-0.50 V
V2	I	-1.69 V
V3	I	-1.66 V
E1	I	-1.44 V
E2	II	-0.57 V
E3	II	-0.64 V

Tabla 13. Pasos limitantes de la $RRCO_2$ a CO en acetonitrilo y sus respectivos valores de potencial de inicio de reacción estimados para todos los posibles sitios catalíticos evaluados.

Sitio activo	Paso limitante	U_{INICIO} vs. RHE, pH=0 (V)
G5	I	-1.65 V
G6	I	-1.90 V
G7	I	-1.63 V
G8	I	-1.53 V
V1	I	-0.45 V
V2	I	-1.92 V
V3	I	-1.90 V
E1	I	-1.77 V
E2	I	-0.38 V
E3	II	-0.41 V

Según los resultados experimentales, el potencial de inicio de reacción para la conversión de CO_2 a CO en acetonitrilo se encuentra alrededor de un valor de -1.8 V (vs. ENH). Al comparar este resultado con los resultados de la Tabla 13, se podría decir que todos los sitios evaluados, para los cuales se obtuvieron valores de potencial de inicio de reacción cercanos y por debajo de -1.8 V, tienen posibilidades de ser los sitios presentes en la superficie de papel carbón donde tiene lugar la conversión electroquímica de CO_2 a CO en acetonitrilo. Esta aseveración se hace teniendo en cuenta que los resultados computacionales obtenidos son puramente termodinámicos y no se consideran las barreras cinéticas del proceso, las cuales pueden presentar afectación sobre el potencial de inicio de reacción. Sin embargo, el modelo de análisis utilizado asume que las barreras cinéticas de los procesos no espontáneos no son mucho más grandes que sus energías de reacción y que para procesos espontáneos se tienen barreras fácilmente superables.

Como se puede observar en los resultados, existen tres sitios evaluados que presentan el mayor efecto catalítico en la conversión del CO_2 a CO , lo cual es debido principalmente a que disminuyen en gran medida el costo energético que presenta

la formación de la especie *COOH , viéndose reflejado en sus valores de potencial de inicio de reacción calculados, los cuales resultan ser los menos negativos. Estos sitios son los del tipo V1, E2 y E3. Sin embargo, los valores de potencial de inicio de reacción calculados sugerirían que, para sitios del tipo V1, E2 y E3, las barreras cinéticas serían muy elevadas y tendrían la mayor influencia sobre el proceso, pues el potencial de inicio de reacción calculado se encuentra muy por debajo del valor observado experimentalmente.

De esta forma y según el modelo utilizado, los sitios activos para la electro-reducción de CO_2 a CO presentes en la superficie del material bien podrían ser sitios del tipo G5, G7, G8 o E1. Para los sitios del tipo G5, G7 y G8, los resultados sugerirían que, superar las barreras termodinámicas del proceso tiene la mayor influencia sobre el potencial de inicio de reacción, pero se debe aplicar un mayor valor de potencial (negativo) para superar también las barreras cinéticas del proceso. Para el caso de sitios del tipo E1, se encuentra el valor de potencial de inicio de reacción calculado más cercano al valor observado experimentalmente, si los sitios donde se lleva a cabo la conversión de CO_2 a CO en la superficie de papel carbón fueran de este tipo, entonces las barreras cinéticas a superar en el proceso serían mínimas y el potencial de inicio de reacción sería principalmente debido a las barreras termodinámicas del proceso. Por último, la reacción también podría ocurrir sobre sitios del tipo G6, V2 y V3, sin embargo, según los resultados computacionales obtenidos, contribuirían a la conversión de CO_2 a CO a valores de potencial más negativos (valores que se encuentran en el intervalo de potenciales estudiados experimentalmente) teniendo un efecto catalítico menor.

Al comparar los resultados que se muestran en la Tabla 12 y en la Tabla 13, son evidentes las diferencias que existen entre los valores de potencial de inicio de reacción y en algunos casos en el paso limitante de la reacción, para todos los posibles sitios activos evaluados, al pasar de un disolvente a otro. Como ya se mencionó, en el medio acuoso existe un notable efecto de estabilización de la especie *COOH a causa de las interacciones con el disolvente, lo cual hace que las barreras energéticas para su formación sean menores respecto a las que se

presentan para su formación en acetonitrilo. Si analizamos y comparamos los resultados de la Tabla 12 y la Tabla 13, se puede observar que es el efecto del disolvente lo que hace que, en el medio acuoso, para los tres sitios que presentan el mayor efecto catalítico (V1, E2 y E3), se produzca un cambio en el paso limitante de la reacción siendo ahora la segunda transferencia acoplada protón-electrón para la formación de la especie *CO a partir de la especie *COOH .

Además, también debido a los efectos del disolvente sobre la especie *COOH y a que estos efectos conllevan a cambios en el paso limitante de la reacción, se observa un efecto interesante sobre los potenciales de inicio de reacción. Para el medio acuoso, los sitios con mayor efecto catalítico (V1, E2 y E3) presentan potenciales de inicio de reacción más negativos que para el medio orgánico y, por el contrario, los sitios con menor efecto catalítico (G5, G6, G7, G8, V2, V3, E1) presentan potenciales de inicio de reacción menos negativos al tomar en cuenta un medio acuoso y sus valores se vuelven más negativos para el medio orgánico.

Por otro lado, según la cuantificación preliminar de productos realizada para los experimentos en medio acuoso y aunque en proporciones muy pequeñas, también fue obtenido CO durante el proceso. Esto también podría ser indicio de que existen sitios activos donde se desarrolla la electro-reducción de CO_2 a CO a algún valor de potencial a partir de donde se registraron corrientes faradaicas en los experimentos de voltamperometría cíclica en medio acuoso (-1.050 V vs. ENH) y hasta -1.142 V (Vs ENH), que fue el valor de potencial utilizado en los experimentos donde se realizó la cuantificación de productos. Estos sitios activos podrían ser sitios del tipo V1, E2 o E3 según sus potenciales de inicio de reacción calculados en medio acuoso, donde al considerar la cinética del proceso, podrían presentar potenciales de inicio de reacción dentro del intervalo de potenciales mencionado, o incluso se podría tratar de otro tipo de sitios activos los cuales no fueron evaluados en este estudio.

Los cálculos indican que la electro-reducción de CO_2 a CO ocurre a potenciales menos negativos en un medio acuoso que en acetonitrilo, lo cual es consistente con los potenciales a los que se observa actividad de manera experimental. Sin

embargo, al comparar los resultados de los experimentos de voltamperometría cíclica en ausencia y presencia de CO_2 , no es posible observar claramente la actividad hacia la electro-reducción de CO_2 en medio acuoso, lo cual se debe a que la reacción de evolución de hidrógeno domina los registros de corriente.

De hecho, los valores de potencial de inicio de reacción que se presentan en la Tabla 12 se pueden tomar como una primera aproximación al por qué en un medio acuoso no es posible observar la electro-reducción de CO_2 de manera selectiva como sucede en acetonitrilo. Según los resultados experimentales obtenidos al trabajar en un medio acuoso, la reacción de evolución de hidrógeno (principal proceso en competencia) comienza a tener lugar a un valor de potencial alrededor de -1.05 V (vs. ENH) aproximadamente. Comparando este valor (-1.05 V) con los valores de potencial de inicio de reacción calculados para la electro-reducción de CO_2 a CO en un medio acuoso (Tabla 12), se puede observar que en la mayoría de los posibles sitios activos evaluados la transformación del CO_2 tendría lugar a valores de potencial más negativos que para la reacción de evolución de hidrógeno (esto sin tomar en cuenta los efectos cinéticos sobre la conversión). Debido a lo mencionado anteriormente es que resulta importante considerar también el estudio teórico de la reacción de evolución de hidrógeno cuando se estudia la electro-reducción de CO_2 en medios acuosos.

6.4 Evolución de hidrógeno: principal proceso en competencia

Para evaluar afectaciones en la selectividad de los posibles sitios catalíticos mediante métodos computacionales, también se llevó a cabo el análisis de energías libres para el principal proceso en competencia (la reacción de evolución de hidrógeno) sobre todos los posibles sitios catalíticos que fueron evaluados para la reducción electroquímica de CO_2 a CO . Se aplicó la misma metodología de trabajo que para la reducción electroquímica de CO_2 (sección 6.2), utilizando para el análisis el mecanismo de Volmer-Heyrovsky para la reducción de protones y se realizó tomando en cuenta efectos de solvatación en un medio acuoso a través de un modelo de solvatación implícita. La Figura 36 muestra el diagrama energético para los resultados obtenidos.

En general, para todos los posibles sitios catalíticos evaluados, se obtienen barreras energéticas menores para la formación de H₂ que para la formación de CO a partir de CO₂ en medios acuosos. Por lo tanto, según los resultados teórico-computacionales, los sitios evaluados serán selectivos hacia la formación de hidrógeno y no hacia la formación de CO a partir de CO₂ en medios acuosos o en presencia de protones. Los valores de U_{INICIO} estimados para la evolución de hidrógeno en un medio acuoso sobre los sitios G5, G6, G7, G8 V1, V2, V3, E1, E2 y E3 se muestran en la Tabla 14.

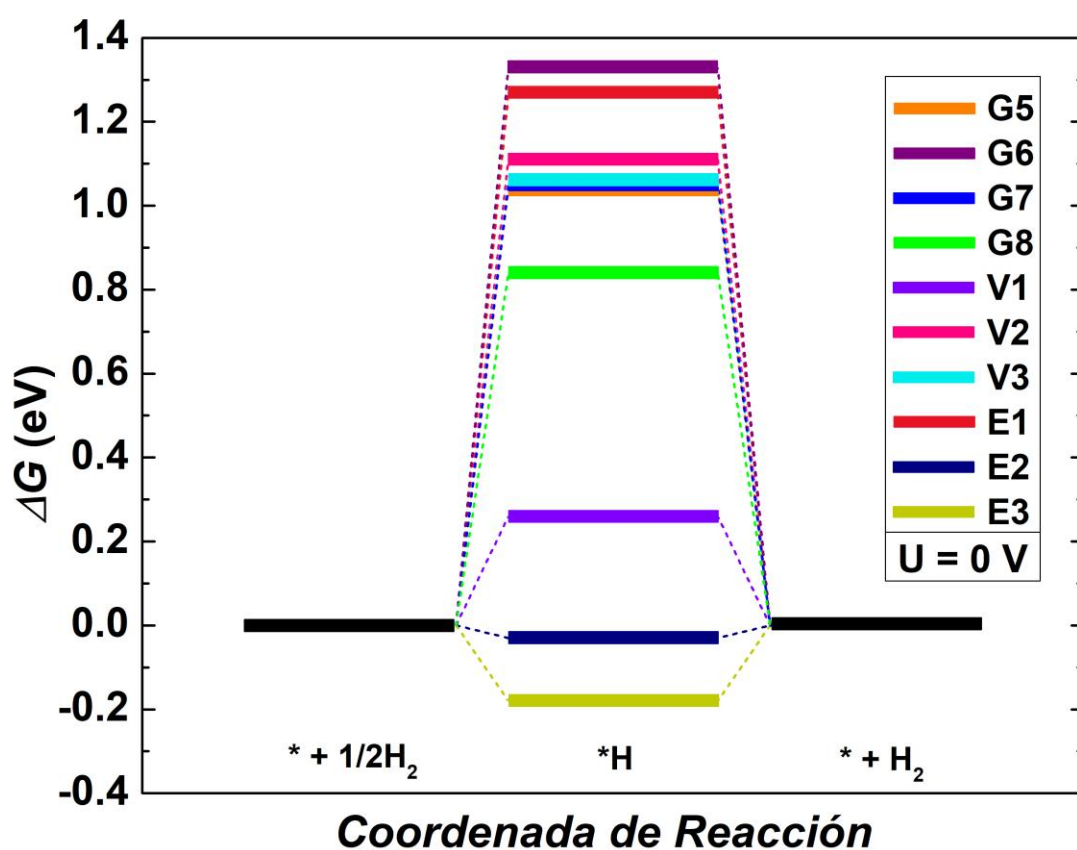


Figura 36. Diagrama energético para la reacción de la evolución de hidrógeno, a un potencial de 0 V, teniendo en cuenta efectos de solvatación en un medio acuoso mediante un modelo de solvatación implícita, sobre todos los posibles sitios catalíticos en defectos de tipo topológico (G5, G6, G7, G8), de tipo vacante (V1, V2, V3) y sitios de borde (E1, E2, E3) modelados.

Tabla 14. Valores de potencial de inicio de reacción estimados para la reacción de evolución de hidrógeno en un medio acuoso.

Sitio activo	U_{INICIO} Vs. RHE, pH=0 (V)
G5	-1.04
G6	-1.33
G7	-1.05
G8	-0.84
V1	-0.26
V2	-1.11
V3	-1.06
E1	-1.27
E2	-0.03
E3	-0.18

Los resultados que se muestran en la Tabla 14 concuerdan con las observaciones experimentales y complementan bien al estudio teórico-computacional realizado para la electro-reducción de CO_2 a CO. Primero, los potenciales de inicio de reacción calculados para la reacción de evolución de hidrógeno resultan menores que los calculados para la electro-reducción de CO_2 a CO en un medio acuoso, lo cual se corresponde bien con que la superficie de papel carbón presenta selectividad hacia la formación de hidrógeno y no hacia la electro-reducción de CO_2 a CO en el medio acuoso. Además, de manera experimental se observó un potencial de inicio de reacción alrededor de -1.05 V (vs. ENH) para la reacción de evolución de hidrógeno en el medio acuoso y a través de los cálculos computacionales, se obtienen valores de potencial de inicio de reacción muy cercanos a este valor para la mayoría de los posibles sitios activos evaluados, incluso el potencial de inicio de reacción observado experimentalmente parece coincidir con el calculado para los sitios del tipo G5, G7 y V3.

De esta manera y asumiendo también que las barreras cinéticas de los procesos no espontáneos no son mucho más grandes que sus energías de reacción, se podría predecir a los sitios del tipo G5, G7 y/o V3 como los sitios más activos presentes en

la superficie de papel carbón para la reacción de evolución de hidrógeno. Aún así, es importante observar que los cálculos computacionales predicen un mayor efecto catalítico para sitios del tipo G8 en cierta medida y en mayor medida aún para sitios del tipo V1, E2 y E3 para la formación de H₂, tal como ocurre también para la electro-reducción de CO₂ a CO. Además, no se puede descartar que los cálculos computacionales predigan bien los potenciales de inicio de reacción para la evolución de hidrógeno sobre sitios del tipo G6, V2 o E1, sólo que contribuirían a la formación de hidrógeno molecular a valores de potencial más negativos al tener un efecto catalítico menor.

6.5 Análisis general

El estudio teórico realizado ha permitido evaluar los posibles sitios activos que se pueden encontrar presentes en la superficie de papel carbón para catalizar la conversión electroquímica de CO₂ a CO, encontrando que aún en carbón sin dopar pueden existir sitios activos de carbono donde se puede desarrollar dicha transformación, aunque a altos sobrepotenciales. Además, se obtuvieron resultados que concuerdan y explican bien las diferencias que se observan de manera experimental al utilizar disolventes distintos en el proceso (agua o acetonitrilo en este caso), ya que los cálculos computacionales sugieren una mayor actividad en medios acuosos, pero con baja selectividad para la electro-reducción de CO₂, lo cual concuerda con que en el medio acuoso se observen experimentalmente mayores corrientes a menores sobrepotenciales, pero con H₂ como producto principal. Como ya se mencionó, los resultados mostrados son puramente termodinámicos y el modelo de análisis utilizado asume que las barreras cinéticas de los procesos no espontáneos no son mucho más grandes que sus energías de reacción y que para procesos espontáneos se tienen barreras fácilmente superables. No se calcularon las barreras de activación ni los efectos de cobertura, por lo que una predicción más exacta de los potenciales de inicio de reacción requeriría un modelo microcinético completo.

Los cálculos DFT realizados predicen a los sitios del tipo V1, E2 y E3 como los de mayor efecto catalítico (más activos), tanto para la conversión de CO₂ a CO como

para la reacción de evolución de hidrógeno. Sin embargo, el potencial de inicio de reacción observado experimentalmente se concuerda mejor con el calculado para los sitios del tipo G5, G7, G8 y E1 en el caso de la conversión de CO_2 a CO en acetonitrilo y con el calculado para los sitios del tipo G5, G7 y V3 en el caso de la reacción de evolución de hidrógeno, esto según el modelo de análisis utilizado. Estos resultados sugieren que los principales sitios activos presentes en la superficie de papel carbón bien podrían ser sitios del tipo G5 y G7, pues coinciden como los sitios activos que explican bien las observaciones experimentales tanto para la conversión de CO_2 a CO como para la reacción de evolución de hidrógeno.

Si bien se predice como los principales sitios activos en la superficie de papel carbón a los del tipo G5 y G7, no se puede descartar la presencia de los sitios activos evaluados para los cuales se calcularon potenciales de inicio de reacción más negativos que los observados de forma experimental, pues pudieran existir, pero su contribución a los procesos se presentaría a potenciales más negativos que el potencial de inicio de reacción que se observa de forma experimental. Así mismo, no se puede descartar la presencia de aquellos sitios de mayor efecto catalítico (V1, E2 y E3), sólo que su concentración en la superficie podría ser muy baja y debido a esto no se observaría su contribución y efecto catalítico en el proceso de conversión del CO_2 . Además, si las barreras cinéticas de los procesos no espontáneos fueran no tan bajas como se toma en cuenta, los sitios catalíticos presentes en el material bien podrían ser del tipo G8 e incluso, al contrario de lo que toma en cuenta el modelo de análisis utilizado, si las barreras cinéticas de los procesos no espontáneos fueran mucho más grandes que sus energías de reacción, bien podrían ser sitios como el V1, E2 y/o E3.

Así mismo, se pudo dar un soporte teórico a la selectividad que se observa para el proceso de forma experimental para diferentes medios (agua y acetonitrilo). Los resultados obtenidos a través de los cálculos computacionales concuerdan bien con que la superficie de papel carbón es mayormente selectiva hacia la reacción de evolución de hidrógeno sobre la electro-reducción de CO_2 en medios acuosos o en presencia de protones. Sin embargo, en un medio aprótico como lo es el acetonitrilo,

es posible observar de forma experimental la electro-reducción de CO_2 con selectividad alta hacia la formación de CO (resultados preliminares) y a través de los cálculos computacionales se calcularon valores de potencial de inicio de reacción que parecen describir bien estos resultados experimentales. Grosso modo, se puede decir que la razón por la que no se observa actividad de la superficie de papel carbón hacia la electro-reducción de CO_2 en medio acuoso es debido a la selectividad, ya que, de hecho, cuando se consideraron los efectos del disolvente en las simulaciones computacionales, incluso se observa que en general la conversión de CO_2 a CO se favorece más en un medio acuoso que en acetonitrilo.

Como se menciona en la sección 4.4, los defectos mejoran la transferencia de carga, lo cual se puede sumar a los efectos termodinámicos investigados en este trabajo para favorecer el proceso de conversión del CO_2 . De esta manera, el efecto catalítico en la reducción electroquímica de CO_2 a CO puede ser comprendido como una contribución de fenómenos termodinámicos y cinéticos. En el aspecto termodinámico, el efecto catalítico sería debido a la estabilidad relativa de la especie $^*\text{COOH}$, que permite su formación con un bajo costo energético en los sitios activos presentes en los defectos de superficie, así como su reducción para la formación de las especies $^*\text{CO}$ con bajos costos energéticos también, lo cual ha sido analizado en este estudio. En el aspecto cinético, al fenómeno termodinámico podría sumársele la mejora en la velocidad de transferencia electrónica que debería presentarse precisamente en los defectos de superficie, como se ha reportado en algunos estudios (sección 4.4.2).

7. Conclusiones

A través del estudio aquí realizado fue posible obtener resultados experimentales y teóricos que son evidencia directa del comportamiento no inocente de la superficie de un material de carbón (papel carbón), sin ningún tratamiento previo a su utilización, en la reducción electroquímica de CO₂. Es importante resaltar que estos resultados son una prueba irrefutable de que las superficies de carbón pueden presentar actividad catalítica para procesos electroquímicos, como es el caso para la electro-reducción de CO₂, y no son del todo inertes como se ha considerado erróneamente de forma general.

Se realizaron estudios en dos medios distintos (agua y acetonitrilo) y en ambos se obtuvo evidencia de la transformación del CO₂ a CO. Los potenciales de inicio de reacción observados de manera experimental indican que la superficie de papel carbón presenta mayor actividad en el medio acuoso que en acetonitrilo, siendo estos valores -1.050 V y -1.800 V (vs. ENH) aproximadamente. Sin embargo, se encontró que la superficie de papel carbón es por mucho mayormente selectiva hacia la reacción de evolución de hidrógeno que hacia la electro-reducción de CO₂ en un medio acuoso, pero si se utiliza un medio aprótico para el proceso, como lo es el acetonitrilo, es posible llevar a cabo la transformación del CO₂ con alta selectividad hacia CO.

Estas observaciones pudieron ser fundamentadas mediante los resultados obtenidos a través de simulaciones computacionales, encontrando que mediante técnicas de la DFT es posible obtener una buena descripción del proceso de electro-reducción de CO₂ a CO sobre defectos de grafeno. Se obtuvieron potenciales de inicio de reacción que concuerdan bien con los resultados experimentales para dar explicación a la actividad y selectividad observadas, y de esta manera también fue posible establecer los posibles sitios activos donde se desarrolla el proceso de transformación del CO₂ a CO sobre la superficie de papel carbón.

Aunque existe el efecto catalítico y es posible llevar a cabo la transformación del CO₂, los potenciales a los que se desarrolla resultan más negativos de lo deseable para un material catalizador. Sin embargo, esto no resta importancia a los resultados

obtenidos, pues normalmente se utilizan materiales de carbón como soporte para otros materiales catalizadores y habría que tener en cuenta que estos soportes podrían tener contribución en los procesos de conversión.

8. Bibliografía

- [1] Letcher, T. M. *Climate change: observed impacts on planet Earth*. (Elsevier, 2009).
- [2] Reichle, D. E. *The Global Carbon Cycle and Climate Change: Scaling Ecological Energetics from Organism to Biosphere*. (Elsevier, 2020).
- [3] Sánchez, I., Díaz, G., Cavazos, M. T., Granados, G. R. & Gómez, E. *Elementos para entender el cambio climático y sus impactos*. (Miguel Ángel Porrúa, 2011).
- [4] American Chemical Society: Chemistry for Life. How Atmospheric Warming Works. Recuperado el 26 de septiembre de 2020 en: <https://www.acs.org/content/acs/en/climatescience/atmosphericwarming.html>.
- [5] Srivastav, A. *The Science and Potential Impacts of Climate Change*. (Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019).
- [6] Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. (John Wiley & Sons, 2006).
- [7] Shurpali, N., Agarwal, A. K. & Srivastava, V. K. *Greenhouse Gas Emissions: Challenges, Technologies and Solutions*. (Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019).
- [8] Hardy, J. T. *Climate Change: Causes, Effects, and Solutions*. (John Wiley & Sons, 2003).
- [9] Aresta, M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010).
- [10] Burroughs, W. J. *Climate Change: A Multidisciplinary Approach*. (Cambridge University Press, 2007).
- [11] Pittock, A. B. *Climate Change: The Science, impacts and Solutions*. (CSIRO PUBLISHING, 2009).
- [12] Climate Central. Global Temperatures and CO2 Concentrations. Recuperado el 26 de septiembre de 2020 en:

<https://www.climatecentral.org/gallery/graphics/global-temperatures-and-co2-concentrations-2020>.

[13] Hepburn, C. *et al.* The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. *Nature* **575**, 87–97 (2019).

[14] Styring, P., Quadrelli, E. A. & Armstrong, K. *Carbon Dioxide Utilization: Closing the Carbon Cycle*. (Elsevier, 2015).

[15] Aresta, M., Dibenedetto, A. & Quaranta, E. *Reaction mechanisms in carbon dioxide conversion. Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion* (Springer-Verlag, 2015).

[16] Zheng, Y., Yu, B., Wang, J. & Zhang, J. *Carbon Dioxide Reduction through Advanced Conversion and Utilization Technologies*. (CRC Press, 2019).

[17] Karol, P. J. *The Legacy of Carbon Dioxide: Past and Present Impacts*. (CRC Press, 2019).

[18] Alkire, R. C., Kibler, L. A., Kolb, D. M. & Lipkowsky, J. *Electrocatalysis: Theoretical Foundations and Model Experiments*. vol. 14 (Wiley-VCH, 2013).

[19] Alfonso, D. R., Tafen, D. N. & Kauffmann, D. R. First-principles modeling in heterogeneous electrocatalysis. *Catalysts* **8**, (2018).

[20] Nørskov, J. K., Studt, F., Abild-Pedersen, F. & Bligaard, T. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. (John Wiley & Sons, 2014).

[21] Inagaki, M., Kang, F., Toyoda, M. & Konno, H. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. (Elsevier, 2014).

[22] Takai, K., Tsujimura, S., Kang, F. & Inagaki, M. *Graphene: Preparations, Properties, Applications and Prospects*. (Elsevier, 2020).

[23] Liu, Z. & Zhou, X. *Graphene: Energy storage and conversion applications*. (CRC Press, 2015).

[24] Serp, P. & Figueiredo, J. L. *CARBON MATERIALS FOR CATALYSIS*. (John Wiley & Sons, Inc., 2009).

- [25] Fitzer, E., Köchling, K.-H., Boehm, H. P. & Marsh, H. RECOMMENDED TERMINOLOGY FOR THE DESCRIPTION OF CARBON AS A SOLID (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.* **67**, 473–506 (1995).
- [26] Proctor, J. E., Melendrez A., D. A. & Vijayaraghavan, A. *An Introduction to Graphene and Carbon Nanotubes*. (CRC Press, 2017).
- [27] Madhuri, S. & Maheshwar, S. *Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*. (Scrivener Publishing - John Wiley & Sons, 2015).
- [28] Mikhailov, S. *PHYSICS AND APPLICATIONS OF GRAPHENE - THEORY*. (InTech, 2011).
- [29] Alwarappan, S. & Kumar, A. *Graphene-Based Materials: Science and Technology. Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environment* (CRC Press, 2014).
- [30] Chen, C.-M. *Surface Chemistry and Macroscopic Assembly of Graphene for Application in Energy Storage*. (Springer-Verlag, 2016).
- [31] Serp, P. & Machado, B. *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. (The Royal Society of Chemistry, 2015).
- [32] Bradley, R. & Pendleton, P. Structure, chemistry and energy of carbon surfaces. *Adsorpt. Sci. Technol.* **31**, 113–133 (2013).
- [33] Nilsson, A., Pettersson, L. G. M. & Nørskov, J. K. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. (Elsevier B.V., 2008).
- [34] Jiang, D. E. & Chen, Z. *Graphene Chemistry: Theoretical Perspectives* (John Wiley & Sons, 2013).
- [35] Axet, M. R., Dechy-Cabaret, O., Durand, J., Gouygou, M. & Serp, P. Coordination chemistry on carbon surfaces. *Coord. Chem. Rev.* **308**, 236–345 (2015).
- [36] Bellunato, A., Arjmandi Tash, H., Cesa, Y. & Schneider, G. F. Chemistry at the Edge of Graphene. *ChemPhysChem* **17**, 785–801 (2016).

- [37] Delhaes, P. *Carbon-based Solids and Materials* (ISTE, John Wiley & Sons, 2013).
- [38] Fujii, S. *et al.* Role of edge geometry and chemistry in the electronic properties of graphene nanostructures. *Faraday Discuss.* **173**, 173–199 (2014).
- [39] Robertson, A. W. *et al.* Structural reconstruction of the graphene monovacancy. *ACS Nano* **7**, 4495–4502 (2013).
- [40] El-Barbary, A., Telling, H., Ewels, P., Heggie, I. & Briddon, R. Structure and energetics of the vacancy in graphite. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **68**, 1–7 (2003).
- [41] Banhart, F., Kotakoski, J. & Krasheninnikov, A. V. Structural defects in graphene. *ACS Nano* **5**, 26–41 (2011).
- [42] Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A., Urita, K. & Iijima, S. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature* **430**, 870–873 (2004).
- [43] Meyer, J. C. *et al.* Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Lett.* **8**, 3582–3586 (2008).
- [44] Gass, M. H. *et al.* Free-standing graphene at atomic resolution. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 676–681 (2008).
- [45] Ugeda, M. M., Brihuega, I., Guinea, F. & Gómez-Rodríguez, J. M. Missing atom as a source of carbon magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 1–4 (2010).
- [46] Vicarelli, L., Heerema, S. J., Dekker, C. & Zandbergen, H. W. Controlling defects in graphene for optimizing the electrical properties of graphene nanodevices. *ACS Nano* **9**, 3428–3435 (2015).
- [47] Liu, L., Qing, M., Wang, Y. & Chen, S. Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 599–606 (2015).
- [48] Ziatdinov, M. *et al.* Direct imaging of monovacancy-hydrogen complexes in a single graphitic layer. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, 2–12 (2014).

- [49] Wu, X.-J. *et al.* Adsorption and desorption of hydrogen on/from single-vacancy and double-vacancy graphenes. *Nucl. Sci. Tech.* **30**, (2019).
- [50] Casartelli, M., Casolo, S., Tantardini, G. F. & Martinazzo, R. Structure and stability of hydrogenated carbon atom vacancies in graphene. *Carbon N. Y.* **77**, 165–174 (2014).
- [51] Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V., Kaiser, U. & Meyer, J. C. From point defects in graphene to two-dimensional amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 1–4 (2011).
- [52] Ugeda, M. M. *et al.* Electronic and structural characterization of divacancies in irradiated graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 2–6 (2012).
- [53] Pantelides, S. T., Puzyrev, Y., Tsetseris, L. & Wang, B. Defects and doping and their role in functionalizing graphene. *MRS Bull.* **37**, 1187–1194 (2012).
- [54] Araujo, P. T., Terrones, M. & Dresselhaus, M. S. Defects and impurities in graphene-like materials. *Mater. Today* **15**, 98–109 (2012).
- [55] Yan, L. *et al.* Chemistry and physics of a single atomic layer: Strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 97–114 (2012).
- [56] Olmos-Asar, J. A. & Mariscal, M. M. Avoiding oxidation with coating: Graphene protected magnesium surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 18660–18666 (2019).
- [57] Lu, J., Bao, Y., Su, C. L. & Loh, K. P. Properties of strained structures and topological defects in graphene. *ACS Nano* **7**, 8350–8357 (2013).
- [58] Červenka, J. & Flipse, C. F. J. Structural and electronic properties of grain boundaries in graphite: Planes of periodically distributed point defects. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 1–5 (2009).
- [59] Yazyev, O. V. & Louie, S. G. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1–7 (2010).

- [60] Wang, B., Puzyrev, Y. & Pantelides, S. T. Strain enhanced defect reactivity at grain boundaries in polycrystalline graphene. *Carbon N. Y.* **49**, 3983–3988 (2011).
- [61] Malola, S., Häkkinen, H. & Koskinen, P. Structural, chemical, and dynamical trends in graphene grain boundaries. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1–6 (2010).
- [62] Cummings, A. W. *et al.* Charge transport in polycrystalline graphene: Challenges and opportunities. *Adv. Mater.* **26**, 5079–5094 (2014).
- [63] Huang, P. Y. *et al.* Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature* **469**, 389–392 (2011).
- [64] Brownson, D. A. C. & Banks, C. E. *Handbook of graphene electrochemistry*. (Springer-Verlag, 2014).
- [65] Brownson, D. A. C., Kampouris, D. K. & Banks, C. E. Graphene electrochemistry: Fundamental concepts through to prominent applications. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6944–6976 (2012).
- [66] McCreery, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chem. Rev.* **108**, 2646–2687 (2008).
- [67] McCreery, R. L. & McDermott, M. T. Comment on electrochemical kinetics at ordered graphite electrodes. *Anal. Chem.* **84**, 2602–2605 (2012).
- [68] Nazmutdinov, R. R., Bronshtein, M. D. & Santos, E. Electron Transfer across the Graphene Electrode/Solution Interface: Interplay between Different Kinetic Regimes. *J. Phys. Chem. C* **123**, 12346–12354 (2019).
- [69] Santos, E., Nazmutdinov, R. & Schmickler, W. Electron transfer at different electrode materials: Metals, semiconductors, and graphene. *Curr. Opin. Electrochem.* **19**, 106–112 (2020).
- [70] Schmickler, W. & Santos, E. *Interfacial electrochemistry. Interfacial Electrochemistry* (Springer-Verlag, 2010).

- [71] Bard, A. J. Inner-sphere heterogeneous electrode reactions. Electrocatalysis and photocatalysis: The challenge. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7559–7567 (2010).
- [72] Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A. & Pumera, M. Electrochemistry of graphene and related materials. *Chem. Rev.* **114**, 7150–7188 (2014).
- [73] Zhong, J. H. *et al.* Quantitative correlation between defect density and heterogeneous electron transfer rate of single layer graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16609–16617 (2014).
- [74] Kislenco, V. A., Pavlov, S. V. & Kislenco, S. A. Influence of defects in graphene on electron transfer kinetics: The role of the surface electronic structure. *Electrochim. Acta* **341**, 136011 (2020).
- [75] Pavlov, S. V., Kislenco, V. A. & Kislenco, S. A. Fast method for calculating spatially resolved heterogeneous electron-transfer kinetics and its application to graphene with defects. *J. Phys. Chem. C* **124**, 18147–18155 (2020).
- [76] Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F. & Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2008).
- [77] Wandelt, K. *Surface and Interface Science: Interfacial Electrochemistry*. vol. 8 (Wiley-VCH, 2020).
- [78] Santos, E. & Schmickler, W. *CATALYSIS IN ELECTROCHEMISTRY: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*. (John Wiley & Sons, 2011).
- [79] Bard, Allen J. & Faulkner, Larry R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2001).
- [80] Roduner, E. Selected fundamentals of catalysis and electrocatalysis in energy conversion reactions—A tutorial. *Catal. Today* **309**, 263–268 (2018).
- [81] Lee, J. G. *Computational Materials Science: AN INTRODUCTION*. (CRC Press, 2017).
- [82] Sholl, D. S. & Steckel, J. A. *DENSITY FUNCTIONAL THEORY: A Practical Introduction*. (John Wiley & Sons, 2009).

- [83] Zinola, C. F. *Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects*. (CRC Press, 2010).
- [84] Asthagiri, A. & Janik, M. J. *Computational Catalysis*. (RSC Publishing, 2014).
- [85] Nørskov, J. K. *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886–17892 (2004).
- [86] Rossmeisl, J., Qu, Z. W., Zhu, H., Kroes, G. J. & Nørskov, J. K. Electrolysis of water on oxide surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **607**, 83–89 (2007).
- [87] Andreoni W. & Yip S. *Handbook of Materials Modeling*. (Springer, Cham, 2018).
- [88] Long, C. *et al.* Electrochemical Reduction of CO₂ over Heterogeneous Catalysts in Aqueous Solution: Recent Progress and Perspectives . *Small Methods* **1800369**, 1800369 (2018).
- [89] Hasani, A. *et al.* Graphene-based catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction. *Carbon Energy* **2**, 158–175 (2020).
- [90] Zhu, D. D., Liu, J. L. & Qiao, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. *Adv. Mater.* **28**, 3423–3452 (2016).
- [91] Ma, T. *et al.* Graphene-based materials for electrochemical CO₂ reduction. *J. CO₂ Util.* **30**, 168–182 (2019).
- [92] Ma, T. *et al.* Heterogeneous Electrochemical CO₂ Reduction Using Nonmetallic Carbon-Based Catalysts: Current Status and Future Challenges. *Nanotechnology* **28**, (2017).
- [93] Zhao, S., Wang, D. W., Amal, R. & Dai, L. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Key Reactions Involved in Energy Conversion and Storage. *Adv. Mater.* **31**, 1–22 (2019).
- [94] Centi, G. & Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal. Today* **148**, 191–205 (2009).

- [95] 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. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–21 (2017).
- [96] Wang, W. *et al.* Intrinsic Carbon-Defect-Driven Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Adv. Mater.* **31**, 1–7 (2019).
- [97] Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*. (Cengage Learning, 2008).
- [98] Pavlishchuk, V. V. & Addison, A. W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorganica Chim. Acta* **298**, 97–102 (2000).
- [99] Vanýsek, P. “*Electrochemical series*” in *Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd ed. (Taylor & Francis Ltd., 2011).
- [100] Kreysa, G., Ota, K. & Savinell, R. F. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. (Springer, 2014).
- [101] Harris, Daniel C. *Análisis químico cuantitativo*. (Reverté, 2007)
- [102] Kas, R. *et al.* Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: Controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons (ESI). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12194–12201 (2014).
- [103] About VASP. *Vienna Ab initio Simulation Package* <http://www.vasp.at/index.php/about-vasp/59-about-vasp> (2020).
- [104] VASP. Quick tutorial to study solids. Molecules. Recuperado el 28 de enero de 2021 en: https://www.molphys.org/VASP/vasp_index.html
- [105] U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved. Libro del Web de Química del NIST. *Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69 1* <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (2017).

- [106] Granda-Marulanda, L. P. *et al.* A Semiempirical Method to Detect and Correct DFT-Based Gas-Phase Errors and Its Application in Electrocatalysis. *ACS Catal.* **10**, 6900–6907 (2020).
- [107] Calle-Vallejo, F. & Koper, M. T. M. Theoretical considerations on the electroreduction of CO to C₂ Species on Cu(100) electrodes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 7282–7285 (2013).
- [108] Mathew, K., Sundararaman, R., Letchworth-Weaver, K., Arias, T. A. & Hennig, R. G. Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways. *J. Chem. Phys.* **140**, 0–8 (2014).
- [109] Rendón-Calle, A., Builes, S. & Calle-Vallejo, F. Substantial improvement of electrocatalytic predictions by systematic assessment of solvent effects on adsorption energies. *Appl. Catal. B Environ.* **276**, (2020).
- [110] Siahrostami, S. *et al.* Theoretical Investigations into Defected Graphene for Electrochemical Reduction of CO₂. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 11080–11085 (2017).