

Propuesta de trabajo para laboratorio 6 y 7

1- Tema: Electroreducción de CO₂ sobre ceria: simulación y experimento

2- Lugar en donde se realizará

Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

3- Responsables

Experimento: Dr. Federico A Viva, viva@tandar.cnea.gov.ar

Investigador CNEA-CONICET

Departamento de Física de la Materia Condensada, GlyA, CAC, CNEA

Instituto de Nanociencia y Nanotecnología

Simulación: Dra. María Andrea Barral, barral@tandar.cnea.gov.ar

Dra. Verónica Vildosola, vildosola@tandar.cnea.gov.ar

Investigadoras CONICET

Departamento de Física de la Materia Condensada, GlyA, CAC, CNEA

Instituto de Nanociencia y Nanotecnología

4- Introducción

En la actualidad uno de los enfoques más atractivos para la generación de energía es la conversión electroquímica del dióxido de carbono (CO₂) en diferentes compuestos para ser utilizados como combustibles o materias primas en procesos industriales [1] y simultáneamente mitigar el problema de contaminación ambiental y la acumulación de CO₂ en la atmósfera. Se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de catalizadores que sean selectivos, con alta eficiencia catalítica y que se compongan de materiales de bajo costo [2].

La ceria, CeO₂, es un óxido metálico de tierras raras, utilizado como catalizador en varios procesos. Recientes estudios de reactividad y capacidad catalítica sobre el CeO₂ muestran su alta afinidad para la absorción y conversión de CO₂ [3]. Sin embargo, la actividad catalítica de la ceria pura está lejos de ser ideal. El dopaje de un material es una estrategia usual para lograr aumentar su actividad catalítica y selectividad a partir de la modificación conveniente de sus propiedades electrónicas. Recientemente, algunos aspectos de la presencia de dopantes sobre la eficiencia catalítica de la ceria en la electroreducción del CO₂ han sido estudiados en distintos trabajos experimentales y teóricos [4-6]. Sin embargo quedan varios interrogantes por contestar, entre ellos, el efecto del dopaje sobre la selectividad en los productos.

5- Objetivos del Trabajo

En esta propuesta de trabajo, nos centramos en el óxido de cerio dopado con cobre (CuCeO₂). A partir del análisis electroquímico y haciendo uso de la cromatografía iónica se determinó que el catalizador empleado reduce electroquímicamente el CO₂ a ácido fórmico (HCOOH) con un eficiencia farádica máxima del 90% con un sobrepotencial de -1.0 V vs electrodo de H₂. El ácido fórmico es una sustancia de interés en la industria química y resulta conveniente poder reducir el CO₂ del ambiente convirtiéndolo en una sustancia de mayor valor. Se propone completar la caracterización del material mediante la técnica de electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE). Por cromatografía se identificaron

los compuestos solubles de la reducción, mientras que con la técnica de RRDE se planea identificar compuestos de baja solubilidad, principalmente gaseosos como el CO.

Desde las simulaciones, proponemos explorar el camino de la reacción fisicoquímica de CO₂ a ácido fórmico mediante cálculos de primeros principios, analizando la estabilidad relativa de distintos intermediarios iniciales sobre la superficie de la ceria dopada con cobre. El objetivo es entender la correlación entre los intermediarios iniciales en el proceso de hidrogenación y los productos finales para poder predecir su selectividad y diseñar nuevos catalizadores para una electroreducción eficiente de CO₂.

6. Conocimientos a adquirir

El o la estudiante adquirirá conocimientos de física de materiales cristalinos y de sus propiedades estructurales y electrónicas. Aprenderá conocimientos sobre la teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) y a utilizar los programas de cálculo basados en ella. Se espera que luego de terminado el laboratorio, el o la estudiante tenga los conocimientos básicos para encarar nuevos proyectos realizando cálculos basados en DFT para estudiar diversos materiales cristalinos.

Con respecto a la parte experimental, los estudiantes llevarán adelante diversas tareas relacionadas con las determinaciones electroquímicas en medio acuoso para identificar y cuantificar los compuestos por RRDE. Entre las mismas se encuentra la preparación de solución, la preparación del electrodo de trabajo por medio de la deposición del catalizador sobre el sustrato, medidas electroquímicas convencionales como voltametría cíclica y la caracterización por la técnica de RRDE.

8- Técnicas experimentales o de cálculo que se usarán

Simulación: Se utilizará el código VASP que permite estudiar desde primeros principios (libre de parámetros) las propiedades estructurales y electrónicas de diferentes materiales y está basado en la Teoría de la Funcional de la Densidad.

Experimento: Se realizarán principalmente determinaciones con un electrodo de disco anillo rotante. El equipo consta de un electrodo de grafito rodeado por un anillo de Pt. El electrodo se monta en la punta de un eje que rota accionado por un motor el cual posee un controlador que regula la velocidad de rotación. El electrodo se conecta a un bipotenciostato el cual permite aplicar potenciales o corrientes controladas de acuerdo a las técnicas electroquímicas que se deseen emplear. Se realizaran voltametrías cíclicas, voltametrías lineales y cronoamperometría.

9- Cronograma estimado de cada una de las actividades

Simulación: Se planea desarrollar simulaciones para poder cerrar un tema en un cuatrimestre. Sin embargo, podrán adaptarse los tiempos a los requerimientos del trabajo experimental. El trabajo de simulación requerirá más dedicación al principio, pero luego puede alternarse con el trabajo en el laboratorio.

Experimento: Las medidas electroquímicas son medidas de corta duración con lo que se prevé que en 2 o 3 meses haya tiempo suficiente para llevar adelante la caracterización del CeO₂ dopado con Cu.

10- Materiales e Infraestructura con que se cuenta

Los experimentos electroquímicos se llevarán a cabo en el Laboratorio electroquímico de conversión y almacenamiento de energía del Departamento de Física de la Materia Condensada (GlyA, CAC, CNEA). El mismo cuenta con laboratorios con mesada, campana de extracción y todo el equipamiento

necesario para llevar adelante el trabajo lo que incluye, potencióstato, bipotencióstato, electrodo rotatorio y demás equipamiento básico de laboratorio

Las simulaciones computacionales se realizarán con recursos del Laboratorio de Simulación, Modelado y Diseño computacional del Departamento de Física de la Materia Condensada (GlyA, CAC, CNEA) que cuenta con varios clústers de computadoras para realizar cálculos en paralelo.

11- Experiencia previa del grupo de trabajo en el tema propuesto

El grupo de trabajo propuesto está conformado por los siguientes investigadores: la Dra. María Andrea Barral, la Dra. Verónica Vildosola, El Dr. Federico Viva y el Lic Faber Zapata. Este grupo ya tiene experiencia en colaboraciones teórico-experimentales en diversas temáticas: electroreducción de CO₂, batería de Li-aire y más recientemente en separación isotópica de litio.

El Dr Viva y el Lic Zapata estarán a cargo de los experimentos electroquímicos. El Lic Zapata es tesista doctoral del Dr. Viva y viene trabajando desde el año 2017 en la reducción electroquímica de CO₂ empleando distintos catalizadores. Durante el 2019 se comenzó con la caracterización del CeO₂. El sistema de caracterización por electrodo rotatorio fue puesto en marcha por el Lic Zapata para otros materiales, estando listo para ser utilizado.

Las investigadoras Barral y Vildosola están a cargo de la simulación computacional y tienen amplia experiencia en el cálculo de propiedades electrónicas de diversos materiales. Por otro lado, la Dra. María Andrea Barral y la Dra. Verónica Vildosola tiene experiencia en formación de recursos humanos dirigiendo y co-dirigiendo tesis doctorales, postdoctorales y pasantías. Además, ambas han dictado en dos oportunidades una materia de doctorado en el Instituto Sábató (UNSAM) sobre la técnica de cálculo a utilizar en el presente plan de trabajo.

12- Bibliografía

[[1] Viva F. A., *Advanced Chemistry Letters*, 2013, 1(3).

[2] Peidong Yang. J., *Am. Chem. Soc.*, 2015, 137 (44).

[3] Neetu Kumari J., M. Ali Haider, Suddhasatwa Basu, *Phys. Chem. C*, 2016, 120 (30).

[4] [Chen Guo](#), [Shuxian Wei](#), [Sainan Zhou](#), [Tian Zhang](#), [Zhaojie Wang](#), [Siu-Pang Ng](#), [Xiaoqing Lu](#), Chi-Man Lawrence Wu, and [Wenyue Guo](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 31, 26107–26117.

[5] Kuan Chang, Haochen Zhang, Mu-jeng Cheng, and Qi Lu, *ACS Catal.* 2020, 10, 613-631.

[6] Di Wu, Cunku Dong, Deyao Wu, Jianyu Fu, Hui Liu, Shanwei Hu, Zheng Jiang, Shi Zhang Qiao, and Xi-Wen Du, *J. Mater. Chem. A*, 2018,6, 9373-9377.

[7] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, 6, 15–50; G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 11169–11186; G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 1999, 59, 1758–1775.