

Reducción de CO₂ sobre electrodo de platino modificado con una película conductora

*Yris Martínez, Ricardo Hernández, Erich Salazar, Belkis Pérez, Olga Márquez y Jairo Márquez**

Universidad de los Andes (ULA), Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Electroquímica, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

Recibido: 02-04-04 Aceptado: 24-05-05

Resumen

Se evaluó la actividad electrocatalítica de un electrodo de platino modificado, en la reacción de reducción de CO₂. La primera modificación del electrodo se realizó con una película de 1,3-dimetoxibenceno (1,3-DMB) y sobre ésta se realizó una segunda modificación con cobre. Un estudio del desplazamiento e intensidad de la onda de reducción de CO₂ se realizó mediante voltametría cíclica en dos medios electrolíticos: oxalato de amonio y perclorato de litio, los cuales han mostrado ser apropiados en este tipo de estudios cuando se usan electrodos de cobre. Finalmente, empleando los datos voltamétricos se efectuaron electrólisis potencioestáticas y se analizaron las fases gaseosa y líquida, identificándose como productos de reducción del dióxido de carbono: CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂.

Palabras clave: Cobre; electrocatálisis; m-dimetoxibenceno; polímeros conductores; reducción de CO₂.

CO₂ reduction on a platinum electrode modified with a conductive film

Abstract

A modified electrode was prepared by growing a poly-(1,3-dimethoxybenzene) film on a platinum surface and then, depositing copper clusters on the film. The resulting modified electrode was characterized and evaluated as a catalyst for the electroreduction of carbon dioxide. potentiostatic electrolyses of CO₂ at -1,5 V vs. Ag/AgCl were performed in ammonium oxalate and lithium perchlorate electrolytic media. Using the voltammetric information, potentiostatic electrolyses were performed which yield CH₄, C₂H₄, C₂H₆, and H₂ as reaction products.

Key words: Conducting polymers; copper; electrocatalysis; m-dimethoxybenzene; reduction of CO₂.

* Autor para la correspondencia. jamar@ula.ve

Introducción

Se han realizado numerosos estudios sobre la reducción electrocatalítica del dióxido de carbono en diferentes tipos de electrodos (1-8). Particularmente ha sido estudiada la reducción de este sustrato sobre electrodos de cobre, habiéndose encontrado que este material es uno de los más efectivos en la reducción de CO₂ por vía electroquímica, con formación de hidrocarburos (9-10). Adicionalmente se ha observado que el pretratamiento de los electrodos afecta la eficiencia en corriente, siendo la rugosidad del electrodo un factor de mucha importancia, pues al aumentar esta, aumenta la eficiencia del proceso (11). En general, una alta rugosidad implica una gran cantidad de sitios activos con un alto grado de exposición al medio electrolítico. Con este fin han sido estudiados depósitos de cobre sobre electrodos de carbón vítreo (6) hallándose una eficiencia global para la producción de CH₄ y C₂H₄ de un 79%. Paralelamente, se ha prestado gran atención a la modificación de electrodos mediante la adsorción de moléculas específicas dado que esto puede producir electrodos con interesantes propiedades que proporcionan la base de nuevas aplicaciones en diversas áreas, entre otras: electrosíntesis, analítica, fotosíntesis, y física de semiconductores. En general, tiene gran importancia la versatilidad implícita que involucran los electrodos modificados, ya que eventualmente pueden ser efectuadas modificaciones en función de las necesidades y/o aplicaciones, con un fin o propósito bien específico. Así por ejemplo, la funcionalización de la superficie puede conducir a electrodos selectivos hacia un determinado tipo de sustrato. En el caso de los electrodos modificados con películas poliméricas, estas pueden actuar como un tamiz molecular permitiendo el acceso hacia la superficie del electrodo, de sólo un determinado tipo de moléculas y aún más, favoreciendo o facilitando la activación y transferencia de carga

durante el proceso, en un símil del proceso de activación catalítica como por ejemplo, la enzimática.

Los polímeros conductores de naturaleza orgánica, son compuestos que presentan potencial aplicabilidad en dispositivos electrocrómicos, electrónicos, baterías, sensores, etc. Además, en los últimos años, se ha estudiado su posible aplicación en procesos de oxidación y reducción de moléculas sencillas, para lo cual se han depositado por diferentes procedimientos partículas metálicas de Pt, Cu, Pd, Ag, entre otros elementos de reconocida actividad electrocatalizadora. Estas partículas permanecen en el polímero en un estado de alta dispersión (12,13). Conocida la actividad que presenta el cobre en la reacción de reducción de CO₂, es razonable proponer un modelo en el cual un gran número de átomos de Cu sean depositados dentro o sobre una matriz polimérica con el objeto de generar una gran área efectiva.

En este trabajo se evalúa la actividad electrocatalítica de un electrodo de platino modificado con películas de 1,3-DMB con y sin depósito de cobre, en la reacción de reducción de CO₂. Con la finalidad de optimizar las condiciones de electrodeposición para la posterior evaluación de propiedades catalíticas, se realizó un seguimiento por microscopía de barrido electrónico de la morfología del poli-1,3-dimetoxibenceno (P-1,3-DMB) depositado sobre platino mediante la técnica de pulsos y la posterior electrodeposición de partículas de cobre. El estudio morfológico de estas películas es de sumo interés ya que es necesario conocer y controlar parámetros que afectan el proceso global, a fin de obtener las mejores condiciones (tales como: concentraciones de las especies que participan, potenciales de deposición, tiempo de deposición, entre otras) para que dichas películas cumplan con los requerimientos de homogeneidad, buena adherencia y estabilidad, que luego nos permitan evaluar su actividad catalítica.

Experimental

Los estudios fueron realizados con dos tipos de celdas: para las electro-deposiciones se utilizó una celda de un compartimiento y tres electrodos, con una lámina de platino como electrodo de trabajo (área geométrica de 1 cm^2), un contraelectrodo de platino (área geométrica de 2 cm^2) y como electrodo de referencia se utilizaron, Ag/AgNO_3 para la electrodeposición del polímero (por ser medio orgánico) y Ag/AgCl para la electrodeposición de cobre y en los estudios voltamétricos para ubicar la onda de reducción de CO_2 . Los estudios electrolíticos se efectuaron en una celda de dos compartimientos con separador de membrana, especialmente diseñada para tal fin (14).

Las soluciones se prepararon con agua de 18 M y con reactivos de grado analítico (Aldrich); tetrafluoroborato de tetrabutilamonio 0,1M en acetonitrilo seco, en atmósfera inerte y sobre tamiz molecular, para luego ser utilizado en la preparación de una solución 1,3-DMB 0,015M. Durante la electrodeposición se mantuvo un flujo constante de argón en la celda a potencial constante (1,45 V) durante 10 minutos. Una vez formada la película se procedió a depositar cobre a partir de una solución de CuSO_4 0,05 M (Merck) en KHSO_4 0,5 M (Merck) a potencial constante (-0,35 V) durante diferentes tiempos de polarización. Una vez establecidas las condiciones óptimas para electrodepositar la matriz polimérica y el cobre, se efectuó un estudio por voltametría cíclica empleando como electrolitos soporte oxalato de amonio y perclorato de litio (0,033 y 0,1 M respectivamente - Merck) con el objeto de ubicar la posición de la onda de reducción de CO_2 , y posteriormente continuar con los estudios cuantitativos de reducción de CO_2 . Las electrólisis fueron realizadas en condiciones potencioestáticas a -1,5 V vs Ag/AgCl , dado que a potenciales inferiores la velocidad de reducción era muy baja.

En los estudios electroquímicos se utilizó un Potenciostato-Galvanostato EGG

PAR modelo 273A Princeton Applied Research acoplado a un computador 486 a través de una interface IEEE-488. Los estudios electrolíticos se efectuaron empleando un analizador electroquímico BAS-100A acoplado a un módulo de potencia PRW-3. El registro de los datos electrolíticos se efectuó empleando un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem con una válvula para muestreo de gases activada por un compresor de aire. El muestreo se efectúa mediante una bomba peristáltica que conecta a la celda con la válvula de muestreo en el sistema de flujo continuo.

Las muestras de los depósitos fueron analizadas empleando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-2500 y un microscopio óptico Nikon 90577.

Resultados y Discusión

Estudios morfológicos.

Depósito del polímero

El electrodo modificado con 1,3-DMB fue preparado utilizando un programa de pulsos, este programa ha sido diseñado con el objeto de obtener la primera película que se genera, ya que esta presenta una mejor adherencia al soporte empleado, tal como ha sido reportado previamente por nuestro grupo (15). Cuando se trabaja a potenciales mayores a 1,8V, se obtienen películas homogéneas que se rompen con mucha facilidad y con una muy pobre adherencia (Figura 1a), las cuales por sus características no son atractivas para nuestros propósitos.

La Figura 1b representa una vista ampliada de la película obtenida por el programa de pulsos, allí se observa la formación de una película con aspecto mullido o de coliflor, casi homogéneo, cuyas irregularidades son producto del relieve del material de soporte.

La etapa inicial de formación del P-(1,3-DMB) se considera que ocurre con formación instantánea de núcleos que produ-

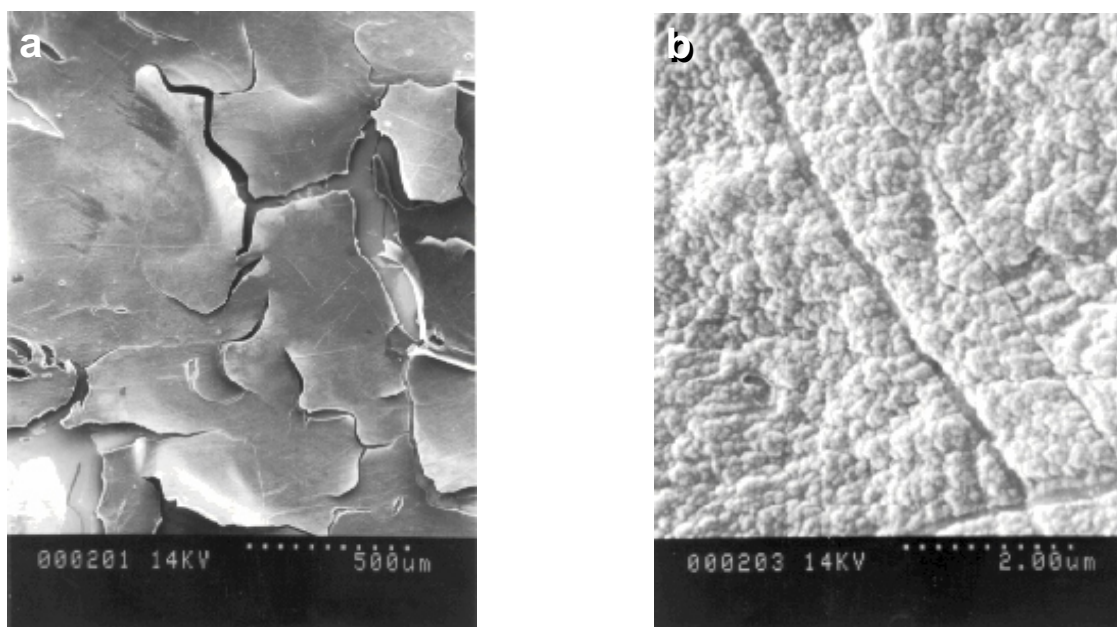


Figura 1. Películas sintetizadas, a: 2 V; b: programa de pulsos.

cen islas que crecen lateralmente hasta que la superficie del electrodo esta totalmente cubierta. Esta película crece 0,05 mm (16) más allá del borde del disco mientras que el espesor alcanza un valor de 0,005 mm (17), lo que estaría indicando que el crecimiento de la película debe ser mucho más rápido en la dirección lateral que en la perpendicular a la superficie del electrodo. Resultados similares a estos han sido reportados por Li y Alberyn en el estudio de politiofenos (18, 19).

Depósito de Cobre

La película polimérica formada es semi-conductora (17), lo que permite el crecimiento de los núcleos de cobre sobre ella. Esto pudiera contribuir a incrementar la conductividad y nos permitiría evaluar con facilidad las propiedades catalíticas de estos sistemas en el proceso de reducción de CO₂. Cuando se realiza el depósito de cobre, sobre la superficie del polímero (la cual recubre completamente al electrodo de platino) se observan núcleos dispersos de forma homogénea, (14). En la Figura 2 se muestra en detalle uno de estos cúmulos de cobre (clusters). Según se observa en esta Figura, estos

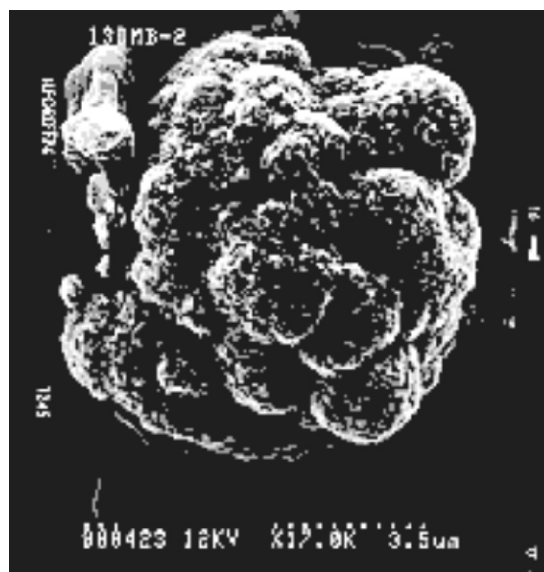


Figura 2. Acercamiento a un cúmulo de cobre depositado sobre la matriz polimérica.

cúmulos están formados por aglomeraciones de pequeñas esferas con radio promedio de una micra, correspondientes a unos 4.18×10^{11} átomos de cobre, aproximadamente. A medida que se incrementa el tiempo

po de deposición, nuevas esferas aparecen superficialmente y terminan fusionándose. Los resultados obtenidos de los estudios por difracción de rayos X (EDX) confirman que el cobre está presente en la superficie del polímero; no se observaron señales correspondientes al material de soporte (platino) lo cual nos indica que el cobre ha sido depositado sobre la superficie del polímero.

Evaluación Electroquímica de los Electrodo

Previo a la ejecución de las electrólisis se procedió a ubicar la onda de reducción de CO_2 sobre el electrodo de platino para establecer un blanco de referencia, en los dos medios electrolíticos utilizados (oxalato de amonio y perclorato de litio).

a. oxalato de amonio

En la Figura 3 se pueden observar las respuestas voltamétricas que se obtienen sobre platino, cuando se usa oxalato de amonio como electrolito soporte saturado con aire, argón y CO_2 . Con este último se puede apreciar claramente una onda bien definida ubicada entre $-0,50$ y $-0,60$ V y un incremento más temprano en la corriente de reducción voltamétrica. La respuesta voltamétrica para el electrodo modificado con la matriz polimérica más el depósito de cobre, presenta un comportamiento similar al anterior.

En la Figura 4 se muestra una superposición de los 3 electrodos en estudio (Pt, Pt/Pol, y Pt/Pol/Cu) en presencia de CO_2 , en ella puede apreciarse más claramente el desplazamiento de la onda a $-0,55$ V en los electrodos modificados, además de que las ondas están mejor definidas. Los potenciales para la onda referida para cada uno de los casos en estudio son: $-0,54$, $-0,51$, y $-0,50$ voltios respectivamente. En la Figura 5 se presenta la respuesta de un electrodo de cobre; en las mismas condiciones, para efectos de comparación. Nótese que se deben emplear potenciales más negativos ($-1,2$ V) y aún así no se observa una clara definición de ninguna onda que pueda ser atribui-

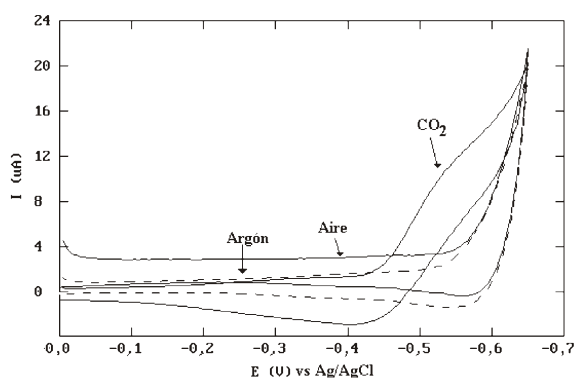


Figura 3. Respuesta voltamétrica en electrodo de Pt, oxalato de amonio 0,1M, $v: 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

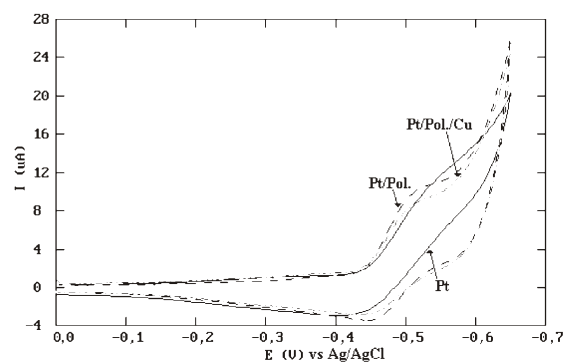


Figura 4. Respuesta voltamétrica de los 3 electrodos en estudio, oxalato de amonio 0,1M, $v: 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

da a la presencia de CO_2 en la solución. En los casos anteriores esta onda se observa a valores menos negativos ($-0,5\text{V}$).

b. Perclorato de litio

Otro medio en estudio fue el perclorato de litio. Como en el caso anterior, con este medio se efectuó un estudio voltamétrico con el objeto de ubicar ondas de reducción en presencia de CO_2 sobre el electrodo de cobre. En este caso en presencia de CO_2 la onda se encuentra aproximadamente a $-0,9$ V (Figura 6).

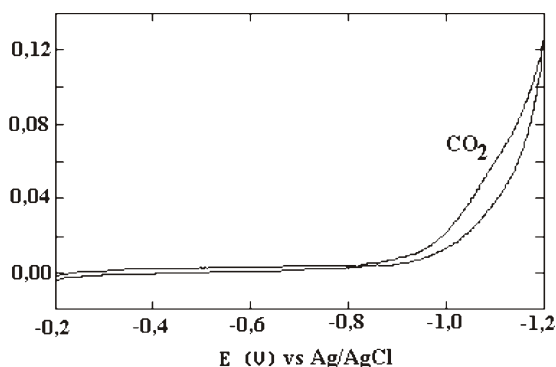


Figura 5. Respuesta voltamétrica en un electrodo de cobre, oxalato de amonio 0,1M, v : $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

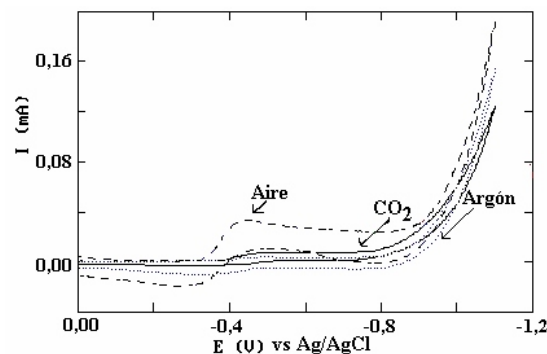


Figura 7. Respuesta voltamétrica sobre el electrodo modificado con la película mas cúmulos de cobre, perclorato de litio 0,033M, v : $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

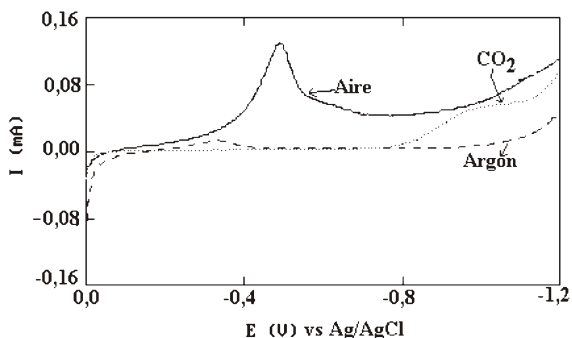


Figura 6. Respuesta voltamétrica sobre un electrodo de cobre, perclorato de litio 0,033M, v : $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cuando se trabaja en perclorato de litio, el electrodo de platino modificado mediante la electrodeposición de la película polimérica, presenta desplazamiento hacia potenciales menos negativos (de $-0,9 \text{ V}$ a $-0,55 \text{ V}$) y una definición pobre de la onda.

Al utilizar el electrodo con la película polimérica y los clusters de cobre (Figura 7) tampoco se observa definición de la onda, aunque los valores de corriente son mayores en este caso. En esta gráfica se observa un desplazamiento del inicio de la evolución de H_2 hacia potenciales más negativos que en el anterior ($-1,0 \text{ V}$). Es de suponer que este efecto es causado por las partículas de cobre

que están soportadas sobre la película polimérica.

Resultados de las Electrólisis

Las Tablas 1 y 2 muestran un resumen de los resultados de las electrólisis potenciostáticas empleando electrodos con y sin modificación, en los medios electrolíticos estudiados; también se presentan los productos de reacción detectados. En las electrólisis se obtiene una variedad de productos dependiendo del electrolito soporte y del electrodo utilizado. En la Tabla 1 se observa que al usar perclorato de litio como electrolito soporte, se obtiene una mayor distribución de productos, similar a la obtenida cuando se emplea un electrodo masivo de cobre (1).

Los resultados presentados en la tabla 2 indican que las electrólisis en perclorato de litio presentan una mejor eficiencia en carga para los productos de reducción de CO_2 . Sin embargo, estos resultados son muy bajos debido a que prevalece la evolución de hidrógeno ya que el potencial seleccionado para las electrólisis fue de $-1,5 \text{ V}$. A $-0,5 \text{ V}$ no se registraron productos de reducción de CO_2 luego de 3 horas de electrólisis.

La variación de la concentración de los diferentes productos de reducción, en función del tiempo fue además estudiada y los resul-

Tabla 1
Distribución de productos obtenidos durante las electrólisis potenciostáticas en presencia de CO₂

Electrodo	Medio Electrolytico	Productos
Pt/Pol	(NH ₄ COO) ₂	CH ₄ , H ₂
Pt/Pol/Cu	(NH ₄ COO) ₂	CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , CO
Pt/Pol	LiClO ₄	CH ₄ , H ₂ , CO
Pt/Pol/Cu	LiClO ₄	CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO
Pt	(NH ₄ COO) ₂	CH ₄ , H ₂
Pt	LiClO ₄	CH ₄ , H ₂
Cu*	(NH ₄ COO) ₂	CH ₄ , H ₂
Cu*	LiClO ₄	CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆

Tabla 2
Resultados (%) en electrolisis potenciostaticas sobre electrodo Pt/Pol/Cu. E=-1,5 V; t=1 h.

Productos	(NH ₄ COO) ₂	LiClO ₄
Metano	0,07	3,84
Etileno	1,94	3,09
Etano	-	1,27
CO	0,34	1,76
H ₂	97,63	90,07

tados se presentan en las Figuras 8 y 9. Tal como se desprende de ambas Figuras, existe un periodo inicial de tiempo de electrólisis (inducción) durante el cual no hay formación de productos de reducción de CO₂.

En el caso del oxalato de amonio, Figura 8, este periodo es mas largo (45 min.) que en el caso del perclorato de litio (15 min). Es importante destacar que la formación de etileno predomina sobre la de metano en ambos casos.

De acuerdo con estos gráficos el sistema electrolítico con mejores características

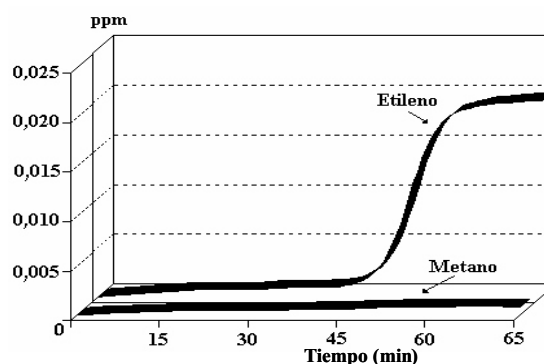


Figura 8. Formación de productos de la reducción electroquímica del CO₂ en oxalato de amonio 0,1M.

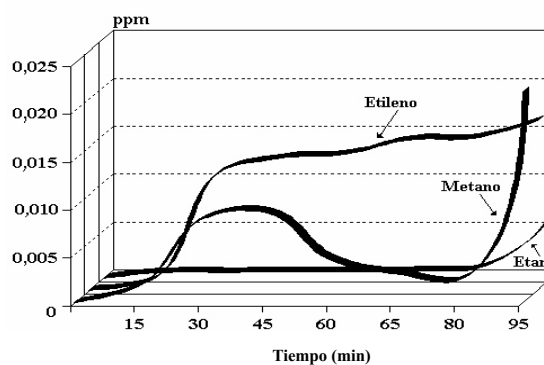


Figura 9. Formación de productos de la reducción electroquímica del CO₂ en perclorato de litio 0,033M.

es necesariamente el perclorato, dado que además incluye la formación de etano luego de 80 minutos de electrólisis y un incremento exponencial de la concentración de metano. Esta última característica, sumada al tiempo o periodo inicial durante el cual no hay formación de productos, nos lleva a suponer la existencia de uno o varios "periodos de activación" durante los cuales se formarían ciertas especies intermediarias que luego, posiblemente, alcanzan una concentración óptima permitiendo la formación de los productos hidrocarbonados observados.

Estos resultados indican que el perclorato de litio es el medio electrolítico en el que

mejores resultados se obtienen tanto por la distribución de los productos como por la eficiencia en carga para el proceso de reducción. La velocidad de producción para los tres componentes (metano, etano, etileno) puede observarse claramente. Además indican la existencia de un periodo de activación, que en el caso del perclorato de litio es menos extenso.

Conclusiones

El 1,3-DMB es un sustrato apropiado para la preparación de matrices poliméricas depositadas sobre superficies conductoras.

Los resultados de los estudios de microscopía electrónica durante el proceso de polimerización muestran la formación inicial de islas, seguidas de un recubrimiento total de la superficie metálica, para luego crecer formando una capa compacta.

El P1,3-DMB es estable, y cubre uniformemente la superficie del electrodo sin dejar zonas del electrodo descubiertas

Así mismo, en los estudios efectuados de modificación del polímero por electrodeposición de cobre, se observó que el cobre se deposita en forma de cúmulos uniformemente distribuidos sobre toda su superficie. Estos cúmulos esféricos de similar tamaño, sugieren la existencia de un proceso inicial de nucleación instantánea. Los cúmulos crecen formando estructuras del tipo "Coliflor".

La formación de estos depósitos es una evidencia cualitativa de conductividad de esta película, en las condiciones de trabajo aquí reportadas.

La película polimérica favorece la separación de las ondas de reducción en presencia de CO₂ y desprendimiento de hidrógeno en solución de oxalato de amonio. Así mismo, en perclorato de litio los voltagramas indican que la película polimérica ocasiona un desplazamiento hacia potenciales menos negativos de la onda en presencia de CO₂; también ocurre con la onda correspondiente a la evolución de hidrógeno.

Los productos de reducción de CO₂ sobre el electrodo de platino doblemente modificado coinciden con los obtenidos directamente sobre un electrodo de cobre en los medios evaluados, indicando que el proceso de reducción de CO₂, esta ocurriendo sobre los núcleos de cobre metálico.

La naturaleza del electrolito soporte juega un papel importante en la distribución de productos para la reducción de CO₂ sobre este electrodo. Así por ejemplo en oxalato de amonio los productos obtenidos son: CH₄, C₂H₄ y CO mientras que cuando el electrolito soporte es perclorato de litio los productos formados son: CH₄, C₂H₄, C₂H₆ y CO.

La posibilidad de utilizar este material como soporte para clusters metálicos es una alternativa prometedora para otros estudios.

Agradecimiento

Los autores agradecen al FONACIT, al CDCH-ULA y al CEP-ULA por su apoyo financiero

Referencias Bibliográficas

1. PÉREZ B. Reducción Electroquímica del CO₂ sobre electrodos de Cobre (Tesis de grado) Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela), pp. 37, 1994.
2. HORY O., MURATA A., TAKAHASHI R. *J Chem Soc Faraday Trans* 85(8): 2309-2313, 1989.
3. AZUMA M., HASHIMOTO K., WATANABE M., SAKATA T. *J Electroanal Chem* 260: 441-450, 1989.
4. KYRIACOUT G., ANAGNOSTOPOULOS A. *J Electroanal Chem* 328: 233-241, 1992.
5. FUJIWARA H., NONAKA T. *J Electroanal Chem* 322: 303-312, 1992.
6. NODA H., IKEDA S., ODA Y., ITO K. *Chemistry Letters* 289: 92-103, 1989.
7. MARTÍNEZ Y., HERNÁNDEZ R., BORRÁS C., MÁRQUEZ P.O., ORTIZ R., CHOY M., MÁRQUEZ J. *Universidad, Ciencia y Tecnología* 5(18): 59-64, 2001.

8. LEE J., TAK Y. **Electrochim Acta** 46(19):3015-3022, 2001.
9. YANO H., SHIRAI F., NAKAYAMA M., OGURA K. **J Electroanal Chem** 519: 93-100, 2002.
10. CHAPLIN R., WRAGG A. **J Applied Electrochem** 33: 1107-1123, 2003.
11. WATANABE M., SHIBATA M., KATON A., SAKATA T., AZUMA M. **J Electroanal Chem** 135: 319-326, 1991.
12. ESTEBAN P. O., LEGER J. M., LAMY C., GENIES E. **J Applied Electrochem** 19: 462 -470, 1989.
13. GHOSHAMIAN M., CONTRACTOR A. Q. **J Electroanal Chem** 289: 69-78, 1990.
14. HERNÁNDEZ R.M., Reducción de CO₂ sobre electrodos de Carbón Vítreo (MSc. Tesis) Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela), pp. 45, 1994.
15. MARTÍNEZ Y., ORTIZ R., MÁRQUEZ O.P., MÁRQUEZ J., OTERO T.F., PERDOMO G. **J Electrochem Soc** 141: 1109-1115, 1994.
16. ORTIZ R., MARTÍNEZ Y., MÁRQUEZ J., MÁRQUEZ O.P., OTERO T.F., RODRÍGUEZ J., SANTAMARÍA C. **J Electroanal Chem** 370: 177-189, 1994.
17. MARTÍNEZ Y., HERNÁNDEZ R., KALAJI M., MÁRQUEZ J., MÁRQUEZ O.P. **Synth Met** 84: 9-5, 1998.
18. LI F., ALBERY W.J. **Electrochim Acta** 37: 393-406, 1992.
19. LI F., ALBERY W.J. **Langmuir** 8: 1645-1654, 1992.