

TRANSFORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO₂ A COMPUESTOS DE UN ALTO VALOR AGREGADO



Esteban Landaeta
Doctor en Química

Las emisiones antropogénicas de CO₂ son consideradas el principal indicador de cambio climático y su aumento en los últimos 50 años está directamente relacionado con el aumento de la temperatura global. En la búsqueda de métodos para revertir esto, hemos fabricado un material capaz de reducir CO₂, transformándolo en acetato que es un compuesto de valor agregado y además se ha identificado el mecanismo por el cual el CO₂ es reducido.

Cambio Climático y CO₂

En las últimas décadas, la crisis climática global ha sido eje temático de importancia mundial, debido principalmente al impacto que los cambios en el clima pueden generar en los sistemas ecológicos y humanos. Para los sistemas ecológicos, pequeños cambios en el clima pueden afectar gravemente a la biota que depende de variables tan sensibles como la temperatura o cantidad de precipitación, mientras que para la humanidad estos cambios en el clima, que se traducen en condiciones climáticas extremas, está afectando los sistemas agrícolas de producción y por ende la economía mundial también se está viendo afectada.

Para abordar esta problemática, el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC) se ha enfocado en reunir evidencia y así identificar las causas principales que producen el cambio climático. Entre la evidencia, el estudio de los gases de efecto invernadero ha demostrado que CO₂ antropogénico es el principal indicador de cambio climático (ver figura 1a) ya que existe una relación directa entre el aumento de estas emisiones y los cambios en la temperatura global lo que se explica mediante lo que conocemos como efecto invernadero

Transformación de CO₂

Para mitigar el impacto del cambio climático, los esfuerzos se han centrado, tanto en disminuir las emisiones, así como reducir (transformar) el CO₂ de origen antropogénico. El principal problema al intentar transformar CO₂, es la alta estabilidad de esta molécula por lo que es necesario emplear altos valores de energía para transformarlos electroquímicamente a compuestos como CO, CH₄, CH₃OH y compuestos de más de un carbono en su estructura, tales como acetato (CH₃COO⁻) o etanol (CH₂CH₂OH).

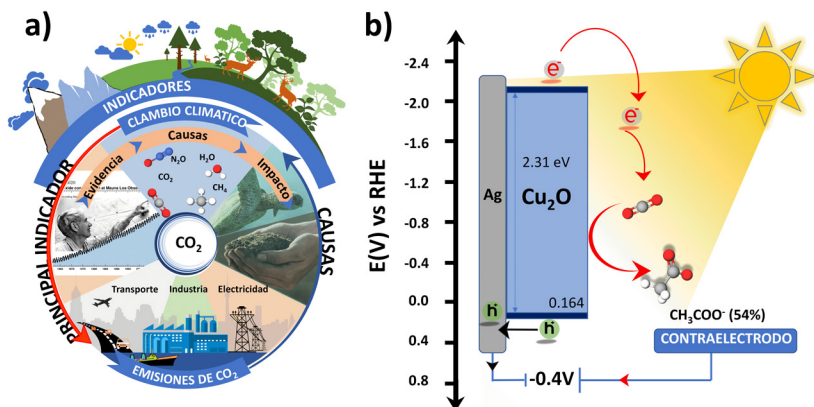


Figura 1

a) Esquema representativo de la relación entre cambio climático y CO_2 y b) Diagrama de bandas para un sistema fotoelectroquímico en la reducción de CO_2 utilizando plata y óxido de cobre como electrodo

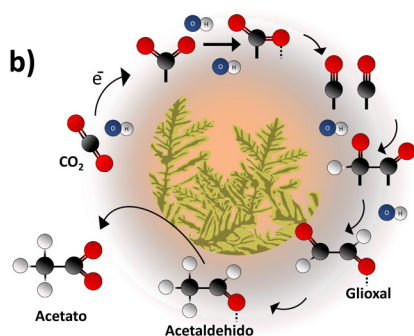
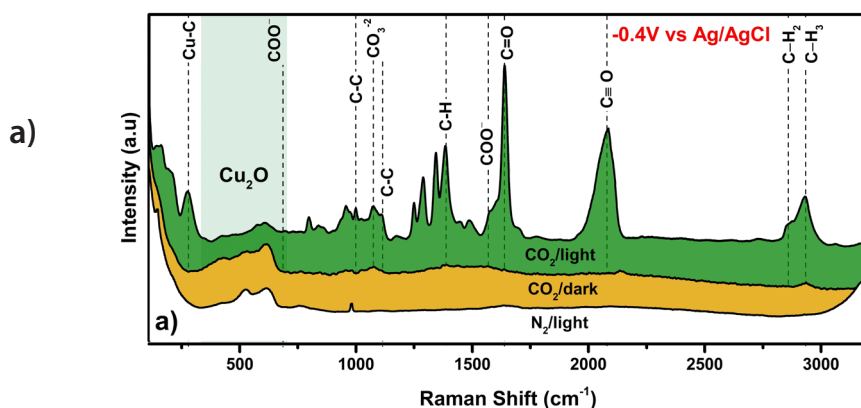


Figura 2

a) Espectro Raman comparativo de un electrodo $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}$ en N_2 , CO_2 /oscuridad y CO_2 /luz respectivamente y aplicando -0.4V vs Ag/AgCl . b) Esquema representativo del posible mecanismo de reducción de CO_2 a acetato

Entre los métodos para transformar al CO_2 , la reducción electroquímica se ha convertido en un método de amplio interés, ya que a partir de esta metodología es posible; disminuir las barreras energéticas de transformación, obtener productos con una alta eficiencia y selectividad, utilizar una gran variedad de materiales en la fabricación de los electrodos y utilizar luz como fuente de energía, entre otros.

Muy recientemente, en la búsqueda de fabricar nuevos materiales electro y fotoelectrocatalíticos para la reducción de CO_2 , hemos fabricado un material a partir

de nanodendritas de plata y óxido de cobre capaz de transformar eficientemente el CO_2 a acetato que es un compuesto de valor agregado en la industria de la síntesis de nuevos materiales. Lo novedoso de este material radica en dos aspectos: Por un lado, permite utilizar luz como fuente de energía para la generación de electrones capaces de reducir al CO_2 , lo que disminuye enormemente el potencial de reducción de esta molécula y, por otro lado, la utilización de plata en la fabricación de los electrodos, además mejorar las propiedades del material, permite identificar mediante técnicas espectroscópicas como se va reduciendo el CO_2 , pasando por compuestos intermediarios hasta llegar al compuesto final. Los resultados de esta investigación se resumen en el esquema de la **figura 1b** que recientemente fueron publicados en la revista ACS Catalysis[1] donde es posible encontrar mayores detalles de la investigación.

Detalle Experimental

Las nanodendritas de plata y Cu_2O fueron fabricadas electroquímicamente donde; inicialmente las dendritas fueron depositadas en un electrodo de aluminio a partir de una solución de AgNO_3 a un potencial lo suficientemente negativo para su formación. Luego, sobre estas dendritas se depositó una película de

Cu_2O a partir de una solución de Cu_2SO_4 .

Para el estudio del mecanismo de reducción se dispuso de una celda de espectroelectroquímica de fabricación propia del grupo de laboratorio, en donde el CO_2 fue disuelto en una solución de Na_2SO_4 mediante burbujeo constante hasta saturar la solución. Para la reducción fotoelectroquímica se utilizó una fuente de luz blanca y se aplicaron -0.4V vs Ag/AgCl para replicar el experimento donde se obtuvo acetato como producto mayoritario.

Resultados

El espectro Raman de la **figura 2a** muestra las bandas principales que se forman durante el proceso de reducción de CO_2 . De este espectro es posible destacar la identificación de Cu_2O en la superficie del electrodo, enlaces de unión entre el CO_2 y el Cu_2O ($\text{Cu}-\text{C}$), así como la formación de enlaces $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ y $\text{C}-\text{O}$. Por otro lado, el espectro compara la actividad electrocatalítica en ausencia de CO_2 y luz, evidenciando que la mejor condición para reducir al CO_2 es en presencia de luz.

Por otro lado, del estudio del mecanismo de reducción de CO_2 a acetato, los principales resultados mostraron que el primer intermediario, y del cual depende la reducción de CO_2 a un compuesto de dos carbonos, es el monóxido de carbono, CO , posible de identificar a 2080 cm^{-1} en la **figura 2a**. Luego este compuesto es reducido a glioxal que es otro importante intermediario descrito en el proceso de reducción de CO_2 a compuestos de más de 2 carbonos, para luego ser transformado a acetaldehído en un paso previo a la formación de acetato como se muestra en el esquema representativo de la **figura 2b**.

Conclusiones

Del estudio de reducción de CO_2 a acetato utilizando un material novedoso fabricado a partir de nanodendritas de plata y Cu_2O fue posible obtener información valiosa que no solamente permite comprender el mecanismo de reducción de CO_2 a acetato, sino que además entrega información valiosa respecto a la presencia de los intermediarios que podrían impactar en la formación de otros productos.

Por otro lado, la disminución del potencial de reducción utilizando luz como fuente de energía permite avanzar hacia el desarrollo de tecnologías sustentables y amigables con el medio ambiente.

Referencias

[1] Landaeta, E., Kadosh, N. I. & Schultz, Z. D. Mechanistic Study of Plasmon-Assisted In Situ Photoelectrochemical CO_2 .