Captura electroquímica de CO_2

Electrochemical capture of CO_2

Stefan Delgado Barreto

Trabajo de Fin de Máster en Química

Universidad de La Laguna

Curso 2019/20

Tutores: Carmen Arévalo Morales

Elena Pastor Tejera

Índice

1. Introducción 1
1.1. Contexto medioambiental 1
1.2. Captura y transformación del CO_2 4
1.3. Electrorreducción del CO_2 5
1.4. Materiales grafénicos 8
2. Objetivos 12
3. Estado del arte de la ECO_2RR sobre materiales grafénicos 13
3.1. Mecanismo: intermedios, etapas limitantes y productos 13
3.2 Catalizadores basados en materiales grafénicos 14
3.2.1. Nanopartículas metálicas sobre MG's 14
3.2.2. Catalizadores metálicos soportados sobre MG's dopados con heteroátomos 19
3.2.3. MGs como electrocatalizadores sin metales 25
3.3. Diseño de materiales y parámetros experimentales para la ECO_2RR 31
4. Conclusiones 37
5. Bibliografía 40

Resumen

La situación medioambiental actual exige que se tomen medidas en cuanto a los procesos de obtención de energía, impulsando así las energías renovables, que deben ser complementadas con acciones para disminuir la contaminación, como son la captura y el almacenamiento del CO_2. En el presente trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica de los últimos 5 años sobre el diseño y desarrollo de catalizadores para la reacción de reducción electroquímica de dióxido de carbono, es decir, para la captura electroquímica de CO_2. Se han elegido los materiales grafénicos por sus propiedades únicas, para ser usados bien como electrocatalizadores o bien como soporte de metales, preferentemente no nobles, que desarrollen eficiencias adecuadas para este proceso. Se compararán los resultados experimentales descritos en la literatura científica con los cálculos teóricos publicados, con el fin de establecer una correlación entre ellos. Se pretende, con este análisis, establecer el estado del arte en este tema para elegir los electrocatalizadores adecuados para el desarrollo experimental de esta línea de investigación.

Abstract

The present environmental situation requires taking actions regarding the processes for energy production, thus promoting renewable energies, which must be complemented with the development of routes to reduce pollution, such as the capture and storage of CO_2. In the present work, a bibliographic review of the last 5 years was carried out on the design and development of catalysts for the electrochemical reduction reaction of carbon dioxide, i.e. for the electrochemical capture of CO_2. Graphene materials have been chosen for their unique properties, to be used either as electrocatalysts or as metal supports (mainly for non-noble metals), that develop adequate efficiencies for this reaction. The experimental results described in the scientific literature will be compared with the published theoretical calculations, to establish the correlation between them. The aim of this analysis is to establish the state of the art on this process to choose the best electrocatalysts for the experimental development of this research topic.

Lista de abreviaturas

- **Bi_2O_3-NGQDs:** óxido de bismuto sobre puntos cuánticos de grafeno dopado con nitrógeno
- **CCU:** captura y utilización de carbono
- **Covid-19**: enfermedad por coronavirus 2019
- **Cu/NG:** catalizador de cobre sobre grafeno dopado con nitrógeno
- **Cu/rGO**: catalizador de cobre sobre óxido de grafeno reducido
- **Cu_2O/N-rGO**: catalizador de óxido de cobre sobre óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno
- **Cu_2O/rGO:** catalizador de óxido de cobre sobre óxido de grafeno reducido
- **Cu-GNF:** catalizador de cobre sobre nanoescamas de grafeno
- **CV:** voltamperometría cíclica
- **DFAFC:** celdas de combustible de ácido fórmico directo
- **DFT:** teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*)
- **DG:** grafeno rico en defectos
- **ECO_2RR:** reacción de reducción electroquímica de CO_2
- **EG**: grafeno con numerosos bordes
- **FE:** eficiencia faradaica
- **G:** grafeno
- **GO:** óxido de grafeno
- **GO/MWCNT-CP:** catalizador de óxido de grafeno y nanotubos de carbono de paredes múltiples sobre papel de carbón
- **HER**: reacción de evolución de hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction*)
- **IGS**: catalizador de indio-grafeno con estructura de esponja
- **IL:** líquido iónico (*Ionic Liquid*)

- **IUPAC:** Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)
- **LSV**: voltamperometría de barrido lineal (*Lineal Sweep Voltammetry*)
- **MGs**: materiales grafénicos
- **MGS:** catalizador compuesto por metal-grafeno con estructura de esponja
- **N-rGO**: óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno
- **NapCo:** Co^{II} 2,3-naftalocianina
- **NG:** grafeno dopado con nitrógeno
- **NGQDs:** puntos cuánticos de grafeno dopado con nitrógeno
- **NP:** nanopartículas
- **p-NG:** catalizador de grafeno rico en nitrógeno piridínico
- **p-NG-Cu:** catalizador de cobre sobre grafeno rico en nitrógeno piridínico
- **$Pd_{0,5}$-$In_{0,5}$/3D-rGO:** catalizador de paladio-indio sobre una estructura tridimensional de óxido de grafeno reducido
- **PO-Co/SL-NG**: cobalto parcialmente oxidado sobre una monocapa de grafeno dopado con nitrógeno
- **PO-Co:** cobalto parcialmente oxidado
- **R-ZnO/rGO**: óxido de zinc reducido sobre óxido de grafeno reducido
- **rGO**: óxido de grafeno reducido
- **RHE**: electrodo reversible de hidrogeno (*Reversible Hydrogen Electrode*)
- **SCE:** electrodo de calomelano saturado (*Saturated Calomel Electrode*)
- **SHE:** electrodo estándar de hidrógeno (*Standard Hydrogen Electrode*)
- **SL-NG:** monocapa de grafeno dopado con nitrógeno
- **Sn/NG:** estaño sobre grafeno dopado con nitrógeno
- **SnO_2/C:** óxido de estaño sobre material de carbono
- **SnO_2⊃NC@EEG:** óxido de estaño encapsulado en un material carbonoso dopado con nitrógeno soportado sobre grafeno exfoliado electroquímicamente

1. Introducción

1.1. Contexto medioambiental

En las últimas décadas, el aumento drástico del dióxido de carbono en la atmósfera ha ocasionado el calentamiento global y la acidificación de los océanos, entre otros problemas ambientales, dando lugar al cambio climático **[1, 2, 3]**.

El consumo acelerado de combustibles fósiles ha sido el factor prioritario en dichos problemas, pero no solo ha provocado una crisis en el ámbito medioambiental, sino que ha traído consigo una crisis energética. Por este motivo, resulta fundamental encontrar alternativas a los sistemas de producción energética que no contribuyan a incrementar los nivel de contaminación y procedimientos para reestablecer el ciclo de carbono **[1, 2, 3]**. A continuación, en la figura 1 se muestran las emisiones totales de CO_2 desde 1751 hasta la actualidad según el tipo de combustible que origina dichas emisiones **[3]**. Se aprecia que desde 1950 hasta la actualidad, las emisiones derivadas del petróleo y el gas natural han crecido de forma incontrolada provocando un aumento en un factor 10.

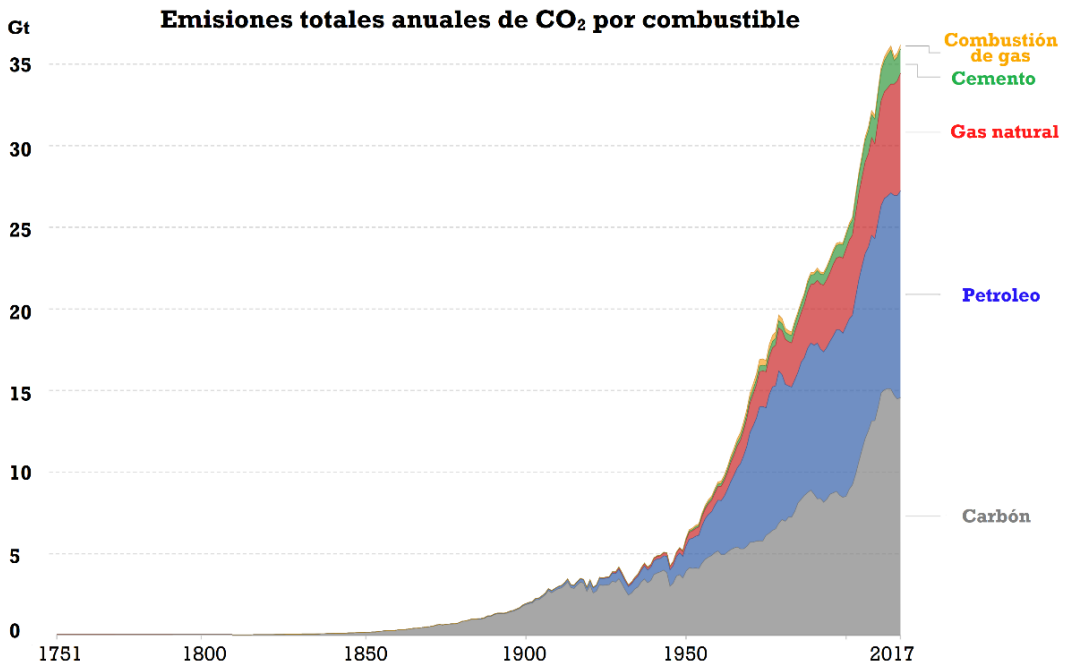

Figura 1. Emisiones de CO_2 según el tipo de combustible. Adaptada de Ref. ***3****.*

La esperanza de cumplir con el acuerdo de París, el cual indica que el aumento de la temperatura global no debe exceder 1,5 ºC por encima de la temperatura de la

era preindustrial, es poco probable si no se toman medidas urgentes para la implementación mundial de ciertas estrategias **[4]**. La figura 2 presenta un gráfico similar al anterior, pero en este caso con un enfoque diferente, ya que las curvas indican cómo deben disminuir las emisiones anuales de CO_2 para mantener el aumento de la temperatura promedio global por debajo de lo establecido y así poder cumplir con el acuerdo de París. En el caso de que se hubiera alcanzado el máximo de la curva al inicio del siglo XXI, las emisiones globales solo tendrían que disminuir un promedio del ≈ 3 % por año, pero no ha sido así. Situando el máximo de emisiones en 2019, se tendrían que reducir las emisiones en aproximadamente un 15 % cada año hasta 2040 para cumplir las previsiones establecidas **[3]**.

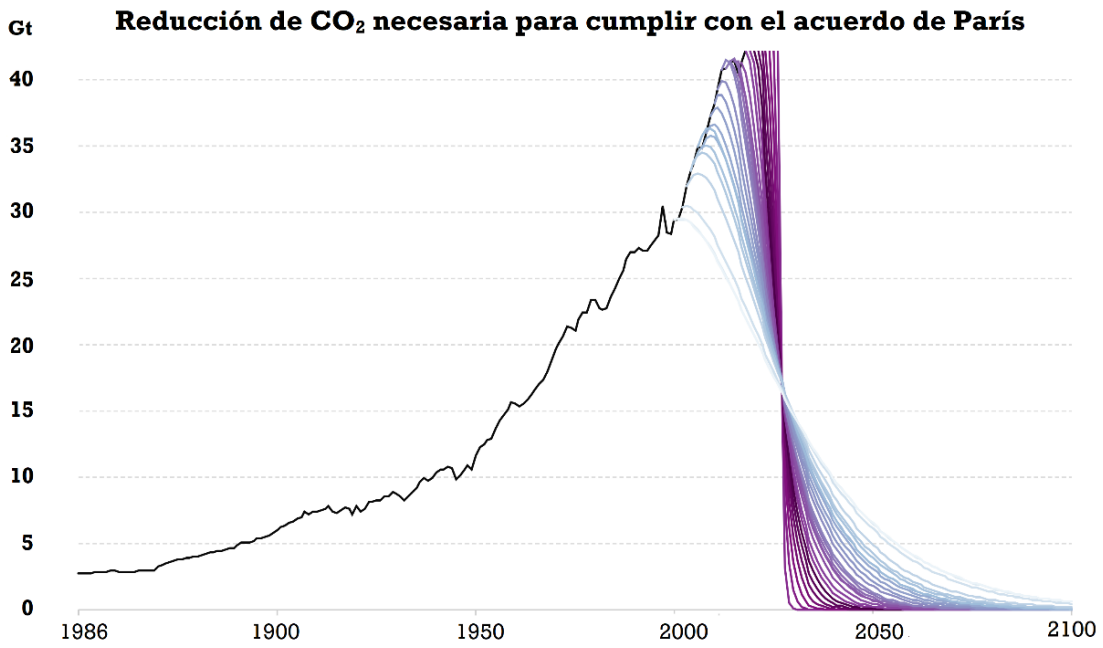

Figura 2. Reducción de CO_2 necesaria para mantener el aumento de la temperatura global por debajo de 1,5 ° C. Adaptada de Ref. ***3****.*

Más allá del impacto que ha causado el Covid-19, dando lugar a una pandemia y a una crisis en la salud mundial, no todas sus consecuencias apuntan datos desfavorables, especialmente si se relacionan con el objetivo del tratado de Paris, ya que este virus también ha repercutido en las economías mundiales, el sector energético y las emisiones de CO_2. Se han elaborado análisis de los datos diarios hasta mediados de abril, en los que se muestran como la demanda mundial de energía disminuyó un 3,8 % tan solo en el primer trimestre de 2020, y que este impacto mayoritariamente se sintió en marzo a medida que se aplicaron medidas de

confinamiento en Asia, Europa, América del Norte, etc. Las demandas mundiales de carbón, de petróleo y de gas registraron caídas notorias y, sin embargo, la única fuente que registró un crecimiento fueron las energías renovables **[5]**.

Como resultado de esta situación, en el escenario actual la demanda de energía se ha contraído en un 6 %, la mayor en 70 años, tanto en términos porcentuales como en términos absolutos (Figura 3). El impacto de Covid-19 en la demanda de energía en 2020 sería más de siete veces mayor que el impacto de la crisis financiera de 2008 en la demanda mundial de energía **[5]**.

Se estima que para este año 2020, las emisiones globales de CO_2 disminuyan en un 8 %, o lo que es lo mismo, aproximadamente 2,6 gigatoneladas (Gt), volviendo a valores de hace 10 años. Dicha reducción anual sería la mayor alcanzada, siendo seis veces superior que la reducción récord anterior (0,4 Gt) en 2009, causada por la crisis financiera global, y el doble de la suma de todas las reducciones previas desde el final de la segunda guerra mundial **[5]**.

A pesar de estos datos tan optimistas, después de las crisis anteriores, el repunte de las emisiones puede llegar a ser mayor que la disminución alcanzada. Por este motivo hay que apostar en este proceso de recuperación energética por las energías renovables **[5]**.

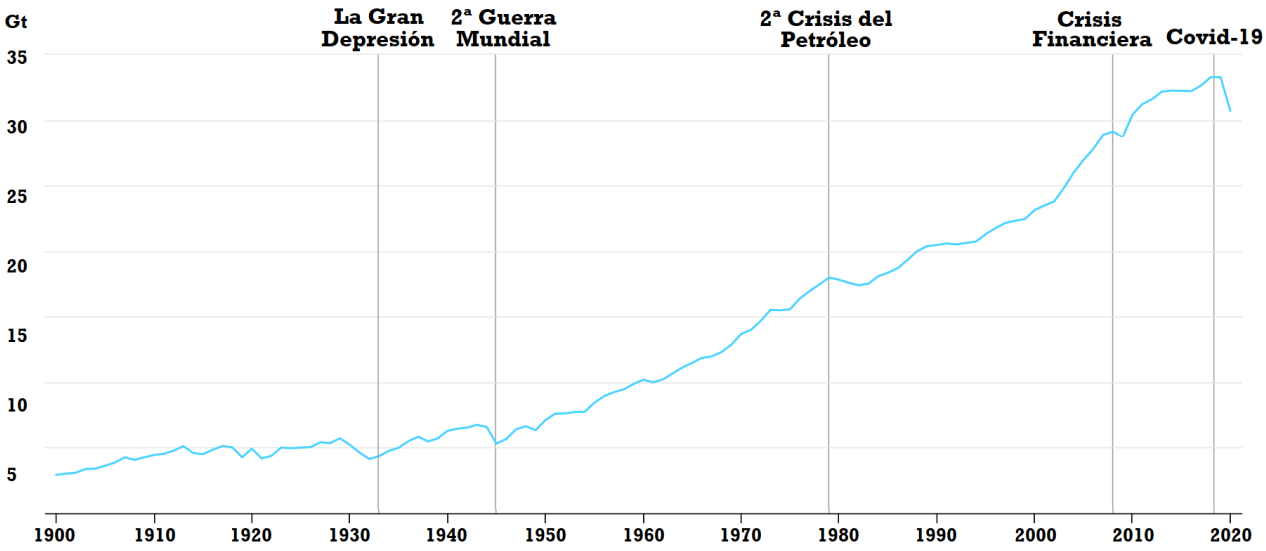

Figura 3. Eventos de reducción de emisiones mundiales de CO_2 desde 1900 en adelante. Adaptada de Ref. ***5****.*

1.2. Captura y transformación del CO_2

Para alcanzar los objetivos anteriores se necesitan estrategias complementarias a la transición hacia las energías renovables, entre la que están la captura y el almacenamiento de CO_2, que ayudan, junto con los procesos naturales (la fotosíntesis y la mineralización subterránea), a equilibrar su presencia en la atmósfera **[6]**.

La captura y utilización de carbono (CCU) permite reutilizar el CO_2 y transformarlo en productos químicos valiosos (Figura 4). El empleo del dióxido de carbono como materia prima se restringe a escasos procesos, como la producción de urea para fertilizantes nitrogenados, policarbonatos para plásticos y ácido salicílico para su uso como componente farmacéutico. También se incluyen aplicaciones usando el CO_2 como fluido supercrítico, su aplicación en el campo del envasado y conservación de alimentos, el tratamiento del agua y la carbonización de residuos. Por consiguiente, es necesario el desarrollo de estrategias innovadoras que sean capaces de convertir el dióxido de carbono en productos de valor energético, como el metanol, etanol, ácido fórmico, etc., aumentando sus aplicaciones, a la vez que se reducen las emisiones **[7]**.

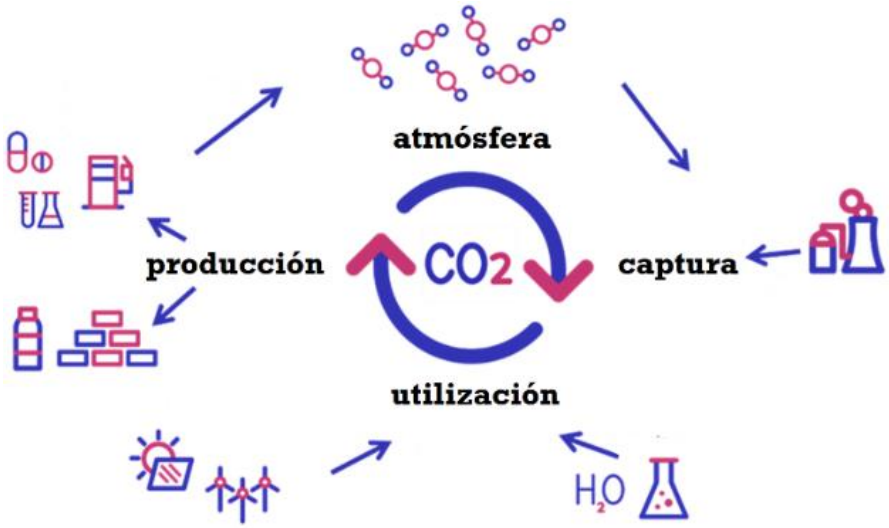

Figura 4. Ciclo esquemático del CO_2. Adaptada de Ref. ***8****.*

De las diferentes vías de conversión de CO_2, destacan la reducción química, fotoquímica y electroquímica. En concreto, el proceso de reducción electroquímico se está investigando de forma amplia en los últimos años **[9, 10]**.

1.3. Electrorreducción del CO_2

El CO_2 es una molécula muy estable en condiciones ambientales y su reducción electroquímica, ECO_2RR, es un proceso endotérmico que requiere la participación de múltiples electrones y protones. Además, los intermedios de reacción de las diferentes etapas forman a su vez diversos productos, los cuales dependen especialmente del material empleado como cátodo y del potencial aplicado. Debido a esto, la selectividad para los productos deseados no suele ser muy alta, y también se ve condicionada por la reacción de evolución de hidrógeno (HER), la cual compite con la reacción en estudio **[10, 11]**.

Esto hace que, en la actualidad, surjan los siguientes desafíos para la ECO_2RR: aumento de la eficiencia de la reacción, disminución del sobrepotencial para superar las barreras energéticas y suprimir la HER, y obtener densidades de corriente moderadamente altas para aplicaciones comerciales **[10, 11]**. Por estos motivos, las investigaciones actuales se centran en el progreso de electrocatalizadores que sean estables químicamente y de bajo costo, que posean una vida útil apropiada, una selectividad de producto adecuada para favorecer la formación de estos y, por último, la capacidad de operar a densidades de corriente aceptables para la industria **[10, 12]**.

Se han desarrollado diversos catalizadores para mejorar la eficiencia energética de la reducción electroquímica de CO_2 con metales del bloque d (Cu, Co Pt, Fe, Au, Pd, Cd, Ru, Ag, Zn, Hg, Ni, Rh) y del bloque p (In, Sn, Pb, Bi) **[9, 13, 14, 15, 16, 17]**.

En el año 1985 **[18]**, se reportó que el Cu es un catalizador metálico único para esta reacción, ya que es capaz de reducir el CO_2 a hidrocarburos de manera eficiente. Estudios posteriores han revelado que, además, se podría reducir electroquímicamente el CO_2 a 16 productos diferentes C_1, C_2 y C_3, entre los cuales se encuentran el CH_4 y el C_2H_4, mostrando densidades de corriente más altas, pero teniendo que aplicar sobrepotenciales más negativos **[10, 19]**. Pero el cobre no solo es capaz de generar hidrocarburos, sino que también se ha demostrado que puede generar productos oxigenados como alcoholes (ya sean metanol o etanol), monóxido de carbono y ácido fórmico/formiato, aunque de la misma forma que antes, hay que aplicar sobrepotenciales elevados **[20, 21, 22]**.

De entre todos los posibles productos de conversión nombrados anteriormente, se propone el ácido fórmico como un material adecuado para la combinación de almacenamiento de hidrógeno y fijación de CO_2. Este compuesto es fácil de almacenar y transportar, se puede utilizar directamente en celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) y libera H_2 a temperatura ambiente mediante el empleo de catalizadores metálicos adecuados **[23]**. Otros productos oxigenados, como el metanol y el etanol, también son prometedores debido a su alta densidad energética, seguridad y fácil almacenamiento, y al igual que el fórmico presentan la posibilidad de aplicarse directamente en pilas de combustible. Por otro lado, el etileno también posee un enorme valor añadido **[16, 19, 21]**.

A continuación, se muestran algunas de las posibles reacciones que ocurren en la electrorreducción de CO_2 con sus potenciales estándar:

$$\mathrm{CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH\ (l)} \qquad E^0 = -\ 0{,}250\ V \qquad (1.1)$$

$$\mathrm{CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO\ (g) + H_2O\ (l)} \qquad E^0 = -\ 0{,}117\ V \qquad (1.2)$$

$$\mathrm{CO_2(g) + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4(g) + 2H_2O\ (l)} \qquad E^0 = 0{,}173\ V \qquad (1.3)$$

$$\mathrm{2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4(g) + 4H_2O\ (l)} \qquad E^0 = 0{,}064\ V \qquad (1.4)$$

$$\mathrm{CO_2(g) + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH(l) + H_2O\ (l)} \qquad E^0 = 0{,}033\ V \qquad (1.5)$$

$$\mathrm{2CO_2(g) + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH(l) + 3H_2O\ (l)} \qquad E^0 = 0{,}084\ V \qquad (1.6)$$

$$\mathrm{CO_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO\ (l) + H_2O\ (l)} \qquad E^0 = -\ 0{,}067\ V \qquad (1.7)$$

$$\mathrm{2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2C_2O_4(l)} \qquad E^0 = -\ 0{,}500\ V \qquad (1.8)$$

$$\mathrm{2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow C_2H_6(g) + 4H_2O\ (l)} \qquad E^0 = 0{,}143\ V \qquad (1.9)$$

$$\mathrm{CO_2(g) + e^- \rightarrow CO_2^{\bullet -}} \qquad E^0 = -\ 1{,}900\ V \qquad (1.10)$$

Todos los potenciales están referidos al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) a pH = 0, 1,0 atm y 25 °C en disolución acuosa **[24]**.

Como se ha comentado anteriormente, el número de electrones implicados varía según el producto que se obtenga y las reacciones multielectrónicas son más favorables que aquellas en las que interviene un único electrón, porque generan moléculas termodinámicamente más estables.

La reducción de CO_2 dando el anión radical $CO_2^{\bullet-}$ (reacción 1.10) se ha planteado como el primer paso para la ECO_2RR (Figura 5), aunque como se acaba de afirmar, este proceso monoelectrónico es más desfavorable y para que se lleve a cabo requiere de un potencial muy negativo **[7]**.

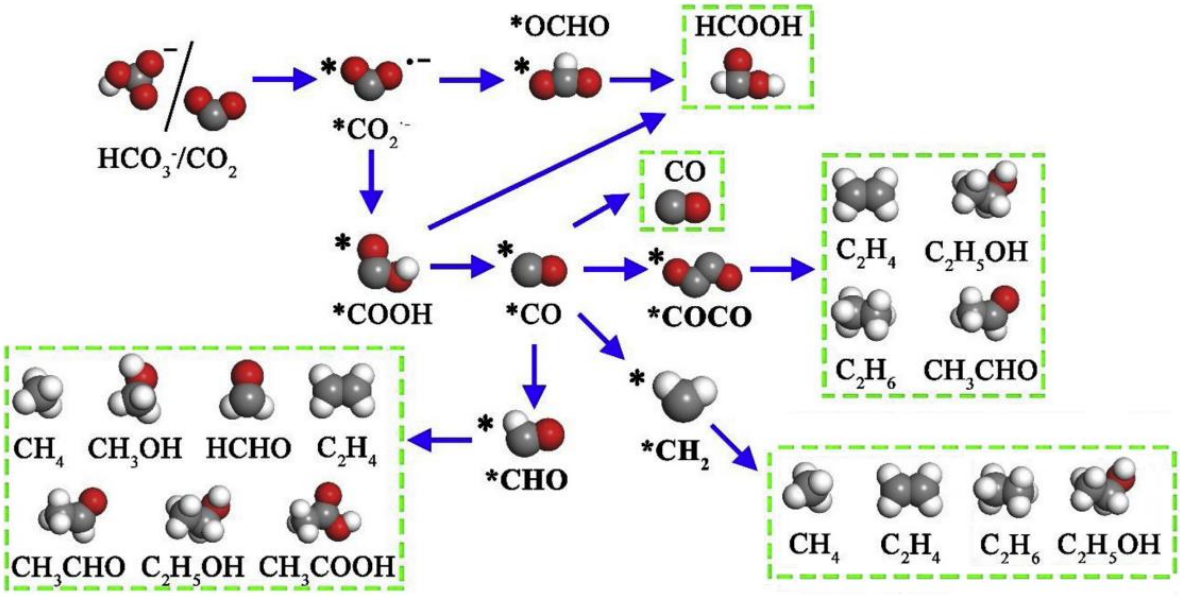

Figura 5. Esquema general con las vías de reacción propuestas e intermedios clave para diferentes productos de electrorreducción de CO_2. Adaptada de Ref. ***24****.*

En los distintos estudios descritos en la bibliografía se han empleado diversos metales, ya sean del bloque p o del bloque d, y podrían clasificarse estos en varios grupos según los resultados obtenidos para la reducción del CO_2. En un primer grupo se encuentran el Hg, Cd, In, Sn, Pb y Bi para dar HCOOH/$HCOO^-$ **[17, 25, 26]**; en un segundo grupo el Au, Ag, Zn, Pd, Mn, Fe, Ni y Co para generar CO **[13, 24, 27, 28, 29, 30]**; al tercer grupo pertenecen Co y Pt para obtener CH_3OH **[16, 31]**; y por último, de forma especial, el Cu, que además puede producir hidrocarburos C_1 y C_2 y productos oxigenados **[20, 21, 22, 24, 32, 33]**.

No obstante, en ciertos casos se requieren sobrepotenciales excesivos y se obtienen densidades de corriente no muy elevadas **[34]**. Por este motivo, y por otras razones como la toxicidad y el costo de los metales, las investigaciones actuales se centran en el desarrollo de catalizadores sin metales nobles que sean capaces de generar los productos anteriores con una eficiencia y condiciones aceptables **[34, 35, 36, 37]**.

1.4. Materiales grafénicos

Con el fin de lograr diseñar materiales activos de bajo costo se están investigando con especial interés los materiales carbonosos, por su la amplia gama de nanoestructuras posibles y porque presentan altos sobrepotenciales para la HER **[38]**. De entre la gran variedad de materiales basados en carbono, cabe destacar de forma especial al grafeno (G) y los materiales grafénicos (MG's). El grafeno es una de las muchas formas alotrópicas del carbono, el cual, según la IUPAC, se define como una monocapa de átomos de carbono, es decir, su estructura es como la unidad fundamental del grafito **[39, 40]**.

Para comprender mejor el grafeno es preciso explicar previamente el grafito (Figura 6 izquierda). Este es otro de los alótropos del carbono, siendo la forma más conocida y abundante, posee una estructura tridimensional compuesta por monocapas de átomos de carbono que están unidos covalentemente mediante una hibridación sp^2 a otros tres átomos en el mismo plano, definiendo unas redes apiladas unas encima de otras de forma paralela, las cuales, a su vez, están unidas débilmente por fuerzas de van der Waals **[39, 41]**.

El grafeno (Figura 6 derecha), por otra parte, es un material bidimensional, en el que cada átomo de carbono se une covalentemente mediante una hibridación sp^2 a otros tres átomos de carbono, al igual que en el grafito, pero en este caso, el grosor es de una monocapa de átomos de carbono. Esto le confiere sus propiedades excepcionales, entre las que destacan su alta densidad, alta resistencia y dureza, alta flexibilidad, excelentes conductividades térmicas y eléctricas, es ligero, alta movilidad de portadores (movilidad electrónica) y prácticamente no presenta efecto Joule (pérdida de energía cinética de los electrones en forma de calor) **[39]**.

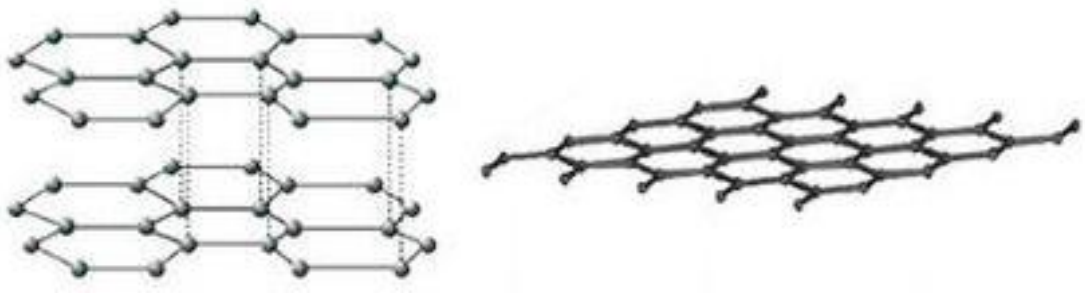

Figura 6. Estructuras del grafito (izquierda) y grafeno (derecha). Adaptada de Ref. ***42****.*

El proceso de obtención de grafeno de una única capa es experimentalmente muy complicado, y por ello, se suelen utilizar como catalizadores los materiales grafénicos, en los que el número de capas existentes determina en gran medida sus propiedades, ya que se considera que por encima de unas 10 capas el material deja de tener un comportamiento grafénico para asemejarse al del grafito **[39]**.

Entre los MG's hay que destacar el óxido de grafeno (GO) y su versión reducida, el óxido de grafeno reducido (rGO)**.** En concreto, no existe un convenio para la fórmula molecular y estructura del GO debido a que pueden darse variaciones según el tipo de grafito precursor, además de las condiciones en que se lleve a cabo el proceso de oxidación. Por este motivo, es más apropiado hablar de óxidos de grafeno en lugar de óxido de grafeno **[43]**.

El modelo más reconocido para el GO contiene grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo, de forma aleatoria a lo largo del plano basal de las láminas, y grupos carbonilos y carboxilos en los bordes (Figura 7) **[39]**.

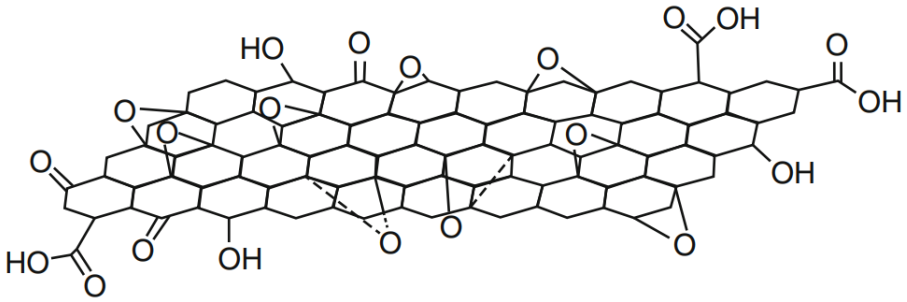

Figura 7. Estructura del óxido de grafeno ***[43]****.*

Experimentalmente, al igual que el grafeno, es complejo conseguir GO formado únicamente por una monocapa de átomos de carbono. Realmente se consiguen unas

pocas capas con grupos funcionales oxigenados, que le confieren cualidades como ser aislante, anfifílico, impermeable a gases y líquidos, y una gran funcionalización, permitiendo una variedad de posibles aplicaciones, siendo una de ellas su uso en la catálisis **[39]**.

Sin embargo, como ya se ha indicado, este material es aislante, por lo que para su empleo como electrocatalizador debe recuperar la conductividad. Por este motivo, se tiene que someter el GO a un tratamiento, ya sea físico o químico, con el fin de eliminar parte de los grupos funcionales oxigenados responsables del carácter aislante. De esta forma se restaura la hibridación sp^2 en los átomos de carbono, permitiendo recuperar la conductividad eléctrica. Al producto obtenido tras este proceso se le denomina óxido de grafeno reducido (rGO), el cual no es solo conductor eléctrico, sino que entre sus propiedades destacan su gran área superficial y estabilidad electroquímica, de gran importancia para su aplicación como soporte de nanopartículas metálicas en electrocatalizadores **[44]**.

En cuanto a la actividad electroquímica, se ha reportado que el grafeno prístino posee poca o ninguna eficacia para la electrorreducción de CO_2. Sin embargo, cuando se dopa con heteroátomos mejora su actividad electrocatalítica con unos rendimientos notables **[35, 45]**.

Para modificar los materiales grafénicos ya se ha comentado la posibilidad de introducir grupos oxigenados, pero también pueden doparse con otros heteroátomos (Figura 8), como es el caso del N, que puede estar de diversas formas como nitrógeno piridínico, pirrólico, etc. El N fue empleado en el primer catalizador sin metal para esta reacción, además de ser el heteroátomo más usado **[34, 37, 38]**, aunque existen estudios con otros como son el B **[36]**, P **[12]**, S **[35]**, F, Cl, Br y I **[24]**.

El presente trabajo consiste en una revisión bibliográfica, desde el año 2015 hasta la actualidad, acerca de la reducción electroquímica de dióxido de carbono sobre catalizadores basados en materiales grafénicos. Se realizará un análisis de las publicaciones en las que se presenten estudios experimentales y se prestará especial atención a los cálculos computacionales que permiten contrastar los resultados descritos. Se pretende así establecer una visión actual del estado del arte en el tema, con el fin de lograr diseños eficientes de electrocatalizadores para sistemas de captura electroquímica de CO_2.

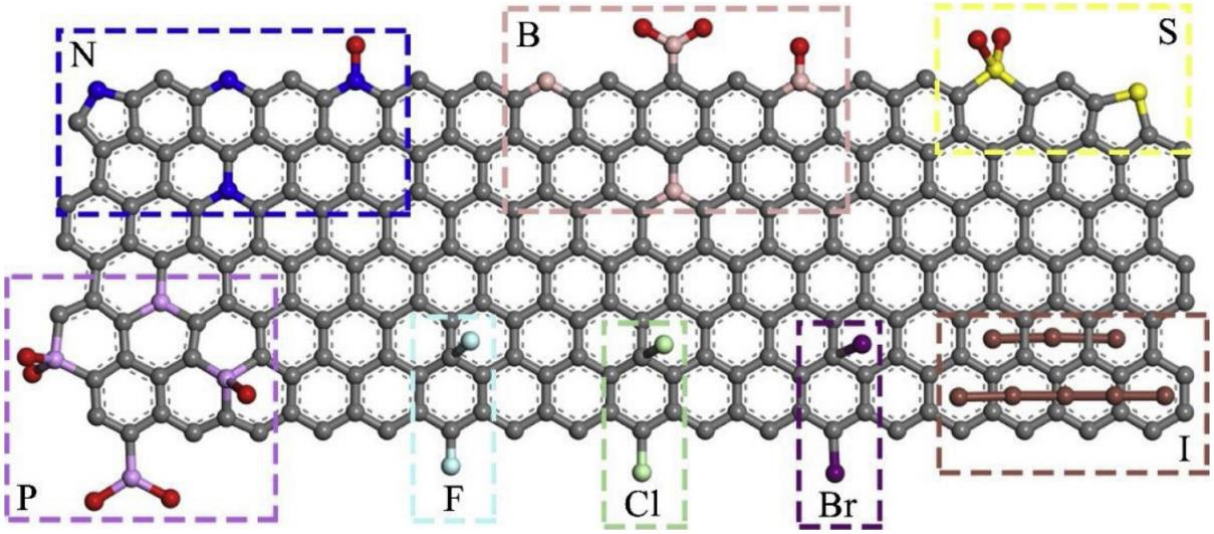

*Figura 8. Grafeno dopado con diversos heteroátomos **[24]**.*

2. Objetivos

Los objetivos de este Trabajo Fin de Máster son los siguientes:

- ✓ Establecer el estado del arte de los catalizadores basados en materiales grafénicos para la reacción de reducción electroquímica de CO_2 (captura electroquímica).

- ✓ Evaluar el comportamiento de estos materiales comparando los cálculos teóricos con los resultados obtenidos experimentalmente descritos en la bibliografía.

- ✓ Elaborar una lista con los catalizadores que presentan un comportamiento más prometedor para, en base a ella, definir el trabajo de investigación experimental que se va a realizar en este tema.

- ✓ Aplicar los conocimientos adquiridos durante el Máster en Química y profundizar en el trabajo de investigación dentro del área de la Electroquímica.

3. Estado del arte de la ECO_2RR sobre materiales grafénicos

3.1. Mecanismo: intermedios, etapas limitantes y productos

Aunque en la introducción se explicó brevemente el proceso de electrorreducción del dióxido de carbono, a continuación, se detalla el mecanismo describiendo aquellos intermedios y productos clave en el proceso de reducción (Figura 5), así como las etapas determinantes de velocidad.

El primer paso en la ECO_2RR consiste en la activación de la molécula de CO_2, con una contribución energética eleva para que acepte un electrón, lo que provoca que la molécula pierda su estructura lineal de inicio para formar un radical cargado negativamente. El tiempo de vida de este radical es muy corto, dificultando así que se conozca su estructura con claridad. A pesar de ello, se ha establecido que, para el Cu, que es quizás el metal más estudiado (aunque puede generalizarse para Ag y Au dada su similitud en términos de cinética de reacción y propiedades electrónicas), el ángulo y la distancia de enlace cambian, dando lugar al intermedio carboxilato η^2 (C,O)-$CO_2^{\bullet-}$ adsorbido sobre la superficie metálica **[22, 24, 46, 47]**.

La etapa posterior es más conocida y consta de una transferencia electrónica y protonación para generar dos posibles intermedios, que dependen del átomo donde ocurre dicha protonación (Figura 5). Si es sobre el carbono se obtiene OCHO*, pero si es sobre el oxígeno se forma COOH* (* indica que se trata de especies adsorbidas). También se puede dar la adsorción de H, como consecuencia de la competición de la HER. A partir de los valores de las energías libres se puede confirmar que el OCHO* es más estable que el COOH*. No obstante, por medio de ambas vías se puede llegar a toda una serie de compuestos C_1 como HCOOH, HCHO, CH_3OH y CH_4. Para la producción de C_2 o $C_{2+oxigenado}$ (por ejemplo: C_2H_4, C_2H_6, C_2H_5OH, etc.), se precisa el acoplamiento de intermedios C_1 para que se forme un enlace C-C **[22, 46, 48]**.

Otro intermedio importante es el *CO, ya que es la especie común para la mayoría de los productos que se generan posteriormente al ser muy estable. Su protonación puede ocurrir sobre el carbono para dar CHO*, o sobre el oxígeno para obtener COH*, pero es más común la primera opción. Esta protonación es la etapa determinante de la velocidad **[22]**.

Cabe que destacar que un enlace fuerte del CO* sobre la superficie metálica puede producir un envenenamiento de esta y que ocurra la evolución de hidrógeno. Por el contrario, una unión débil puede originar la desorción del CO y, por tanto, que el producto final sea el monóxido de carbono y la reducción no continúe hacia otros productos C_1 **[10]**.

Existen dos vías para generar *CHO. Una de ellas es mediante la formación de COOH* - CO* - CHO* pero también puede ocurrir a través de OCHO* - HCOOH* - CHO*. Anteriormente se comentó que la energía del OCHO* es menor que la de COOH*, por lo que es probable que se prefiera la segunda ruta desde el punto de vista termodinámico, a pesar de que la primera es más aceptada **[46]**.

Recientemente, se ha establecido que la selectividad de un electrodo de cobre hacia la ECO_2RR se puede ajustar cambiando la concentración del electrolito. Por este motivo, la influencia del pH se considera un factor determinante, ya que las especies sensibles a este parámetro serán decisivas para el mecanismo de reducción del CO_2, destacando entre ellas los intermedios cargados negativamente **[49]**.

Por último, hay que resaltar otro anión que se forma como intermedio y es el dímero $(CO)_2^-$, que adquiere un papel relevante en los mecanismos para la formación de C_2. Esto se debe a que la transferencia de protones solo ocurre una vez se haya formado el dímero y no antes, siendo esta la etapa que limita la velocidad de la reacción para la formación de estas especies de 2 átomos de C **[49]**.

3.2 Catalizadores basados en materiales grafénicos

3.2.1. Nanopartículas metálicas sobre MG's

Los resultados descritos en la bibliografía muestran que cada catalizador exhibe diferencias en términos de eficiencia y selectividad para reducir el CO_2 a diferentes productos. Pero, además, cuando se utilizan materiales grafénicos como soporte de metales en los catalizadores, se produce una reducción en la energía libre de la reacción con respecto al metal sin estar soportado **[13, 15, 46, 50]**. Aplicando cálculos DFT (*Density Funciontal Theory*), Lin y colaboradores han demostrado que la interacción con el grafeno produce una fuerte influencia sobre las especies COOH* y

CHO*, así como también la supresión de la reacción secundaria de formación de HCOOH. Con un nivel de Fermi más alto que las moléculas de CO_2, la capa superior de grafeno inyecta electrones en los orbitales no enlazados de COOH* y CHO*, lo que resulta en una redistribución de carga e interacción electrostática entre las moléculas y el grafeno. Tal efecto reduce las energías libres de reacción y los potenciales de inicio de pasos de reacción cruciales. En la Figura 9 se muestra que la disminución de la energía libre por la incorporación del grafeno tiene como consecuencia que la reacción sea termodinámicamente más estable por ambas vías (con formación de COOH* y CHO*), favoreciendo la formación de hidrocarburos frente a la de HCOOH.

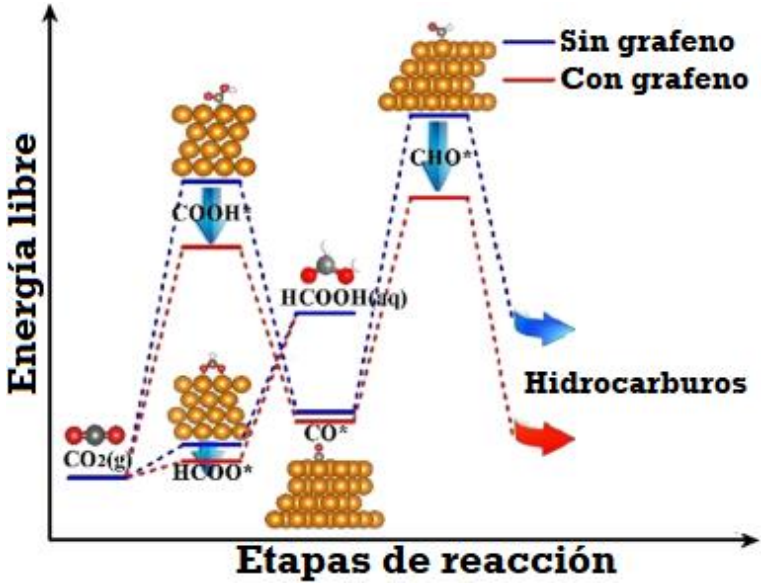

Figura 9. Diagrama de energía libre con y sin grafeno. Adaptada de Ref. ***15***.

También la interacción con el grafeno afecta al potencial de inicio de la ECO_2RR, cuyos resultados estiman que serán entre un 4 % y un 19 % mejores usando el grafeno como soporte de los siguientes metales: Ag, Au, Cu, Ni, Pd, Pt y Rh (Figura 10) **[15]**.

Estos datos teóricos extraídos de estudios computacionales se han corroborado con resultados experimentales **[19, 33, 51]**.

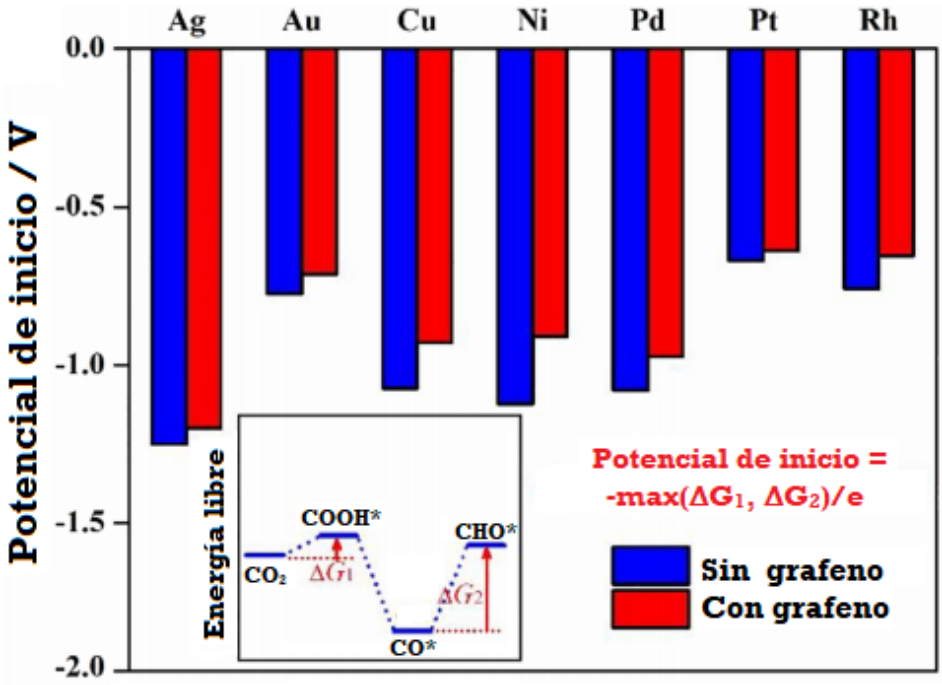

Figura 10. Potencial de inicio de la ECO_2RR para metales soportados con y sin grafeno. Adaptada de Ref. ***15***.

Centrando la atención en el cobre, Hossain y colaboradores han diseñado un procedimiento fácil para sintetizar una película delgada nanoestructurada que comprende nanopartículas (NP) de Cu sobre rGO obtenida mediante la reducción electroquímica directa de una mezcla de los precursores de cobre y GO **[33]**. El monóxido de carbono y el formiato se encontraron como los principales productos a partir de análisis cromatográficos. Esta película de Cu(NP)/rGO exhibe una excelente estabilidad y actividad catalítica para la reducción electroquímica de CO_2 en una disolución acuosa, tripilicando las densidades de corriente al comparar con las NP de Cu no soportadas, y desarrollando una alta eficiencia faradaica (FE) de 69,4% a -0,6 V vs. RHE (*Reference Hydrogen Electrode*) **[33]**.

Otros materiales de cobre que han dado buenos resultados han sido los nanocubos de óxido cuproso incorporado en óxido de grafeno reducido, Cu_2O(rGO) **[19]**. En la Figura 11 se comparan las eficiencias para los diferentes productos que se generan en el rango de potenciales de -1,1 V a -1,5 V vs. RHE, para los nanocubos de Cu_2O y los soportados sobre rGO. Prácticamente desaparece la producción de metano sobre el material grafénico, pero se mantiene la de etileno, aumentando la eficiencia total debido al incremento en la producción de CO y de H_2 (aunque no sea de interés su aumento). La eficiencia faradaica a monóxido de carbono alcanza ≈10

% a todos los potenciales cuando se soporta sobre el MG, a diferencia del metal no soportado donde la contribución era muy pequeña. Debido a la fuerte naturaleza de anclaje de los defectos de las láminas del rGO, se mejoró la estabilidad de los nanocubos de Cu_2O sobre el MG **[19]**.

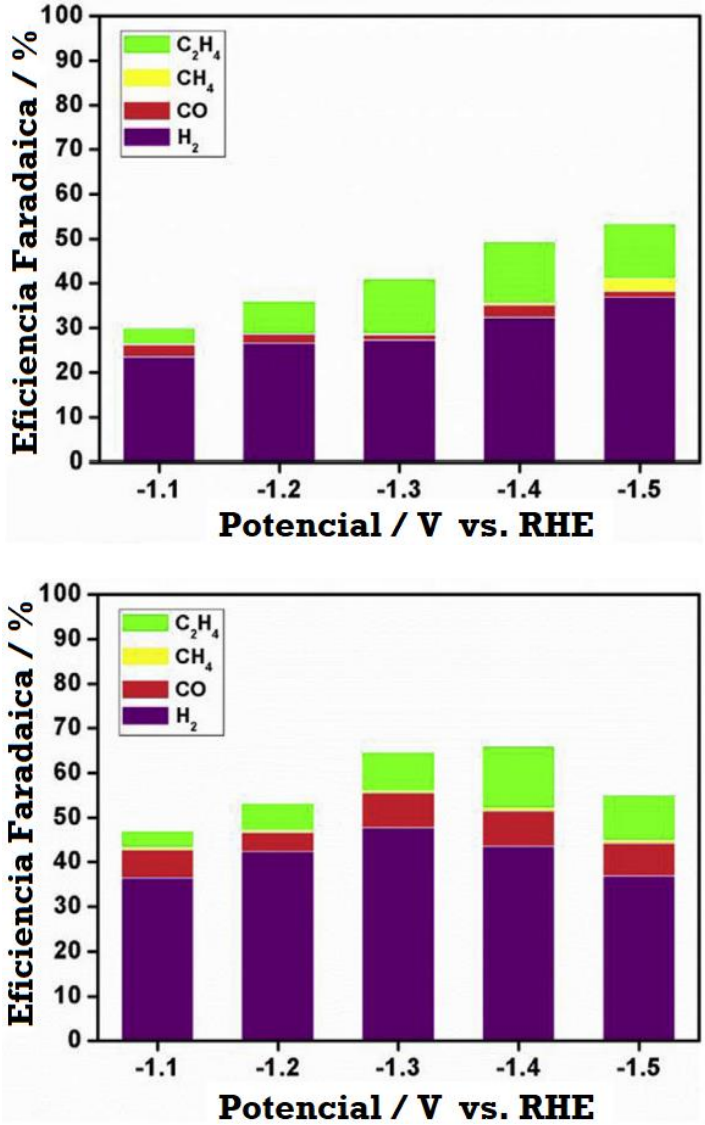

Figura 11. Eficiencia faradaica de los productos para el Cu_2O (arriba) y Cu_2O/rGO (abajo) en $KHCO_3$ 0,1 M. Adaptada de Ref. ***19****.*

La incorporación de un segundo metal se ha considerado en estudios teóricos que plantean el empleo de dímeros metálicos como catalizadores, combinando metales como Cu, Ni, Pd, Pt, Ag o Au para dar dímeros bimetálicos que se comparan con dímeros monometálicos **[48]**. Se pretende de esta forma poder ajustar las interacciones con el soporte y, en consecuencia, el rendimiento catalítico. En este

trabajo, He y colaboradores han investigado los catalizadores bimetálicos más pequeños (dímeros) soportados en grafeno defectuoso, formados por elementos del grupo 10 (Ni, Pd, Pt) y del grupo 11 (Cu, Ag, Au) para garantizar su estabilidad, con el fin de realizar la reducción electroquímica de CO_2 a CH_4. En general, los mejores candidatos con los valores de sobrepotencial más bajos para la ECO_2RR son el Pt_2, AgNi, Pd_2 y AgPt. Además, se ha encontrado que el efecto de aleación y la interacción con el soporte ayudan a optimizar sus propiedades. Sin embargo, estos dímeros metálicos mantienen relaciones de propiedades no monótonas, que brindan la oportunidad de ir más allá del comportamiento de escala y buscar algunos catalizadores de átomos con propiedades únicas para reducir los potenciales limitantes de la velocidad y mejorar el rendimiento catalítico **[48]**.

Por otra parte, Li y colaboradores aplicando DFT **[52]**, han identificado que algunos dímeros de metales de transición (Cu_2, CuMn y CuNi), cuando se introducen en grafeno con vacantes individuales adyacentes (denominadas @2SV), muestran mejor eficacia en la electrorreducción de CO_2, con menores sobrepotenciales y una densidad de corriente mejorada. En concreto, el Cu_2@2SV es catalíticamente activo hacia la producción de CO, similar a los electrodos de Au, pero distinto del Cu masivo; el MnCu@2SV es selectivo hacia la generación de CH_4; mientras que el NiCu@2SV promueve la producción de CH_3OH debido a la diferencia en la oxofilicidad entre el Mn y el Ni. Las ventajas de la excepcional selectividad de los productos, la alta dispersión en cuanto a su distribución espacial y los sobrepotenciales reducidos, permiten que estos nuevos sistemas se puedan considerar como catalizadores prometedores para la ECO_2RR **[52]**.

En la bibliografía reciente también se encuentran algunos estudios experimentales con catalizadores bimetálicos. Así, se han preparado catalizadores de Pd-Cu/grafeno para la reducción electroquímica de CO_2 por medio de la reducción con borohidruro de sodio de una suspensión de óxido de grafito con las sales precursoras de metal **[51]**. La formación de catalizadores de Pd-Cu se investigó cambiando los precursores y la relación Pd-Cu, obteniéndose un material grafénico con un espaciado d de 3.82 Å y NP de Pd-Cu cuyo tamaño variaba de 8 a 10 nm. La corriente de reducción de CO_2 para estos materiales aumentó respecto a la de los catalizadores monometálicos de Pd y Cu, registrando el mejor rendimiento catalítico para los catalizadores con un 1 % en peso de Pd y 2 % en peso de Cu (Tabla 1). Hay que señalar que este electrodo

de Pd-Cu/grafeno suprimió efectivamente el proceso de reacción del hidrógeno y mostró una actividad estable para la electrorreducción de dióxido de carbono.

Tabla 1. Potencial de pico (vs. Ag/AgCl) y corriente de la ECO_2RR en los catalizadores de metal/grafeno en $KHCO_3$ 0,5 M. Adaptada de Ref. ***51****.*

Metal / grafeno (% en peso)	Potencial de pico (V)	Corriente (mA)
1% Pd	−1.3	−1.88
2% Cu	−1.4	−1.28
1% Pd–2% Cu	−1.3	−2.80

No solo se han investigado experimentalmente catalizadores soportados en MG's que incluyan cobre, ya que también se han elaborado materiales que presentan buena actividad con carburos de tungsteno **[10]**, NP de Bi **[14]**, In_2O_3 **[50]** o catalizadores bimetálicos de Pd-In **[53]**. En este último trabajo, se prepararon catalizadores de Pd/grafeno tridimensional (Pd/3D-rGO), In/3D-rGO y Pd-In/3D-rGO para la reducción electroquímica de CO_2 mediante un método suave que combina procesos químicos e hidrotermales. Los materiales 3D-rGO son estructuras 3D con una elevada cantidad de poros interconectados, en las que las NP metálicas se depositan en los pliegues. El $Pd_{0,5}$-$In_{0,5}$ /3D-rGO mostró un tamaño de partícula más pequeño y una dispersión más homogénea en las láminas del rGO que los catalizadores monometálicos de Pd e In. Estas características benefician el comportamiento electroquímico del material bimetálico, mostrando un sobrepotencial más positivo y una corriente más grande para la ECO_2RR, con una eficiencia faradaica de 85,3 % a -1,6 V (vs. Ag/AgCl) en $KHCO_3$ 0,5 M para la producción de formiato **[53]**.

3.2.2. Catalizadores metálicos soportados sobre MG's dopados con heteroátomos

La introducción de defectos con heteroátomos en la estructura del material grafénico se traduce en una mejora significativa de las actividades hacia la reacción de reducción del CO_2. Así, en la referencia **[19]** descrita anteriormente, los autores completan el estudio del óxido de cobre soportando las NP sobre óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno, Cu_2O/N-rGO (Figura 12). Los resultados muestran que en presencia del N se favorece la producción de etileno, alcanzando la mayor eficiencia para estos materiales (en torno al 70 %) a un potencial de -1,4 V vs. RHE debido al incremento en la formación de C_2H_4 a este potencial (19,7 %) **[19]**.

En cuanto a la producción de monóxido de carbono, se consigue una mejora en su eficiencia al potencial más bajo (-1,1 V vs. RHE), mientras que para el metano se aprecia una cantidad significativa en el rango entre -1,3 V y -1,5 V vs. RHE, algo que no ocurre para el Cu_2O/rGO. Además, el Cu_2O/N-rGO mostró la mejor estabilidad en el tiempo de los tres catalizadores. En base a estos resultados se concluye que el nitrógeno piridínico del N-rGO mejora la estabilidad del Cu_2O debido a las interacciones especiales N(piridínico)-Cu **[19]**.

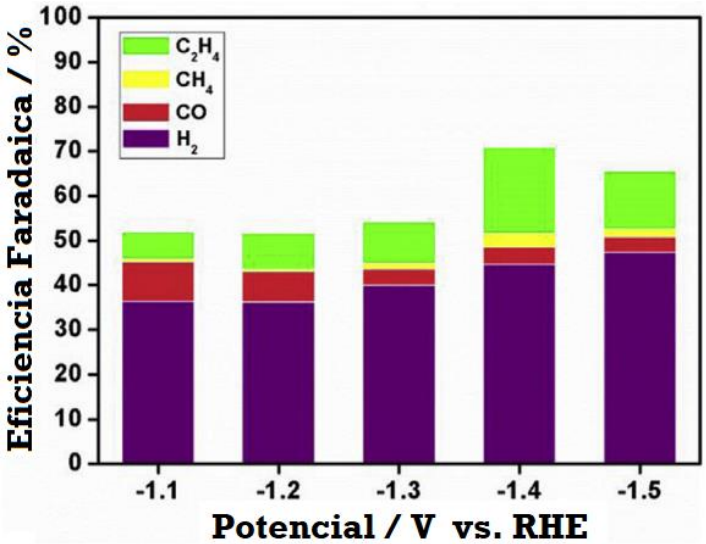

Figura 12. Eficiencia faradaica para los productos del Cu_2O/N-rGO en $KHCO_3$ 0,1 M. Adaptada de Ref. ***19****.*

También se ha reportado el caso de estructuras bimetálicas sobre MG's dopados con heteroátomos, destacando el material de Cu-Sn soportado en grafeno dopado con N debido a su bajo costo y actividades únicas **[32]**. Se comparó la distribución de productos en función del potencial para diferentes relaciones cobre-estaño sobre N-grafeno y se obtuvo una composición óptima para Cu-$Sn_{0,175}$. Esta aleación genera productos C_1 con aproximadamente un 93 % de eficiencia faradaica a un potencial de -1,0 V vs. RHE, siendo la más alta de todos los materiales preparados (Figura 13). Esto conlleva una mejora considerable respecto al Cu y Sn por separado, que desarrollaban eficiencias del 32 % y 58 %, respectivamente **[32]**.

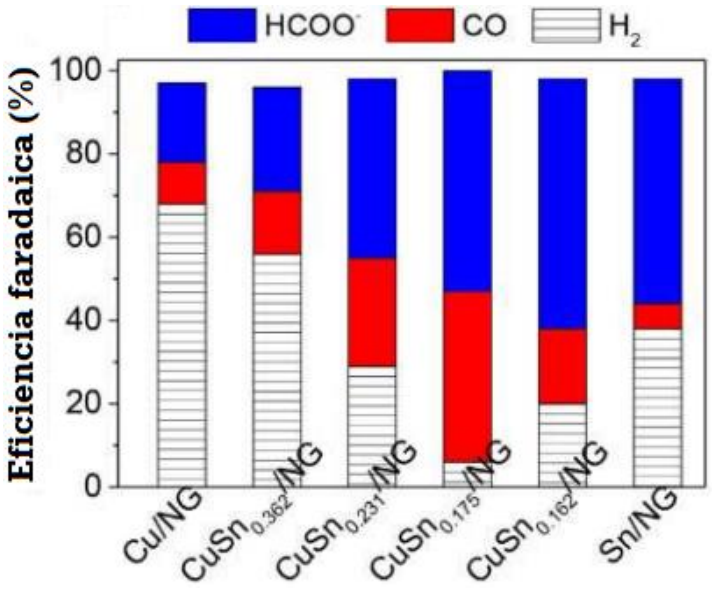

Figura 13. Eficiencia faradaica según la relación de Cu-Sn en $KHCO_3$ 0,5 M a un potencial de -1,0 V vs. RHE. Adaptada de Ref. ***32****.*

La actividad catalítica mejorada podría atribuirse a la colaboración entre la aleación CuSn y el metal Sn. Los resultados de la simulación por DFT indican que las nanopartículas de la aleación bimetálica de Cu-Sn permiten que participen más átomos de H en la reducción electrocatalítica del CO_2 de forma que el material exhibe un rendimiento mejorado de captura de CO_2. Además, la aleación Cu-Sn tiene una barrera más baja que la del Sn metálico, lo que puede acelerar el proceso ECO_2RR (Figura 14). Este estudio presenta la gran ventaja que utiliza metales no nobles de bajo costo como electrocatalizadores altamente eficientes para la reducción acuosa de CO_2 **[32]**.

En los cálculos por DFT se determinó la energía libre de la evolución de hidrógeno y de la reducción de CO_2 a CO y HCOOH para las relaciones metálicas correspondientes (Figura 14). Para los planos Sn (101) y Sn (200) la energía libre para la adsorción de H es -0,253 eV y -0,059 eV, respectivamente. Sin embargo, la aleación con el cobre, Cu-$Sn_{0,175}$ (101) y Cu-$Sn_{0,175}$ (102), hace que aumenten dichos valores, lo que provoca que se suprima en gran medida esta reacción, y como consecuencia, se favorezca la ECO_2RR **[32]**.

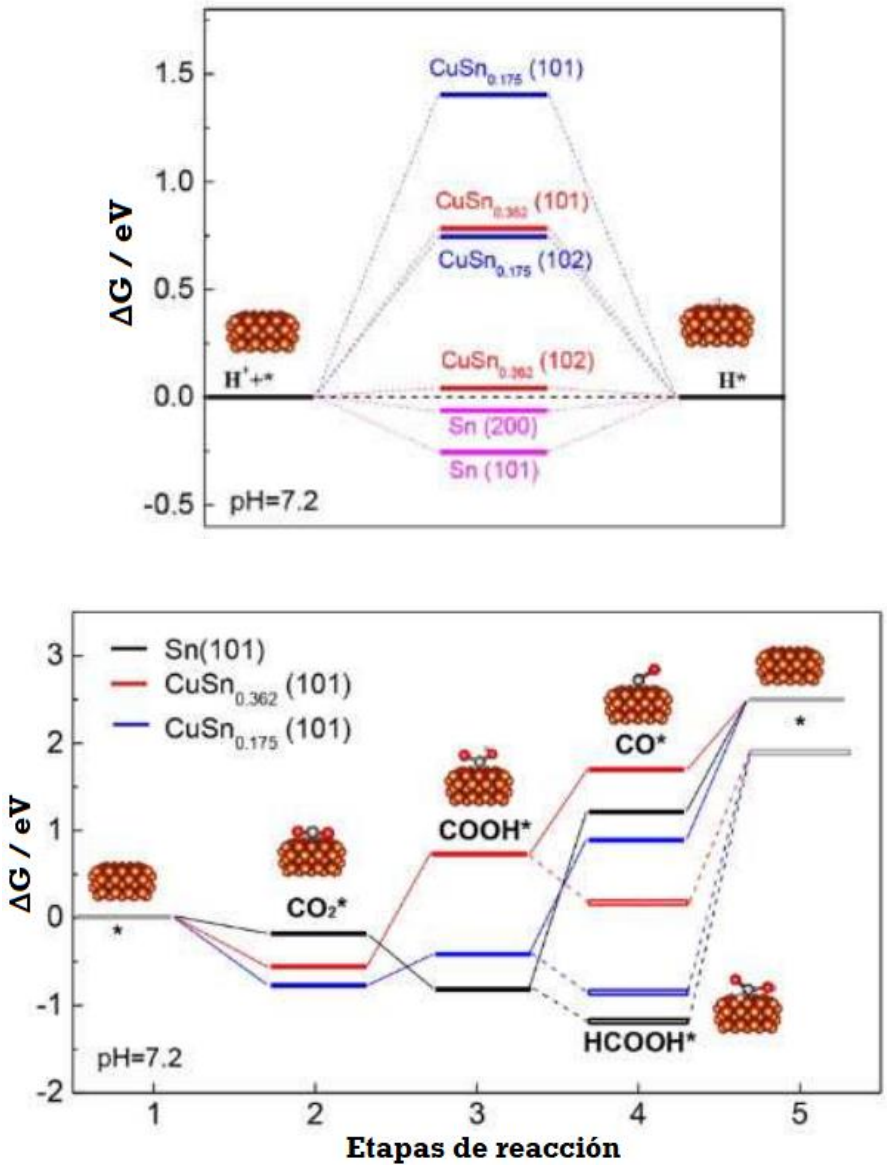

Figura 14. Energía libre para la adsorción de H_2 y ECO_2RR según el modelo estructural. Adaptada de Ref. ***32****.*

Al igual que sucedía en la sección anterior, en la bibliografía se encuentran estudios con metales diferentes al cobre soportados sobre MG's dopados con heteroátomos. Un ejemplo es el catalizador preparado por Huang y colaboradores formado por NP de Co de 5 nm parcialmente oxidadas, dispersas en un catalizador de una monocapa de grafeno dopado con nitrógeno (SL-NG) (denominado PO-5 nm Co/SL-NG). La densidad de corriente que genera es mayor respecto al material sin el soporte grafénico, PO-5 nm Co (Figura 15).

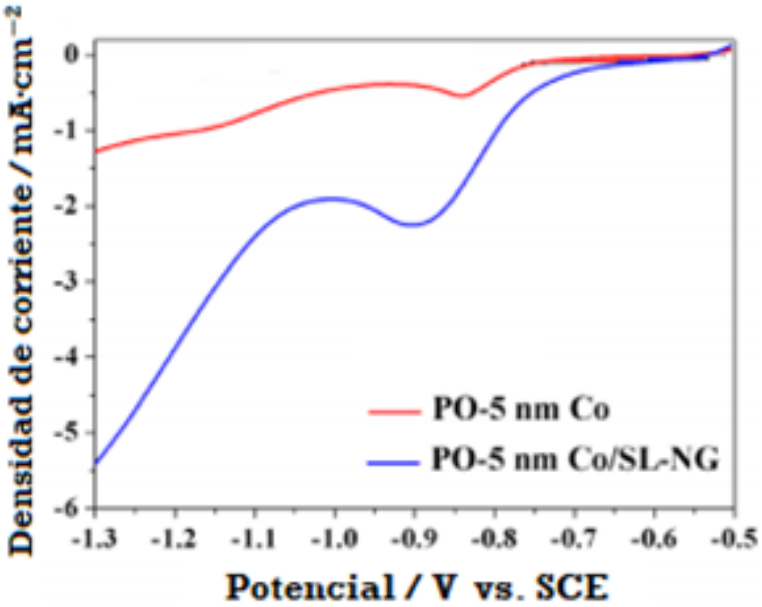

Figura 15. Voltamperograma de barrido lineal (LSV) para los materiales de cobalto en $NaHCO_3$ 0,1 M y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1}. Adaptada de Ref. ***16****.*

Además, el catalizador muestra una estabilidad destacable, incluso después de 10 horas de electrólisis de CO_2, tanto en la corriente como en la morfología, el tamaño de partícula, la estructura y el contenido del metal, con una eficiencia faradaica por encima del 70 % para el metanol a un potencial de −0,90 V vs. SCE (*Saturated Calomel Electrode*) y una densidad de corriente alta, 4 $mA{\cdot}cm^{-2}$ (Figura 16). Este trabajo muestra que el PO-5 nm Co/SL-NG es un material selectivo para la electrorreducción de CO_2 a metanol, que posee simultáneamente los méritos de alta densidad de corriente, bajo sobrepotencial, alta selectividad, eficiencia faradaica elevada y buena estabilidad, superando a la mayoría de los electrocatalizadores descritos en la literatura **[16]**.

Otro caso particular de un material sin Cu para la reducción electroquímica altamente eficiente de CO_2 es el catalizador compuesto 2D/0D desarrollado por Chen y colaboradores, formado por nanohojas de óxido de bismuto y puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno (Bi_2O_3-NGQDs) **[25]**. Este material presenta una eficiencia faradaica de formiato de casi el 100 % con un sobrepotencial moderado de 0.7 V vs. RHE y una buena estabilidad. Además, mantiene esta eficiencia en valores de 95,6 % en el rango de 0,9 a 1,2 V de sobrepotencial, lo que se atribuye, a través de cálculos de DFT, al aumento de la energía de adsorción del CO_2 y el intermedio OCHO* después de la combinación con los NGQDs.

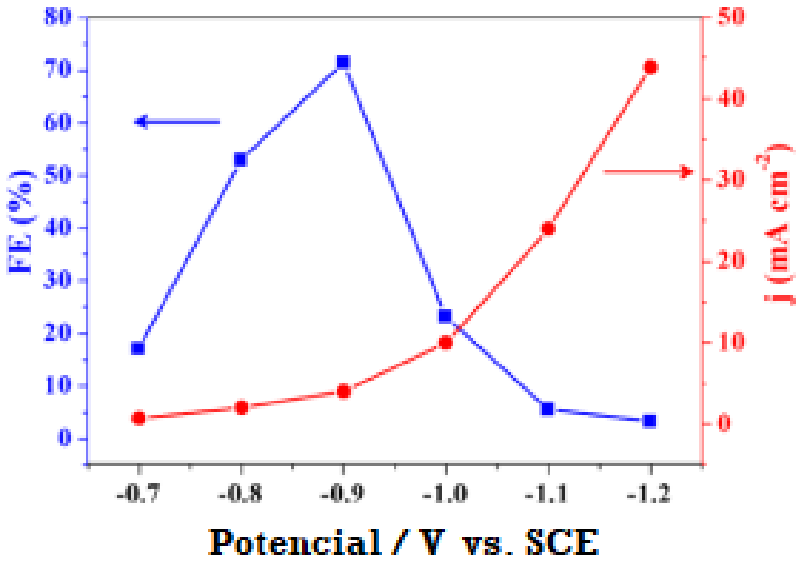

Figura 16. Eficiencia faradaica para el metanol y densidad de corriente tras 10 h de electrolisis para PO-5 nm Co/SL-NG en $NaHCO_3$ 0,1 M. Adaptada de Ref. ***16****.*

En la Figura 17 arriba se muestra el diagrama de energía libre para el proceso de formación del HCOOH sobre estos materiales. Tanto el Bi_2O_3 como el Bi_2O_3-NGQDs poseen la barrera energética más grande para la formación de OCHO*, lo que pone de manifiesto que es el paso limitante de la reacción (coincidiendo con los datos de la bibliografía y demostrado con el análisis de Tafel de los estudios experimentales). Para la formación de esta especie, hay que resaltar que la energía libre disminuye de 1,41 eV para Bi_2O_3 a 0,66 eV para Bi_2O_3-NGQDs. También, se produjo un aumento en la barrera de energía para la HER de 1,06 eV a 1,99 eV para el MG, por lo que queda explicada la preferencia en este último material para generar formiato frente a H_2 **[25]**.

Para corroborarlo, se calculó además la energía de adsorción de las especies intermedias en la superficie del catalizador (Figura 17 abajo). Se obtuvo una energía de adsorción más negativa para el CO_2 y el OCHO* en el Bi_2O_3-NGQDs y para el HCOOH lo contrario. Esto explica que la introducción de los puntos cuánticos de grafeno dopado con nitrógeno como soporte favorece la producción de HCOOH, debido a que los intermedios se adsorben mejor sobre la superficie catalítica y posteriormente se desorben más fácilmente dando el producto **[25]**.

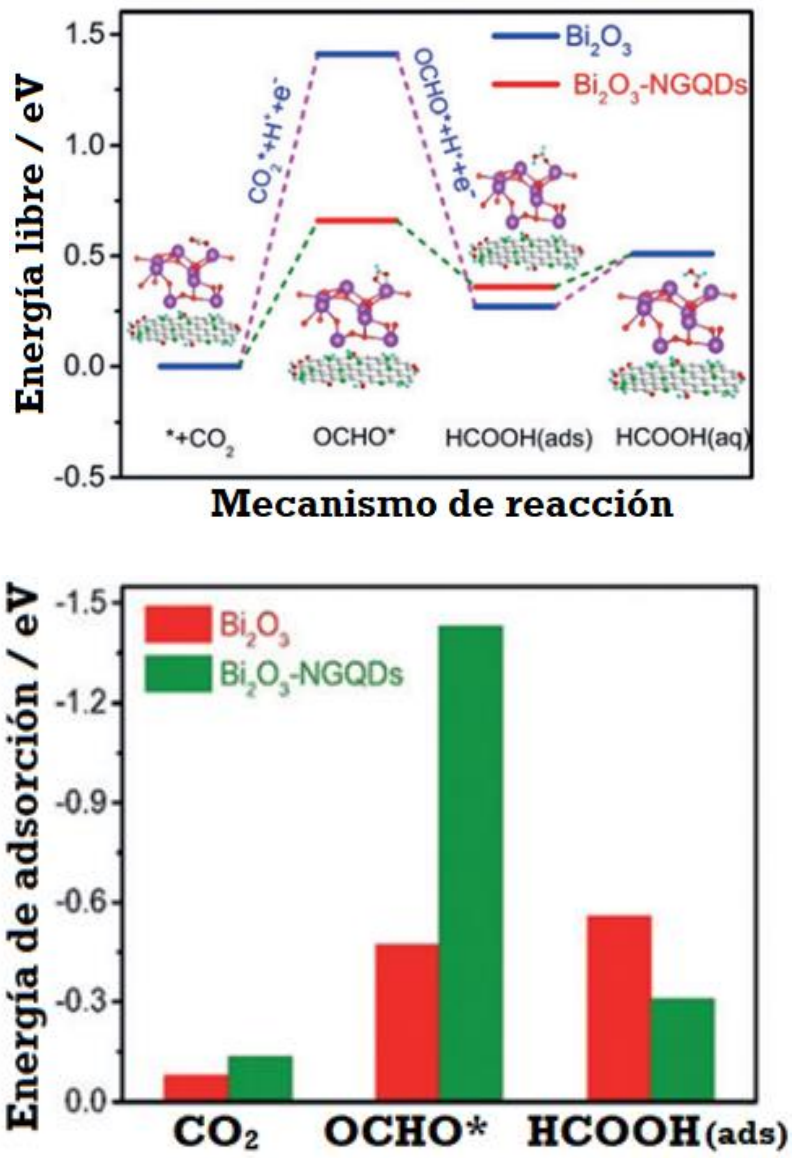

Figura 17. Diagrama de energía libre y energía de adsorción de las especies, respectivamente para Bi_2O_3 y Bi_2O_3-NGQDs. Adaptada de Ref. ***25****.*

3.2.3. MGs como electrocatalizadores sin metales

En la mayor parte de los trabajos descritos anteriormente, la reacción de reducción electroquímica de CO_2 se ha estudiado en el material grafénico antes de preparar el composite con el metal, sirviendo este estudio como referencia. En general, los resultados son malos y las eficiencias son bajas. Así, en el trabajo de Huang y colaboradores que utilizan una monocapa de grafeno dopado con nitrógeno (SL-NG) **[16]**, la actividad es peor incluso que para el PO-Co, y el material solo resulta

interesante cuando se prepara el PO-Co/ SL-NG, debido al efecto sinérgico que se produce tras su combinación. Algo similar se obtuvo en el trabajo de Ning y colaboradores sobre Cu_2O/rGO y Cu_2O/N-rGO **[19]**. Los autores añadieron información adicional con datos para los materiales grafénicos libres de metal, rGO y el dopado con nitrógeno N-rGO. Los resultados tampoco fueron buenos, ya que para ambos MG's el producto principal fue el H_2, no se obtienen etileno o metano, y la producción de monóxido de carbono es < 10 %. Como consecuencia de estos datos, se puede concluir que estos MG´s no son materiales activos para la ECO_2RR, incluso después de ser dopados con N **[19]**.

Existen otros estudios que confirman este hecho **[25, 32, 33]**. En el trabajo de Xiong y colaboradores **[32]**, los catalizadores de Cu-Sn se soportaron en grafeno dopado con N (NG). Para este material el producto mayoritario en la electrorreducción de dióxido de carbono es el H_2 y la eficiencia faradaica para este gas alcanza el 79 % a -1,0 V vs. RHE, mientras que para el Cu/NG y el Sn/NG disminuye al 68 % y 42 %, respectivamente, siguiendo la tendencia anterior que prueba la baja actividad de los MGs para la reacción en estudio **[32]**. También en el trabajo de Hossain y colaboradores **[33]**, en el que depositaban NP de Cu sobre rGO, los investigadores muestran el comportamiento de este último (Figura 18) que es muy similar al de las NP de Cu sin soportar.

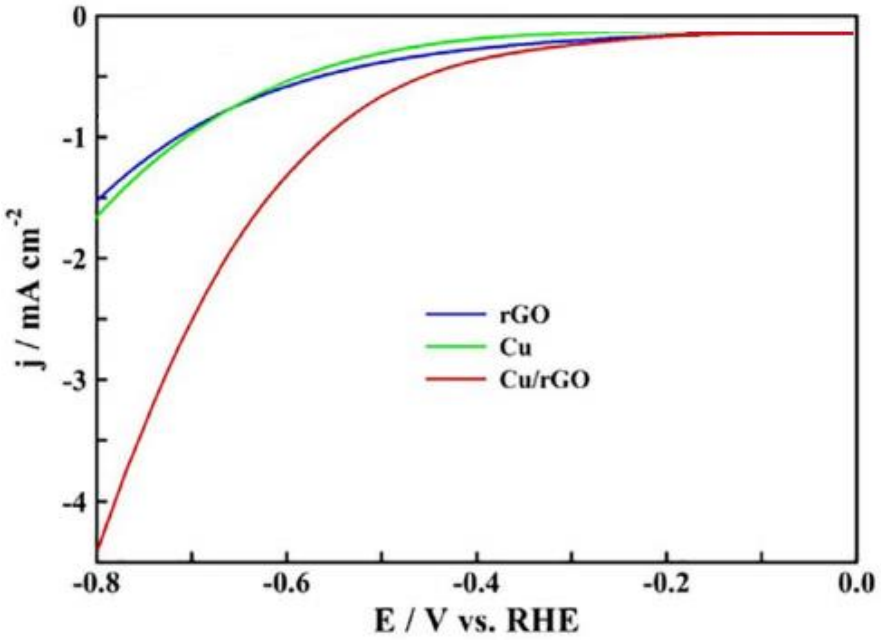

*Figura 18. Voltamperograma de barrido lineal para rGO, Cu NPs, y Cu/rGO en $NaHCO_3$ 0,1 M y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} **[33]**.*

Por último, la respuesta electroquímica de los materiales de óxido de bismuto sobre nanohojas de óxido de bismuto y puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno (Bi_2O_3-NGQDs) se recoge en la Figura 19, en la que se compara con la del material grafénico, NGQDs **[25]**. Comparando las densidades de corriente y las FE para el formiato alcanzadas, se comprueba que la actividad de los NGQDs es extremadamente baja con eficiencias a formiato en torno al 15 %, mientras que el Bi_2O_3-NGQDs presenta una selectividad de formiato cercana al 100 % a un potencial de -0,9 V vs. RHE, superior a la del B_2O_3 especialmente para potenciales más negativos de - 1,0 V vs. RHE. La estabilidad es buena y se prolonga durante 15 horas sin experimentar una disminución considerable **[24]**.

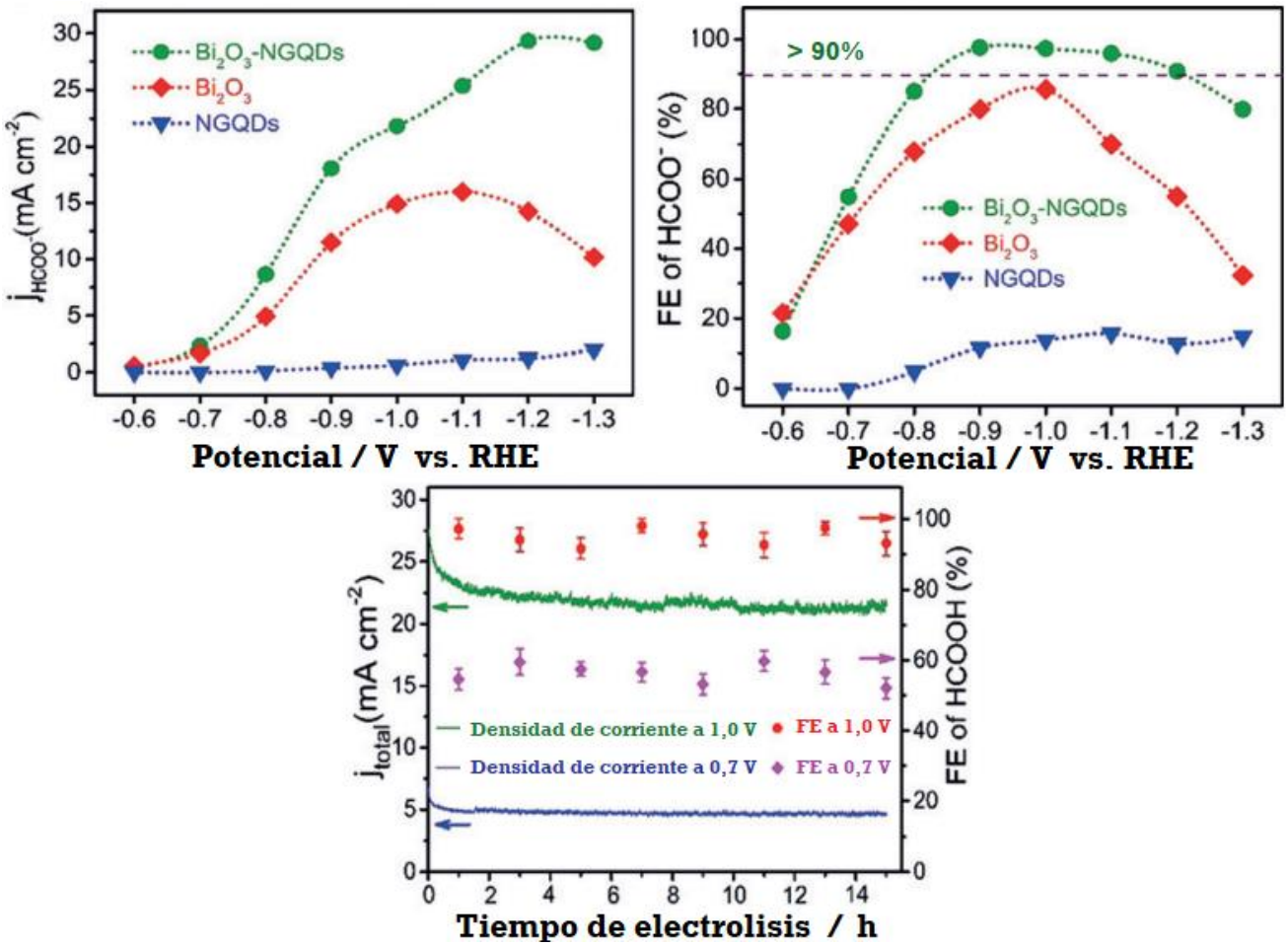

Figura 19. Densidad de corriente y FE para el formiato para todos los materiales, y representación para Bi_2O_3-NGQDs con el tiempo de electrolisis en $KHCO_3$ 0,5 M. Adaptada de Ref. ***25****.*

No obstante, este no es el único estudio de puntos cuánticos de grafeno dopado con nitrógeno. Wu y colaboradores han publicado resultados más esperanzadores **[54]**, ya que informan que han preparado NGQDs que exhiben una alta eficiencia faradaica total de reducción de dióxido de carbono de hasta un 90 %, con una selectividad para conversiones a etileno y etanol que alcanzan el 45 % en KOH 1 M. Las densidades de corriente parciales a un potencial de -0,86 V para CO, C_2H_4 y C_2H_5OH son 23, 46 y 21 $mA \cdot cm^{-2}$, respectivamente. Los valores para productos C_2 y C_3 son comparables a los de los electrocatalizadores a base de NP de cobre. Esta gran diferencia en los resultados de un mismo material se debe al método sintético elegido por los autores de una y otra publicación **[54]**.

A pesar de las bajas actividades mostradas en los trabajos mencionados anteriormente, en la bibliografía se encuentran algunas estrategias para intentar diseñar electrocatalizadores eficientes sin metales para la reducción de CO_2. En el trabajo **[35]**, Han y colaboradores prepararon grafeno (G), grafeno con defectos (DG), grafeno dopado con nitrógeno (NG) y grafeno con numerosos bordes "*edge-rich graphene"* (EG). El DG se sintetizó partiendo del NG eliminando los átomos de nitrógeno, generando de esta forma los defectos en su estructura.

La Figura 20 demuestra que el DG puede considerarse como candidato a electrocatalizador produciéndose fácilmente mediante un método de eliminación de nitrógeno a partir de grafeno dopado con N. Este grafeno con una gran cantidad de defectos topológicos ofrece abundantes sitios catalíticamente activos, alta conductividad electrónica y fuerte adsorción de CO_2. En las medidas de LSV para cada una de las muestras, el DG exhibió la mayor actividad electrocatalítica con una densidad de corriente más elevada, próxima a los 30 $mA \cdot cm^{-2}$ mientras que el resto de materiales ronda los 20 $mA \cdot cm^{-2}$; y un potencial de inicio más positivo de -0,35 V frente a los -0,58 V del G, 0,51 V del EG y 0,44 V del NG (todos los potenciales frente al RHE) **[35]**.

Por otra parte, el DG exhibió un rendimiento electrocatalítico de reducción de CO_2 significativamente mayor, con una excelente eficiencia faradaica del 84 % para la producción de CO a -0,6 V vs. RHE y una mayor densidad de corriente en comparación con el grafeno prístino, el grafeno dopado con nitrógeno y el grafeno rico en bordes **[35]**.

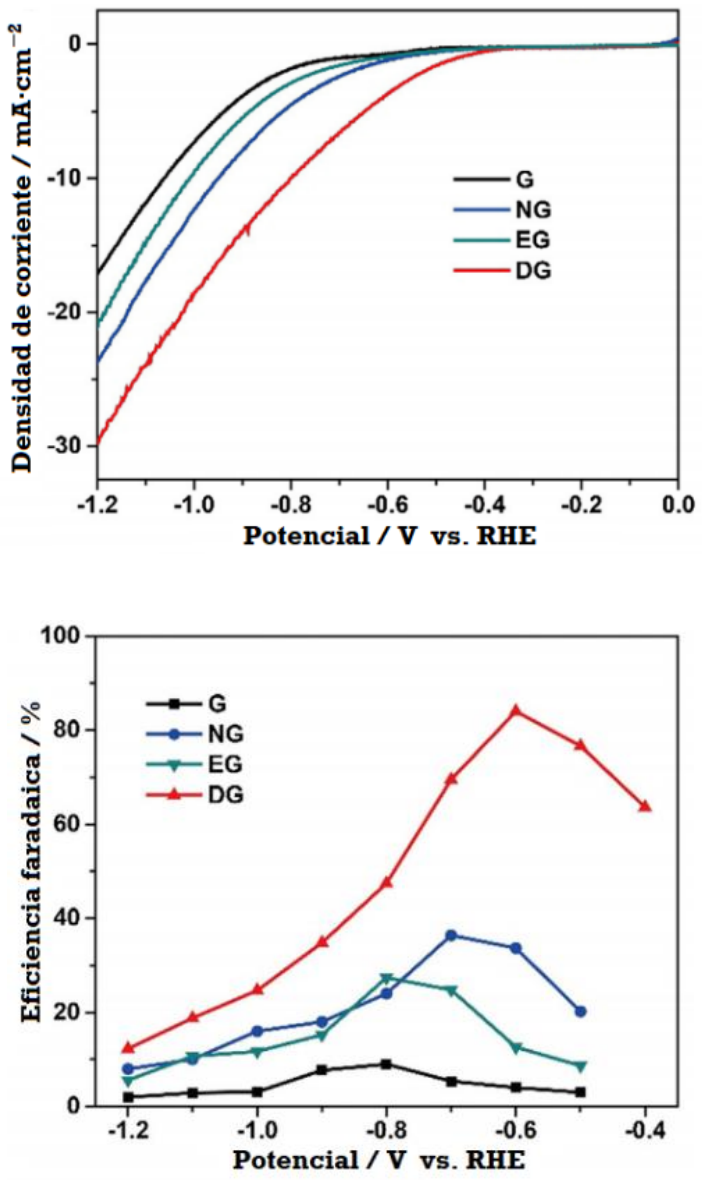

Figura 20. LSV (arriba) en $KHCO_3$ 0,1 M y una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} y FE de CO para todos los catalizadores (abajo). Adaptada de Ref. ***35****.*

Además, el electrocatalizador DG se mostró relativamente estable después de 10 h de medición continua para la ECO_2RR a 0,6 V vs. RHE (Figura 21 arriba). La densidad de corriente se redujo tan solo de 2,1 a 1,5 $mA{\cdot}cm^{-2}$ en este intervalo de tiempo, con una FE para el monóxido de carbono > 70 % durante todo el período (Figura 20 izquierda). Para investigar el mecanismo se llevó a cabo el análisis de las pendientes de Tafel (Figura 21 abajo). Para el electrocatalizador DG se obtuvo un valor de 139 $mV{\cdot}dec^{-1}$, indicado que el paso determinante de la velocidad es la transferencia electrónica inicial a la molécula de CO_2 adsorbida para formar el

intermedio de $CO_2^{\bullet-}$. Los valores de las pendientes para el resto de los materiales G, EG y NG fueron superiores (187, 177 y 181 mV·dec^{-1} respectivamente), lo que sugiere cinéticas más lentas para el paso determinante de velocidad **[35]**.

Estos resultados revelan que el material con la mejor actividad electrocatalítica es el DG, es decir, el grafeno prístino como tal no es adecuado, pero mejora con la introducción de defectos por dopaje con N y la posterior eliminación de los átomos de nitrógeno.

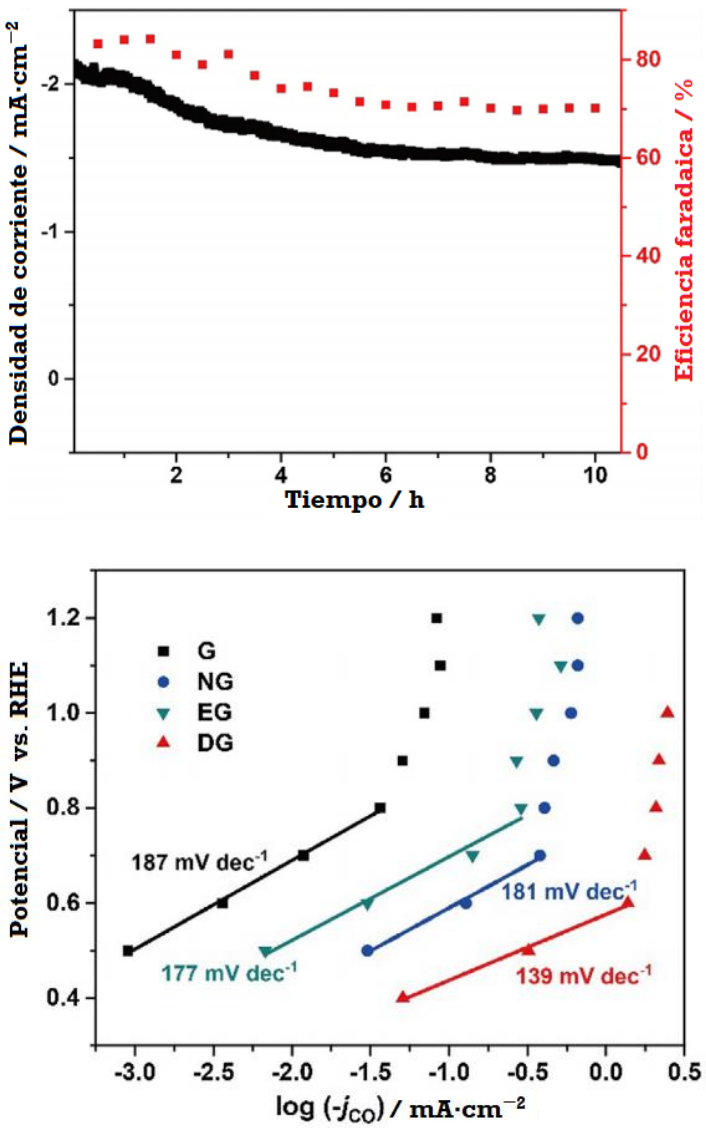

*Figura 21. Densidad de corriente y FE para el CO para el DG a 0,6 V vs. RHE durante 10 h en $KHCO_3$ 0,1 M (arriba) y representaciones de Tafel para todos los catalizadores (abajo). Adaptada de Ref. **35**.*

3.3. Diseño de materiales y parámetros experimentales para la ECO_2RR

Los trabajos descritos en la bibliografía muestran que la modificación de diversas propiedades de los materiales y las condiciones de reacción, como la estructura del material, tamaño de nanopartícula, potencial de trabajo, electrolito, pH, entre muchas otras, afectan significativamente al rendimiento electrocatalítico. El reto de mejorar la eficiencia faradaica y reducir los sobrepotenciales excesivos debe partir por conocer y entender el efecto que ejercen estos parámetros experimentales **[9, 13, 17, 20, 26, 55, 56]**.

Los avances sintéticos recientes permiten la preparación de nanopartículas monodispersas con el control exhaustivo de sus dimensiones. Las propiedades de dichas NP se pueden estudiar para identificar los sitios activos con el fin de optimizar del proceso catalítico. Por ejemplo, se ha reportado información sobre NP de Cu soportadas en grafeno rico en nitrógeno piridínico (p-NG) **[26]**. Las NP de Cu monodispersas se han preparado por descomposición reductora de acetato de cobre en trioctilamina y ácido tetradecilfosfónico a 250 ° C; y el p-NG se ha sintetizado por pirólisis a 900 °C de GO y melamina. Las NP de Cu monodispersas ensambladas en un soporte de grafeno rico en N piridínico (p-NG) muestran una catálisis dependiente de la masa y el tamaño de las NP de Cu para la reducción electroquímica selectiva de CO_2 a etileno en $KHCO_3$ 0,5 M. Para las NP de 7 nm ensambladas en el p-NG con una relación de masa p-NG/Cu de 1:1, la eficiencia faradaica de la formación de C_2H_4 y la selectividad a hidrocarburos alcanzan el 19 % y el 79 %, respectivamente, a 0,9 V vs. RHE. El p-NG en sí puede catalizar la reducción de CO_2 a formiato, pero en la estructura compuesta de p-NG-Cu, el N piridínico funciona como un absorbente de CO_2 y protones, facilitando la hidrogenación y las reacciones de acoplamiento carbono-carbono sobre el Cu para la formación de C_2H_4. Estas investigaciones han mostrado una nueva estrategia para mejorar la actividad catalítica de las nanopartículas de Cu, ya que este dato respecto al etileno es muy superior al de cualquier otro catalizador de Cu descrito con anterioridad **[26]**.

Otro tipo de estrategia que se ha planteado para los catalizadores de cobre consiste en someter estos materiales a un tratamiento térmico para poder regular el contenido de Cu (0), Cu (I) y Cu (II). Esto permite ahondar en el papel que ejerce el

Cu multivalente en la selectividad y estabilidad para la ECO_2RR. Se ha demostrado que el Cu (I) contribuye principalmente a mejorar la adsorción de CO_2 y la desorción de $HCOO^-$, mientras que una relación de Cu (I)/Cu (II) apropiada da lugar a un "efecto amortiguador" responsable de la estabilidad: las especies de Cu (II) actúan como fuentes para suministrar Cu (I) desde las gruesas capas subsuperficiales, generando así un equilibrio en el contenido de Cu (I) en la superficie para mantener la actividad del electrocatalizador durante la reacción **[20]**. Estos estudios se realizaron en $KHCO_3$ 0,5 M.

Recientemente se han desarrollado métodos simples y prácticos para la preparación de nanoescamas (*nanoflakes*) y esponjas nanoestructuradas de metal/grafeno (denominadas MGS) **[9, 57]**. En el caso de las nanoescamas de Cu (Cu-GNF, Figura 22), los sobrepotenciales para la ECO_2RR son bajos y las densidades de corriente altas, aunque las eficiencias faradaicas obtenidas rondan el 40 % hacia la producción de formiato en $KHCO_3$ 0,1 M. Este método de preparación no es exclusivo para el cobre y puede extenderse a otros metales no nobles como el estaño o el plomo, que también exhiben un rendimiento prometedor en la electrorreducción de CO_2. La optimización de estos materiales es necesaria para generar una mayor eficiencia y densidades de corriente aún mayores **[57]**.

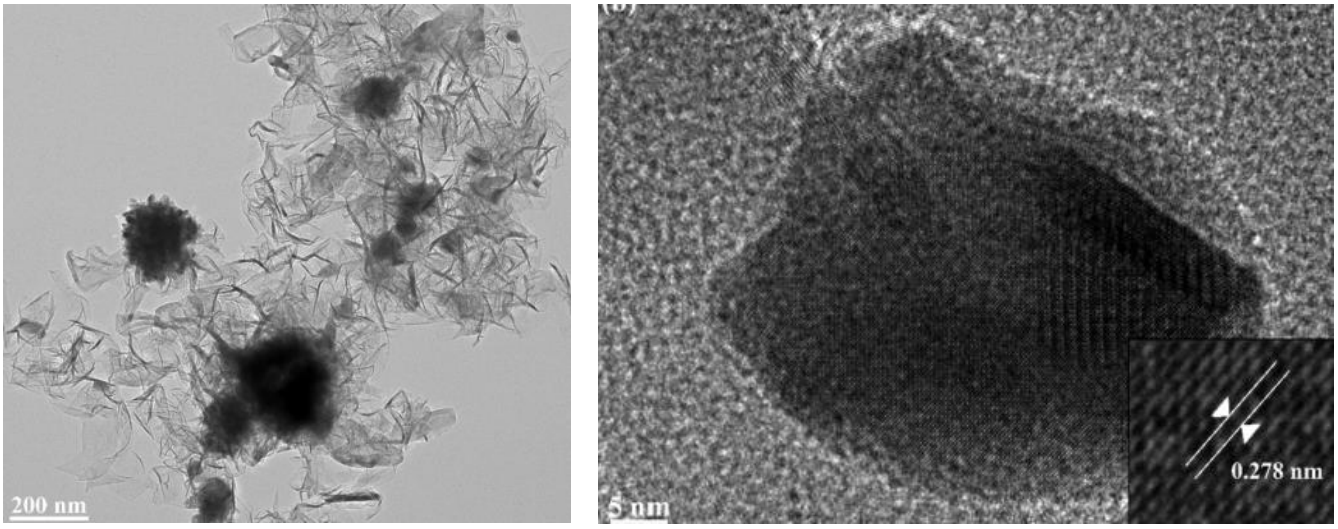

Figura 22. Imagen TEM de Cu-GNF a escala de 200 nm (izquierda) e imagen HR-TEM de la misma muestra, centrada en una nanopartícula de cobre a escala de 5 nm (derecha). Adaptada de Ref. ***57****.*

La estructura de los MGS permitió capturar mejor el CO_2, adelantando el potencial de pico de la reacción y aumentando las densidades de corriente. En especial el material de In (IGS) exhibió un resultado asombroso comparado con materiales de bibliografía reciente, con una eficiencia faradaica > 70 % en $KHCO_3$ 0,5 M. **[9]**.

Se ha comprobado que el Cu es el metal más estudiado e interesante para la conversión de CO_2, pero a pesar de la capacidad de este para obtener hidrocarburos, la reacción tiene lugar a potenciales excesivamente negativos y, además, con una mezcla compleja de productos. Las pérdidas energéticas se atribuyen a los múltiples pasos de transferencia protón-electrón. Sin embargo, para la reducción a CO se requiere solo la transferencia de dos electrones y dos protones, lo que hace que este proceso sea más factible **[55]**.

De hecho, se ha demostrado que el CO_2 puede reducirse a CO a bajos sobrepotenciales en diferentes metales, como la Ag o el Au, y en catalizadores bimetálicos, aunque la competencia de la evolución de hidrógeno hace que la selectividad sea uno de los principales desafíos. Para otros metales también se han abordado alternativas del tipo estructural para mejorar la actividad, como son el confinamiento y la inmovilización. En concreto, para el estaño se han preparado NP de SnO_2 con un tamaño de 10 nm encapsuladas en un material de carbono dopado con nitrógeno, soportado a su vez sobre un grafeno exfoliado electroquímicamente; mientras para el cobalto se ha propuesto su inmovilización en el complejo Co^{II} 2,3-naftalocianina (denominado NapCo) sobre grafeno dopado con S, N y O **[17, 54, 58]**.

En el primero de los casos, la síntesis tiene lugar mediante un tratamiento hidrotermal combinado con un proceso de carbonización *in situ*, obteniendo un material híbrido de óxido de estaño encapsulado en un material carbonoso dopado con nitrógeno, soportado a su vez sobre un grafeno exfoliado electroquímicamente, (nombrado como $SnO_2 \supset NC@EEG$, Figura 23). Este es uno de los mejores materiales entre todos los basados en SnO_2/C Para la ECO_2RR descritos hasta el momento. El potencial de inicio de la electrorreducción ocurre a −0,45 V vs. RHE y los valores más altos de FE para $HCOO^-$ y productos C_1 son 81,2% y 93,2% respectivamente, a un potencial de −1,2 V vs. RHE en $KHCO_3$ 0,1 M, confirmando su rendimiento excelente **[17]**.

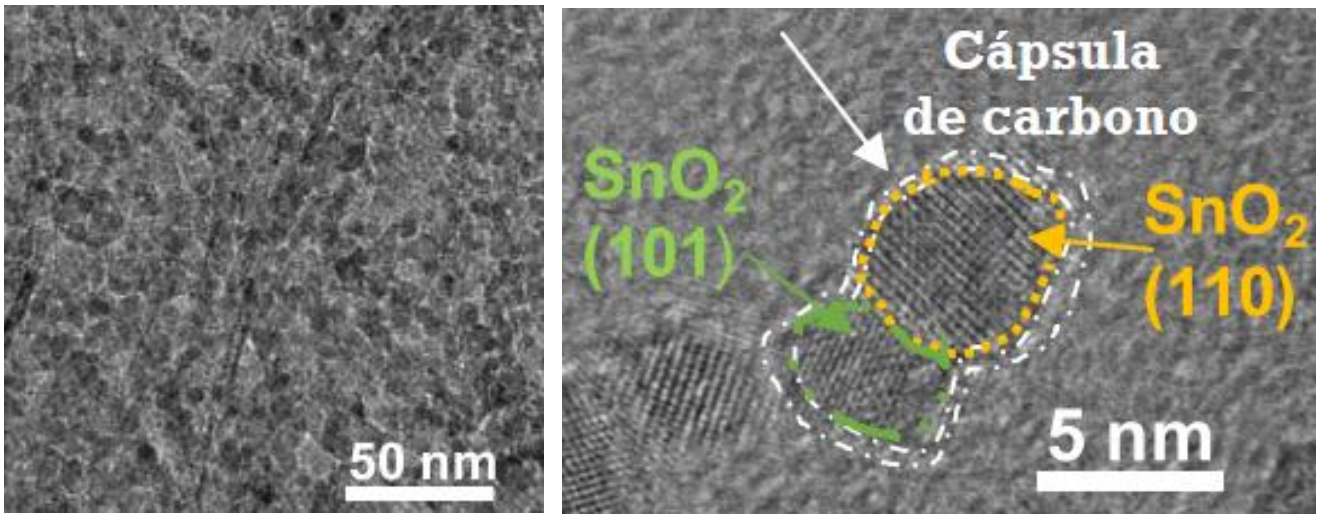

Figura 23. Imagen TEM del SnO2⊃NC@EEG a escala de 50 nm (izquierda) e imagen HR-TEM de la misma muestra a escala de 5 nm (derecha). Adaptada de Ref. ***17****.*

Un nuevo enfoque sintético para los catalizadores basados en Fe-N-C, cuyos valores superan a todos los reportados con anterioridad, implica una pirólisis térmica prolongada de moléculas de hemina y melamina en grafeno, dando lugar a la formación de sitios activos FeN_5, responsables de que el material exhiba una eficiencia aproximadamente del 97 % para la producción de CO con un sobrepotencial de 0,35 V vs. RHE en $KHCO_3$ 0,1 M. Aparte de la alta actividad electrocatalítica, se trata de un catalizador robusto, ya que posee una gran estabilidad durante 24 h aplicando un potencial constante de -0,46 V vs. RHE para la reducción de CO_2, con pérdidas de densidad de corriente insignificantes (< 2 %) **[59]**.

Para entender la selectividad de los catalizadores es necesario comprender por qué la HER se suprime cuando se limita la transferencia de masa, ya que este comportamiento conlleva favorecer la ECO_2RR y que además de CO como producto se generen incluso los C_2. Existen evidencias de que en la reducción de CO_2 en un sistema de electrodos 3D de Zn porosos rodeados por rGO (Figura 24), las láminas de óxido de grafeno reducido controlan el transporte de masa y la selectividad del producto **[13]**. En base a un estudio de cinética electroquímica y simulación computacional de dinámica de fluidos, se revela que el comportamiento de desacoplamiento de la ECO_2RR y la HER está estrechamente relacionado con el gradiente de concentración local de dióxido de carbono y protones, inducido por los diferentes desequilibrios entre el consumo y el suministro y sus diferentes

concentraciones. Así, un mayor recubrimiento del material grafénico provoca que la concentración de H^+ disminuya más que la de CO_2, es decir, que ocurra la supresión selectiva de la HER **[13]**.

La fabricación de este catalizador se efectuó en tres pasos: primero la electrodeposición de ZnO con carbón como sustrato; luego el recubrimiento con GO; y para acabar una electrorreducción. Este diseño, denominado R-ZnO/rGO, logró una mejora para la FE del CO pasando de un 66 a un 94 % en $KHCO_3$ 0,5 M. Por esta razón, es importante profundizar en estudios en este ámbito para mejorar la eficiencia de la reacción **[13]**.

En trabajos anteriores se había descrito el empleo de electrolitos con cloruros para suprimir eficazmente la HER. Por ello, para comparar el efecto del electrolito los autores midieron la actividad catalítca del R-ZnO/rGO en KCl 0,5 M, cuya eficiencia óptima fue del 95,7 % a un potencial de -1,1 V vs. RHE. Sin embargo, tanto la densidad de corriente parcial para CO como la densidad de corriente total disminuyeron en KCl **[13]**.

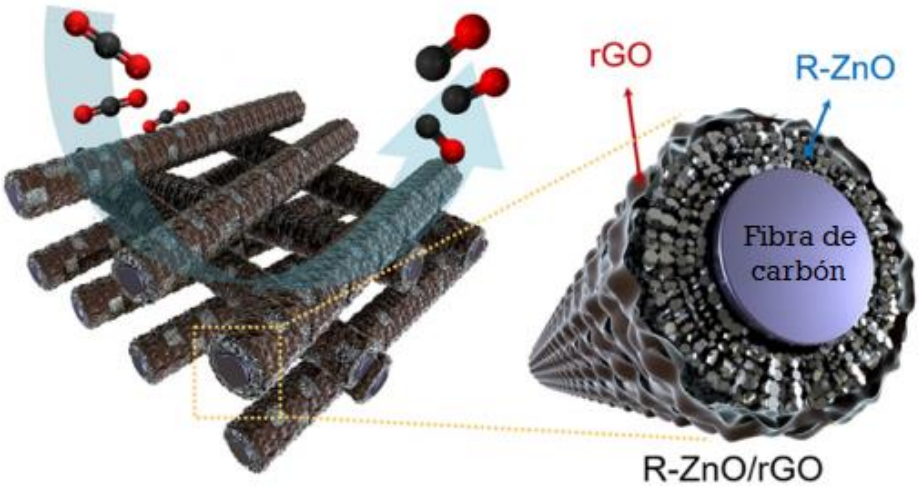

Figura 24. Estructura detallada de los electrodos R-ZnO/ rGO. Adaptada de Ref. ***13****.*

Curiosamente, el pH del electrolito no parece ser el único parámetro que controla la formación de productos, sino que los aniones también juegan un papel fundamental. La producción de metano, en concreto, se favorece en aquellos medios que contienen fosfatos por delante de los bicarbonatos. A su vez, dentro de los medios con fosfato, la formación de metano disminuye con el pH **[55]**.

Por último, en los últimos años se ha progresado en el desarrollo de los líquidos iónicos (IL), pudiendo actuar como electrolito soporte y co-catalizador para la reducción electroquímica de CO_2. Entre los sistemas catalizador/IL destacan el bismuto y otros metales de transición con eficiencias apreciables y selectividad por el CO con bajos sobrepotenciales. Centrando la atención en los materiales exclusivamente de carbono, Zhu y colaboradores han empleado GO/MWCNT-CP como catalizador, que consiste en una combinación nanotubos de carbono y óxido de grafeno, y el líquido iónico empleado fue el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio en acetonitrilo. La densidad de corriente y la eficiencia faradaica para CO fueron de 2,3 $mA \cdot cm^{-2}$ y 85 %, respectivamente. Estos valores son más altos que los que presentan los electrodos de Au y Ag en el mismo electrolito, por lo que el empleo de LI puede también contribuir a la mejora de eficiencias de la reacción **[56]**.

De forma general, los resultados discutidos en esta memoria confirman que los materiales grafénicos son excelentes soportes, que producen efectos sinérgicos que provocan mejoras en la eficiencia y selectividad de los catalizadores utilizados para la reducción electroquímica del CO_2. Sin embargo, en la mayoría de los casos, su actividad en ausencia de metales es muy baja.

La diversidad de materiales grafénicos existentes junto con las múltiples posibilidades de dopaje, diseño de estructuras y catalizadores, control del medio de reacción (por ejemplo, con el empleo de líquidos iónicos), mantienen el interés de las investigaciones en la dirección de explorar nuevos materiales basados en grafeno que presenten elevadas eficiencias para la ECO_2RR.

4. Conclusiones

✓ La ECO_2RR ha despertado un gran interés en los últimos años incorporando, al igual que en otras reacciones, los materiales grafénicos como componentes de catalizadores que mejoren la eficiencia y selectividad de esta reacción.

✓ El efecto del material grafénico (MG) como soporte ha sido analizado en la literatura en profundidad mediante cálculos teóricos y estudios experimentales. Ambos coinciden en que el MG disminuye las barreras energéticas de las etapas involucradas en la reducción del CO_2, y como consecuencia, se facilita la reacción y se aumenta la actividad electrocatalítica.

✓ La naturaleza del metal tiene un efecto determinante en la selectividad. El Cu es el metal más estudiado y atractivo para la ECO_2RR, ya que tiene la capacidad de generar múltiples productos, siendo único en este sentido. Los metales nobles como la Ag o el Au pueden reducir a CO a bajos sobrepotenciales, aunque su precio y la competencia de la HER hace que se busquen alternativas con otros metales como el Fe, Co, Zn, In, Sn, Bi etc., o aleaciones bimetálicos, para reducir aún más el monóxido de carbono y formar hidrocarburos.

✓ Aunque los materiales grafénicos no suelen presentar buena actividad hacia la reacción de electrorreducción del CO_2, se produce un efecto sinérgico importante cuando se utilizan como soporte de nanopartículas metálicas, lo que provoca un incremento notable en la eficiencia faradaica del catalizador.

✓ La incorporación de heteroátomos en la estructura grafénica, en especial el N, produce cambios importantes en las propiedades del material, originando un aumento en la actividad electrocatalítica.

✓ Los parámetros experimentales como la estructura del material, el tamaño de nanopartícula, el potencial de trabajo, el electrolito, el pH, etc., afectan a los resultados significativamente, por lo que controlar y optimizar estos factores resulta fundamental para el progreso de la ECO_2RR.

✓ Por último, a modo de resumen, se presenta una tabla con algunos de los catalizadores grafénicos más destacados según sus resultados discutidos en esta memoria, ya sea por su eficiencia faradaica máxima, densidad de corriente, potencial, electrolito, producto y/o estabilidad.

Tabla 2. Comparativa de los electrocatalizadores más interesantes de este estudio con sus respectivos valores de eficiencia faradaica máxima, densidad de corriente, potencial, electrolito empleado, producto y la duración del test de estabilidad.

Electrocatalizador	Electrolito	Densidad de corriente	Producto principal y FE máxima	Estabilidad	Referencia
PO-Co/ SL-NG	$NaHCO_3$ 0,1 M	4 $mA \cdot cm^{-2}$ (-0,9 V vs. SCE)	CH_3OH - 71,4 % (-0,9 V vs. SCE)	10 h	[16]
Cu_2O/NrGO	$KHCO_3$ 0,1 M	≈10 $mA \cdot cm^{-2}$ (-1,4 V vs. RHE)	C_2H_4 - 19,7 % (-1,4 V vs. RHE)	3 h	[19]
Bi_2O_3-NGQDs	$KHCO_3$ 0,5 M	>20 $mA \cdot cm^{-2}$ (-1,0 V vs. RHE)	HCOOH - 95,6 % (-0,9 V vs. RHE)	15 h	[25]
$CuSn_{0,175}$/NG	$KHCO_3$ 0,5 M	<10 $mA \cdot cm^{-2}$ (-1,0 V vs. RHE)	CO + HCOOH - 93 % (-1,0 V vs. RHE)	15 h	[32]
DG	$KHCO_3$ 0,1 M	1,3 $mA \cdot cm^{-2}$ (-0,6 V vs. RHE)	CO - 84 % (-0,6 V vs. RHE)	10 h	[35]
Pd-In/3D-rGO	$KHCO_3$ 0,5 M	5 $mA \cdot cm^{-2}$ (-1,6 V vs. Ag/AgCl)	HCOOH - 85,3 % (-1,6 V vs. Ag/AgCl)	24 h	[53]
NGQDs	KOH 1 M	46 $mA \cdot cm^{-2}$ (-0,86 V vs. RHE)	C_2H_4 - 31 % (-0,75 V vs. RHE)	N/A	[54]
GO/MWCNT	90 wt% [Bmim]BF_4/MeCN	2,3 $mA \cdot cm^{-2}$ (-2,2 V vs. Ag/Ag^+)	CO - 85 % (-2,2 V vs. Ag/Ag+)	5 h	[56]

Nota. Bmim = catión heterocíclico 1-butil-3-metilimidazolio

N/A = no disponible

5. Bibliografía

1. Jacobson, M. Z. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. Energy Environ. Sci. 2009, 2 (2), 148−173.

2. International Energy Agency. Clean Energy Innovation 2020, IEA, Paris. Extraído de: https://www.iea.org/reports/clean-energy-innovation. Recurso online (Último acceso 06.07.2020).

3. Ritchie, H; Roser, M. "CO_2 and Greenhouse Gas Emissions". Extraído de: https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions. Recurso online (último acceso 06.07.2020).

4. Comisión Europea. Acuerdo de París. Extraído de: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es. Recurso online (último acceso 06.07.2020).

5. International Energy Agency. Global Energy Review 2020, IEA, Paris. Extraído de: https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020. Recurso online (último acceso 06.07.2020).

6. Wang, Qinglong; Tao, Leiming; Jiang, Xingxing; Wang, Mingkui; Shen, Yan. "Graphene oxide wrapped $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite quantum dots hybrid for photoelectrochemical CO_2 reduction in organic solvents". Applied Surface Science. 2019, 465, 607-613.

7. S. P. Rodríguez, "Valorización de CO_2 mediante reducción electroquímica usando catalizadores soportados en materiales de carbono nanoestructurado". Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2015.

8. CO_2 Chem. The carbon dioxide utilisation network. Extraído de: co2chem.co.uk. Recurso online (Último acceso 06.07.2020).

9. Yang, Y. “Electrocatalytic reduction of CO_2 on mono-metal/graphene/polyurethane sponge electrodes”. International Journal of Electrochemical Science. 2019, 3805-3823.

10. Ananthaneni, S; Smith, Z; Rankin, R. “Graphene supported tungsten carbide as catalyst for electrochemical reduction of CO_2”. Catalysts. 2019, 9(7), 604.

11. Huang, Q; Liu, H; An, W; Wang, Y; Feng, Y; Men, Y. “Synergy of a metallic NiCo dimer anchored on a C_2N-graphene matrix promotes the electrochemical CO_2 reduction reaction”. Acs Sustainable Chemistry & Engineering. 2019, 7(23), 19113-19121.

12. Zhi, X; Jiao, Y; Zheng, Y; Qiao, S. “Impact of interfacial electron transfer on electrochemical CO_2 reduction on graphitic carbon nitride/doped graphene”. Small. 2019, 15(10), N/a.

13. Nguyen, Dang Le Tri; Lee, Chan Woo; Na, Jonggeol; Kim, Min-Cheol; Tu, Nguyen Dien Kha; Lee, Si Young; Sa, Young Jin; Won, Da Hye; Oh, Hyung-Suk; Kim, Heesuk; Min, Byoung Koun; Han, Sang Soo; Lee, Ung; Hwang, Yun Jeong. “Mass transport control by surface graphene oxide for selective CO production from electrochemical CO_2 reduction”. ACS Catalysis. 2020, 10(5), 3222-3231.

14. Wu, D; Chen, W; Wang, X; Fu, X; Luo, J. “Metal-support interaction enhanced electrochemical reduction of CO_2 to formate between graphene and Bi nanoparticles”. Journal of CO_2 Utilization. 2020, 37, 353-359.

15. Lin, Z; Chen, X; Yin, C; Yue, L; Meng, F. “Electrochemical CO_2 reduction in confined space: Enhanced activity of metal catalysts by graphene overlayer”. International Journal of Energy Research. 2020, 44(2), 784-794.

16. Huang, J; Guo, X; Yue, G; Hu, Q; Wang, L. “Boosting CH_3OH production in electrocatalytic CO_2 reduction over partially oxidized 5 nm cobalt nanoparticles dispersed on single-layer nitrogen-doped graphene”. ACS Applied Materials & Interfaces. 2018, 10(51), 44403-44414.

17. Fu, Yuanyuan; Wang, Tingting; Zheng, Wanzhen; Lei, Chaojun; Yang, Bin; Chen, Jian; Li, Zhongjian; Lei, Lecheng; Yuan, Chris; Hou, Yang. "Nanoconfined tin oxide within N-doped nanocarbon supported on electrochemically exfoliated graphene for efficient electroreduction of CO_2 to Formate and C_1 Products". ACS Applied Materials & Interfaces. 2020, 12(14), 16178-16185.

18. Hori, Y; Kikuchi, K; Suzuki, S. "Production of CO and CH_4 in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution". Chem. Lett. 1985, 14, 1695–1698.

19. Ning, Hui; Mao, Qinhu; Wang, Wenhang; Yang, Zhongxue; Wang, Xiaoshan; Zhao, Qingshan; Song, Yan; Wu, Mingbo. "N-doped reduced graphene oxide supported Cu_2O nanocubes as high active catalyst for CO_2 electroreduction to C_2H_4". Journal of Alloys and Compounds. 2019, 785, 7-12.

20. Ni, W; Li, C; Zang, X; Xu, M; Huo, S; Liu, M; Yang, Z; Yan, Y.-M. "Efficient electrocatalytic reduction of CO_2 on Cu_xO decorated graphene oxides: An insight into the role of multivalent Cu in selectivity and durability". Applied Catalysis B: Environmental. 2019, 259, 118044.

21. Yuan, Jing; Yang, Man-Ping; Zhi, Wen-Ya; Wang, Hui; Wang, Huan; Lu, Jia-Xing. "Efficient electrochemical reduction of CO_2 to ethanol on Cu nanoparticles decorated on N-doped graphene oxide catalysts". Journal of CO_2 Utilization. 2019, 33, 452-460.

22. Cui, Xudong; An, Wei; Liu, Xiaoyang; Wang, Hao; Men, Yong; Wang, Jinguo. "C_2N-graphene supported single-atom catalysts for CO_2 electrochemical reduction reaction: Mechanistic insight and catalyst screening". Nanoscale. 2018, 10(32), 15262-15272.

23. Wu, S; Chen, H. "CO_2 electrochemical reduction catalyzed by graphene supported palladium cluster: A computational guideline". Acs Applied Energy Materials. 2019, 2(2), 1544-1552.

24. Ma, T; Fan, Q; Li, X; Qiu, J; Wu, T; Sun, Z. Graphene-based materials for electrochemical CO_2 reduction. Journal of CO_2 Utilization. 2019, 30, 168-182.

25. Chen, Z; Mou, K; Wang, X; Liu, L. "Nitrogen-doped graphene quantum dots enhance the activity of Bi_2O_3 nanosheets for electrochemical reduction of CO_2 in a wide negative potential region". Angewandte Chemie-International Edition. 2018, 57(39), 12790-12794.

26. Li, Q; Zhu, W; Fu, J; Zhang, H; Wu, G; Sun, S. "Controlled assembly of Cu nanoparticles on pyridinic-N rich graphene for electrochemical reduction of CO_2 to ethylene". Nano Energy. 2016, 24(C), 1-9.

27. Bochlin, Y; Korin, E; Bettelheim, A. "Different pathways for CO_2 electrocatalytic reduction by confined CoTMPyP in electrodeposited reduced graphene oxide". Acs Applied Energy Materials. 2019, 2(12), 8434-8440.

28. Choi, J; Wagner, P; Gambhir, S; Jalili, R; Macfarlane, D; Wallace, G; Officer, D. "Steric modification of a cobalt phthalocyanine/graphene catalyst to give enhanced and stable electrochemical CO_2 reduction to CO". Acs Energy Letters. 2019, 4(3), 666-672.

29. Chen, Z; Mou, K; Yao, S; Liu, L. "Zinc-coordinated nitrogen-codoped graphene as an efficient catalyst for selective electrochemical reduction of CO_2 to CO". Chemsuschem. 2018, 11(17), 2944-2952.

30. Li, F; Zhao, S; Chen, L; Khan, A; Macfarlane, D; Zhang, J. "Polyethylenimine promoted electrocatalytic reduction of CO_2 to CO in aqueous medium by graphene-supported amorphous molybdenum sulphide". Energy & Environmental Science. 2016, 9(1), 216-223.

31. Ensafi, A; Alinajafi, H; Rezaei, B. "Pt-modified nitrogen doped reduced graphene oxide: A powerful electrocatalyst for direct CO_2 reduction to methanol". Journal of Electroanalytical Chemistry. 2016, 783, 82-89.

32. Xiong, W; Yang, J; Shuai, L; Hou, Y; Qiu, M; Li, X; Leung, M. "CuSn alloy nanoparticles on nitrogen-doped graphene for electrocatalytic CO_2 reduction". Chemelectrochem. 2019, 6(24), 5951-5957.

33. Hossain, M; Wen, J; Konda, S; Govindhan, M; Chen, A. “Electrochemical and FTIR spectroscopic study of CO_2 reduction at a nanostructured Cu/reduced graphene oxide thin film”. Electrochemistry Communications. 2017, 82, 16-20.

34. Zou, X; Liu, M; Wu, J; Ajayan, P.M; Li, J; Liu, B; Yakobson, B.I. “How nitrogen-doped graphene quantum dots catalyze electroreduction of CO_2 to hydrocarbons and oxygenates”. Acs Catalysis. 2017, 7(9), 6245-6250.

35. Han, P; Yu, X; Yuan, D; Kuang, M; Wang, Y; Al-Enizi, A; Zheng, G. “Defective graphene for electrocatalytic CO_2 reduction”. Journal of Colloid and Interface Science. 2019, 534, 332-337.

36. Yuan, J; Zhi, W; Liu, L; Yang, M; Wang, H; Lu, J. “Electrochemical reduction of CO_2 at metal-free N-functionalized graphene oxide electrodes”. Electrochimica Acta. 2018, 282, 694-701.

37. Chai, G; Guo, Z. “Highly effective sites and selectivity of nitrogen-doped graphene/CNT catalysts for CO_2 electrochemical reduction”. Chemical Science. 2016, 7(2), 1268-1275.

38. Siahrostami, S; Jiang, K; Karamad, M; Chan, K; Wang, H; Nørskov, J. “Theoretical investigations into defected graphene for electrochemical reduction of CO_2”. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2017, 5(11), 11080-11085.

39. Menéndez, R; Blanco, C. “El grafeno”. Madrid, España: CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2014.

40. Sharon, M; Sharon, M. “Graphene: An introduction to the fundamentals and industrial applications”. John Wiley & Sons Inc, 2015.

41. Rosu, H. C.; Torres, L. A; Méndez, Ma. G. “Grafeno: El alótropo más prometedor del carbono”. Acta Universitaria 22, no. 3, 2012, 20-23.

42. Bîru, E. I; Iovu, H. “Graphene nanocomposites studied by raman spectroscopy”. IntechOpen. 2018, 9.

43. Gao, W. “Graphene oxide. Reduction recipes, spectroscopy, and applications”. Springer, 2015.

44. Warner, J; Bachmatiuk, A; Rummeli, M; Schaffel, F. “Graphene: Fundamentals and emergent applications”. ELSEVIER, 2012.

45. Chang, K; Zhang, H; Chen, J; Lu, Q; Cheng, M. “Constant electrode potential quantum mechanical study of CO_2 electrochemical reduction catalyzed by N-doped graphene”. Acs Catalysis. 2019, 9(9), 8197-8207.

46. He, H; Jagvaral, Y. “Electrochemical reduction of CO_2 on graphene supported transition metals - towards single atom catalysts”. Physical Chemistry Chemical Physics. 2017, 19(18), 11436-11446.

47. Chernyshova, I; Somasundaran, P; Ponnurangam, S. “On the origin of the elusive first intermediate of CO_2 electroreduction”. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2018, 115(40), E9261-E9270.

48. He, H; Morrissey, C; Larry A; Zapol, P. “Graphene supported monometallic and bimetallic dimers for electrochemical CO_2 reduction”. Journal of Physical Chemistry. 2018, Vol.122 (50).

49. Kortlever, R; Shen, J; Schouten, K; Calle-Vallejo, F; Koper, M. “Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide.” The Journal of Physical Chemistry Letters. 2015, 6(20), 4073-4082.

50. Zhang, Zhirong; Ahmad, Fawad; Zhao, Wanghui; Yan, Wensheng; Zhang, Wenhua; Huang, Hongwen; Ma, Chao; Zeng, Jie. “Enhanced electrocatalytic reduction of CO_2 via chemical coupling between indium oxide and reduced graphene oxide”. Nano Letters. 2019, 19(6), 4029-4034.

51. Liu, X; Zhu, L; Wang, H; He, G; Bian, Z. “Catalysis performance comparison for electrochemical reduction of CO_2 on Pd-Cu/graphene catalyst”. RSC Advances. 2016, 6(44), 38380-38387.

52. Li, Y; Su, H; Chan, S; Sun, Q. “CO_2 electroreduction performance of transition metal dimers supported on graphene: A theoretical study”. Acs Catalysis. 2015, 5(11), 6658-6664.

53. He, G; Tang, H; Wang, H; Bian, Z. “Highly selective and active Pd-In/three-dimensional graphene with special structure for electroreduction CO_2 to formate”. Electroanalysis. 2018, 30(1), 84-93.

54. Jingjie Wu; Sichao Ma; Jing Sun; Jake I. Gold; Chandrasekhar Tiwary; Byoungsu Kim; Lingyang Zhu; Nitin Chopra; Ihab N. Odeh; Robert Vajtai; Aaron Z. Yu; Raymond Luo; Jun Lou; Guqiao Ding; Paul J. A. Kenis; Pulickel M. Ajayan. “A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates”. Nature Communications. 2016, 7(1), 13869.

55. Varela, A.S; Kroschel, M; Leonard, N.D; Ju, W; Steinberg, J; Bagger, A; Rossmeisl, J; Strasser, P. “pH effects on the selectivity of the electrocatalytic CO_2 reduction on graphene-embedded Fe-N-C motifs: bridging concepts between molecular homogeneous and solid-state heterogeneous catalysis”. ACS Energy Letters. 2018, 3(4), 812-817.

56. Zhu, Q; Ma, J; Kang, X; Sun, X; Hu, J; Yang, G; Han, B. “Electrochemical reduction of CO_2 to CO using graphene oxide/carbon nanotube electrode in ionic liquid/acetonitrile system”. Science China Chemistry. 2016, 59(5), 551-556.

57. Legrand, U; Boudreault, R.; Meunier, J. “Decoration of N-functionalized graphene nanoflakes with copper-based nanoparticles for high selectivity CO_2 electroreduction towards formate”. Electrochimica Acta. 2019, 318, 142-150.

58. Wang, J; Huang, X; Xi, S; Lee, J; Wang, C; Du, Y; Wang, X. “Linkage effect in the heterogenization of cobalt complexes by doped graphene for electrocatalytic CO_2 Reduction”. Angewandte Chemie International Edition. 2019, 58(38), 13532-13539.

59. Zhang, H; Li, J; Xi, S; Du, Y; Hai, X; Wang, J; Xu, H; Wu, G; Zhang, J; Lu, J; Wang, J. “A graphene-supported single-atom FeN5 catalytic site for efficient electrochemical CO_2 reduction”. Angewandte Chemie International Edition. 2019, 58(42), 14871-14876.