

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Development of Cu-based hybrid catalysts
for the electrocatalytic CO₂ reduction to
added value products**



Relatore

Prof. Simelys Pris Hernández Ribullen
Prof. Nunzio Russo

Candidata

Daniela Roldán Bello

Dicembre 2019

Contents

<i>Riassunto</i>	<i>i-xviii</i>
1. Introduction	1
1.1 CO ₂	1
1.2 Climate Change	2
1.3 Different pathways of utilizing CO ₂	4
1.3.1 CO ₂ capture and sequestration	5
1.3.2 Electrocatalytic reduction of CO ₂	6
1.3.2.1 Possible reduction products	7
1.4 Scientific background of Cu-based catalyst	7
1.5 Purpose of the work	11
2. Experimental Procedure	12
2.1 Catalyst synthesis	12
2.2 Characterization techniques	13
2.2.1 BET	13
2.2.2 XRD	15
2.2.3 FESEM	16
2.3 Electrocatalytic activity	17
2.3.1 Cyclic Voltammetry (CV)	17
2.3.2 Linear Scanning voltammetry (LSV)	17
2.3.3 Chronoamperometry (CA)	17
2.3.4 Rotating disk electrode (RDE)	17
2.3.4.1 Ink preparation	18
2.3.4.2 Electrode preparation	19
2.3.4.3 Electrochemical testing	20
3. Results and discussion	22
3.1 Characterization results	22
3.1.1 BET	22
3.1.2 XRD	23
3.1.3 FESEM	25
3.2 Electrocatalytic activity results	28
3.2.1 Electrocatalytic activity	28
3.2.2 Faraday efficiency	37
3.2.3 Productivity	38

4. Conclusion	41
Figures	43
Tables	45
References	46

Riassunto

Introduzione

CO₂

L'anidride carbonica, chiamata anche anidride carbonica, è un gas incolore. Questo composto chimico è composto da un atomo di carbonio legato con doppi legami covalenti a due atomi di ossigeno (O=C=O), la sua molecola ha una geometria lineare e simmetrica come mostrato schematicamente nella figura 1.1. L'anidride carbonica svolge un ruolo vitale nell'ambiente terrestre come ingrediente necessario nel ciclo vitale di piante e animali. La CO₂ è presente in numerosi composti organici, nell'aria che respiriamo, nei depositi di petrolio e gas naturale, nei vulcani, anche nel mare. Sebbene sia un normale costituente dell'aria, alte concentrazioni di CO₂ possono essere pericolose (Gruppo di lavoro III del Gruppo intergovernativo sui cambiamenti climatici, 2005). Alcune proprietà fisico-chimiche e condizioni dell'anidride carbonica sono riportate nella tabella 1.1.

D'altra parte, sebbene l'anidride carbonica faccia parte del ciclo del carbonio che consente alla vita di essere sostenibile sul pianeta ed è naturalmente presente nell'atmosfera, questo gas e altri come metano, ossido di azoto e ozono, sono gas serra. L'aumento dei livelli di questi gas (prodotto dell'attività industriale umana) contribuisce alla formazione di uno strato gassoso nell'atmosfera che ostacola le radiazioni di calore aumentando così la temperatura della terra. Tutti questi processi e conseguenze sono noti come cambiamenti climatici.

Cambiamento climatico

La relazione tra livelli di CO₂ e cambiamenti climatici ha attirato l'attenzione di politici, scienziati e comunità in generale grazie al fenomeno noto come effetto serra. L'effetto serra è in realtà un processo naturale in cui uno strato di gas che circonda l'atmosfera assorbe parte della radiazione solare che attraversa l'atmosfera per riscaldare la superficie terrestre e che a sua volta viene emessa come infrarossa. Se l'effetto serra non esistesse, la temperatura terrestre sarebbe di circa -21°C (Anderson, et al., 2016). La figura 1.2 mostra schematicamente il processo naturale dell'effetto serra. Come risultato dell'alterazione che abbiamo creato nel processo naturale aumentando le nostre emissioni di gas serra, il nostro clima sta cambiando. In diverse parti del mondo ci sono fenomeni estremi.

Come mostrato nella figura 1.3, ci sono molte variabili da considerare sul sistema climatico (è considerevolmente complesso) che includono i cambiamenti nella circolazione dell'atmosfera e dell'oceano che ridistribuiscono il calore nella terra, lo scioglimento della neve e del ghiaccio, il sequestro della CO₂ dalle piante, cambiamenti nella quantità e nel tipo di nuvole, tra gli altri (Anderson, et al., 2016). Sebbene sia difficile apprezzare l'entità totale del danno creato, le concentrazioni atmosferiche di CO₂ sono state misurate direttamente con elevata precisione dal 1957, queste misurazioni mostrano una tendenza crescente ad oggi (Prentice, et al., 2001). Nel caso della CO₂, il principale contribuente al cambiamento climatico globale nell'atmosfera, il suo livello atmosferico sta aumentando più che mai nella storia della terra, raggiungendo i 404 ppm a luglio 2017 e probabilmente raggiungerà circa 600 ppm entro il 2100 (Fan, et al., 2017) se le emissioni di CO₂ continuano l'attuale tendenza. La concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è aumentata da circa 280 ppm nel 1800 a un valore di 367 ppm nel 1999. Il cambiamento è iniziato lentamente ed è stato progressivamente più veloce, in linea con il ritmo crescente dello sviluppo industriale globale.

Oltre alla CO₂, ci sono altri gas serra significativi come CH₄, N₂O e gas fluorurati, la cui concentrazione totale equivalente di CO₂ è superiore a 480 ppm. D'altro canto, la combustione

di combustibili fossili crea altri inquinanti ambientali come SO_x, NO_x, particolato (PM), composti organici volatili e metalli pesanti tossici (Chu, et al., 2016). Per quanto riguarda le fonti di CO₂, diverse evidenze confermano che il continuo aumento di questo gas è causato dalle emissioni antropogeniche di CO₂, principalmente dalla combustione di combustibili fossili. Circa tre quarti delle emissioni sono attribuite a questa attività (Prentice, et al., 2001). Circa il 30% delle emissioni di gas a effetto serra e la maggior parte delle emissioni di CH₄ e N₂O provengono dall'agricoltura, dall'uso del suolo (i sistemi terrestri sono anche una fonte antropogenica di CO₂ quando i cambiamenti nell'uso del suolo, in particolare la deforestazione, portano alla perdita di carbonio dalle piante e dal suolo) e il resto dei processi industriali come prodotti chimici, cemento, acciaio e riscaldamento. Le emissioni antropogeniche di gas a effetto serra provengono praticamente da tutti i settori dell'economia (Chu, et al., 2016).

Riassumendo, attualmente la concentrazione globale di CO₂ è in aumento, se questa tendenza continuerà, il mondo non sarà vicino alla stabilizzazione delle concentrazioni di gas serra e la terra sarebbe compromessa da diversi secoli di temperature mondiali in aumento (Davis, et al., 2010) con conseguenze come cambiamenti nei modelli meteorologici, innalzamento del livello del mare, biodiversità, produzione alimentare, sfollamento umano, ecc. (Marken & Fermin, 2018). L'accordo di Parigi menziona che per contenere gli effetti irreversibili dei cambiamenti climatici in questo secolo, un aumento della temperatura globale deve essere mantenuto al di sotto dei 2°C rispetto ai livelli preindustriali. Secondo il gruppo intergovernativo di esperti sui cambiamenti climatici (IPCC), al fine di mantenere l'aumento della temperatura al di sotto dei 2°C con alta probabilità, le concentrazioni di gas a effetto serra non devono superare 380-390 ppm di CO₂ equivalente. D'altro canto, è improbabile che l'aumento della temperatura sia contenuto al di sotto di 2°C se le concentrazioni crescono al di sopra di 550 ppm di CO₂ equivalente, ovvero questa concentrazione rappresenta un valore limite (Gruppo di lavoro III al Quarto rapporto di valutazione del gruppo intergovernativo di esperti sul clima Modifica, 2007). In alcuni dei modelli proposti dal gruppo intergovernativo di esperti sui cambiamenti climatici (IPCC) è stato stimato che la stabilizzazione della concentrazione di CO₂ nell'atmosfera di 550 ppm richiederebbe una riduzione delle emissioni globali per 2100 dal 7 al 70% rispetto all'attuale tariffe (gruppo di lavoro III del gruppo intergovernativo sui cambiamenti climatici, 2005).

Vale la pena ricordare che sebbene le emissioni di CO₂ dovute alla combustione di combustibili fossili siano praticamente l'influenza dominante sulle tendenze della concentrazione atmosferica di CO₂ durante questo secolo (Gruppo di lavoro III del Gruppo intergovernativo sui cambiamenti climatici, 2005), le emissioni antropogeniche provengono praticamente di tutti i settori della nostra economia e questo implica che sono necessarie molte soluzioni per questa sfida globale. È necessario un impegno politico ed economico, il sostegno alla scienza per raggiungere i necessari progressi scientifici e sono necessari anche cambiamenti sociali per l'integrazione della società nei nuovi modi di comprendere lo sviluppo e la sua relazione con ciò che ci circonda.

Diversi percorsi di utilizzo della CO₂

È urgente mitigare le conseguenze dei cambiamenti climatici. Per questo è importante esplorare le diverse alternative esistenti sulla gestione dei gas a effetto serra, in questo caso particolare CO₂. Esistono quattro alternative che possono essere utilizzate. La prima è quella di migliorare l'efficienza della combustione al fine di ridurre il consumo di combustibili fossili. La seconda è quella di sostituire i combustibili fossili con alternative pulite e rinnovabili come energia solare, energia eolica, biomassa, energia idroelettrica e geotermica. La terza alternativa è lo sviluppo di tecniche di cattura e sequestro geologico di CO₂. La

quarta opzione è l'uso efficiente di CO₂ (Fan, et al., 2017). Le alternative che includono l'uso e la cattura di CO₂ e quindi la mitigazione del riscaldamento globale si rivelano opzioni interessanti durante la transizione energetica verso l'uso di energie rinnovabili, ovvero le alternative 3 e 4. Un altro dei motivi per cui queste opzioni sono molto interessanti è perché aiuterebbero a ridurre la nostra dipendenza dai combustibili fossili, anche se è chiaro che i combustibili fossili convenzionali continueranno a rappresentare un'importante fonte di energia nei prossimi decenni. La cattura e lo stoccaggio di anidride carbonica (CCS) è una delle alternative che consentirebbe la stabilizzazione delle concentrazioni atmosferiche di gas a effetto serra, in particolare CO₂. È un processo che consiste nella separazione della CO₂ da fonti industriali, nel suo trasporto verso un luogo di stoccaggio e nell'isolamento a lungo termine dell'atmosfera. Per quanto riguarda l'applicazione, il CCS può essere applicato a fonti di punti di grandi dimensioni. Successivamente, la CO₂ raccolta e trasportata per essere immagazzinata in formazioni geologiche, nell'oceano, in carbonati minerali o per uso industriale viene compressa (Gruppo di lavoro III dell'Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005).

Secondo la letteratura, alcuni ostacoli all'attuazione di questo approccio includono: (1) il potenziale per conseguenze ambientali, (2) perdite di CO₂, (3) scala estremamente grande e (4) fabbisogno energetico enormemente elevato (Wu & Dong Zhou, 2016). Nonostante tutto, l'ultimo rapporto del IPCC menziona che sebbene la maturità tecnologica della tecnica sia migliorata, i costi di implementazione tra il 2005 e il 2015 non sono diminuiti a causa dell'aumento dei costi energetici e delle risorse. Si suggerisce che quest'ultimo sia dovuto a incentivi insufficienti promossi dal mercato e dal governo. Il rapporto suggerisce inoltre che potrebbero esserci delle limitazioni dovute alla capacità di stoccaggio richiesta e all'infrastruttura necessaria. Nonostante quanto sopra, ci sono attualmente impianti di cattura di CO₂ che operano in impianti o fabbriche associate. Esistono persino sistemi per estrarre CO₂ dall'ambiente, ma questi casi sono più difficili e costosi perché la CO₂ nell'aria è a una concentrazione molto più bassa di quella di una fabbrica o di una centrale elettrica. Infine, il rapporto speciale dell'IPCC propone che per mitigare i cambiamenti climatici è importante implementare diversi tipi di tecnologie pulite, tra cui la cattura e lo stoccaggio di CO₂ (de Coninck, 2018).

D'altra parte, la necessità simultanea di ridurre le emissioni di gas serra e aumentare il nostro approvvigionamento energetico rende la riduzione elettrochimica della CO₂ un'alternativa molto interessante. In questo contesto, la scienza cerca metodi efficaci per trasformare la CO₂ in sostanze chimiche di valore economico. Sebbene la CO₂ possa essere convertita in prodotti di interesse aggregato in diversi modi come reazioni termochimiche, fotochimiche, radiochimiche e biochimiche, la riduzione elettrochimica della CO₂ è particolarmente interessante a causa della compatibilità del processo con i sistemi di energia rinnovabile (Fan, et al., 2017). La compatibilità si riferisce al fatto che questo sistema abbinato a una fonte di energia rinnovabile come l'energia solare o eolica potrebbe generare combustibili o prodotti chimici industriali che sono convenzionalmente prodotti dal petrolio (Albo, et al., 2012). Questo approccio è particolarmente rilevante considerando che la domanda globale di energia per il 2050 raddoppierà (da 12 a 30 terawatt) e sarà più che triplicata entro la fine del secolo. Questo aumento della domanda creerà una forte concorrenza a causa dell'inevitabile esaurimento delle riserve di combustibili fossili. Ciò influirebbe sull'attuale qualità della vita che dipende dal basso costo dell'approvvigionamento energetico (Wu & Dong Zhou, 2016). Alcuni parametri importanti per caratterizzare la riduzione elettrochimica sono: (1) efficienza energetica (EE): una misura dell'energia media richiesta verso il prodotto desiderato; (2) La densità di corrente (CD): misura il tasso di conversione; (3) efficienza faradaica (FE): misura la selettività del processo nei confronti di un prodotto specifico; (4) Stabilità del catalizzatore

e (5) Il costo del processo. Tutti questi parametri sono utili per determinare la fattibilità economica del processo (Jhong, et al., 2013).

È noto che proprio il comportamento di questi parametri è ciò che impedisce l'implementazione dell'elettrolitica di CO_2 nell'industria. L'obiettivo è continuare a studiare per ottimizzare diversi parametri: la natura dell'elettrocatalizzatore, la morfologia dell'elettrocatalizzatore, la composizione dell'elettrolita e le condizioni del processo. La sfida principale risiede nel miglioramento e nell'ottimizzazione del processo per renderlo redditizio e competitivo, ciò dipende non solo dai progressi tecnologici ma anche dai futuri processi decisionali, dalla creazione di incentivi per la produzione verde e dalle politiche fiscali sulle emissioni di carbonio. Indubbiamente queste tecnologie elettrochimiche su larga scala sono necessarie per mitigare l'impatto ambientale (Gutiérrez Sánchez, et al., 2019).

Possibili prodotti di riduzione

La riduzione delle emissioni di gas a effetto serra aumentando l'uso di energia pulita a scapito dei combustibili fossili è oggi una delle sfide tecnologiche, scientifiche ed economiche più importanti. Per questo motivo, è più interessante catturare e utilizzare la CO_2 , invece di catturarla e conservarla nei pozzi di terra o nell'oceano. Infatti, quando si utilizza la CO_2 catturata per la sua riduzione elettrochimica, possono essere prodotti diversi prodotti chimici come idrogeno, monossido di carbonio, metano, formato, acetone, metanolo, etanolo, 2-propanolo, etanale, propanale e altri composti. La tabella 1.2 mostra un elenco dei principali prodotti della riduzione elettrochimica della CO_2 . I prodotti con una lunga catena di carbonio (più di 3) sono generalmente redditizi grazie alla loro elevata densità energetica. Tuttavia, la complessità dei percorsi di riduzione dalla CO_2 al prodotto desiderato rende difficile ottenere in modo efficiente questi prodotti chimici (a causa dell'elevato numero di elettroni richiesti) (Tae Song, et al., 2019).

In letteratura sono stati identificati quattro diversi tipi di catalizzatori metallici per la riduzione di CO_2 : (i) metalli che formano principalmente acido formico (Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl); (ii) metalli che formano principalmente monossido di carbonio (Au, Ag, Zn, Pd, Ga); (iii) metalli che formano quantità significative di idrocarburi come metano ed etilene (Cu); e (iv) metalli che formano principalmente H_2 (Pt, Ni, Fe, Ti) (Jhong, et al., 2013).

Background scientifico di catalizzatori a base di Cu

Una delle osservazioni più interessanti nella riduzione elettrochimica della CO_2 è la formazione di specie con uno o più legami carbonio-carbonio. Questo di solito si verifica principalmente negli elettrodi a base di rame. Sebbene alcuni altri catalizzatori possano generare questo tipo di legame, nessuno di loro lo fa con la stessa efficienza del rame (Birdja, et al., 2019). Questa proprietà unica del rame può essere spiegata con il principio di Sabatier, ovvero gli intermedi di reazione sono legati in modo ottimale alla superficie del rame. Nel caso di catalizzatori come Pt, Rh, Ni, gli intermedi come CO si legano alla superficie con grande forza, causando avvelenamento da catalizzatore. Mentre in catalizzatori come Au e Ag, l'unione degli intermedi di reazione alla superficie è molto debole, ciò impedisce alla reazione di riduzione di continuare a produrre idrocarburi e prodotti alcolici (Marken & Fermin, 2018). Considerando la teoria di Sabatier, si potrebbe pensare che sia sufficiente regolare l'energia di legame degli intermedi di reazione mediante nanostrutturazione di superficie per facilitare la formazione dei prodotti desiderati. Tuttavia, i catalizzatori di rame hanno altri limiti termodinamici e cinetici. Ad esempio, le molteplici possibili vie di reazione disponibili per gli intermedi e la competizione con la reazione dell'evoluzione dell'idrogeno (Marken & Fermin, 2018).

La storia del rame in quest'area della scienza e la sua capacità di ridurre elettrochimicamente CO₂ agli idrocarburi con una buona efficienza faradaica risale al 1985, quando Yoshio Hori produceva metano ed etilene su un elettrodo di alluminio. Un altro contributo di Hori e del suo team è stata la realizzazione della riduzione elettrochimica della CO₂ nei singoli cristalli Cu con diverse densità di gradino, con ciò dimostrato che l'attività catalitica della CO₂ e la selettività del prodotto dipendono in gran parte dalla configurazione atomica della superficie di Cu. Si è riscontrato, ad esempio, che la formazione di metano ed etilene è preferita sulle superfici di Cu (111) e Cu (100), rispettivamente (Marken & Fermin, 2018). Alcuni dei tipi di catalizzatori che sono stati utilizzati sono nanoparticelle di rame, rame derivato da ossido e compositi di rame. Questi studi sono stati condotti perché è già noto che la riduzione elettrochimica della CO₂ è influenzata dalla struttura della superficie del rame.

Per quanto riguarda l'uso delle nanoparticelle, Strasser e Cuenya hanno studiato l'effetto della dimensione delle particelle sulle nanoparticelle di rame nell'intervallo 2-15 nm, trovando significativi miglioramenti nell'attività catalitica. Tuttavia, nelle particelle più piccole hanno osservato una diminuzione della selettività degli idrocarburi che potrebbe essere dovuta ai legami più forti degli intermedi sulla superficie di reazione, il che riduce la possibilità di una maggiore ricombinazione e reazione per formare idrocarburi. (Strasser, et al., 2014).

Il Cu derivato dall'ossido ha svolto un ruolo importante nei recenti progressi negli elettrodi Cu preparati con trattamento termico. La nanostruttura derivata da ossido di rame presenta siti attivi con attività notevolmente migliorata e reazioni superficiali controllate per gli idrocarburi. D'altra parte, i catalizzatori compositi Cu dimostrano effetti sinergici tra la nanoparticella e il supporto, controllando l'attività di riduzione della CO₂ verso la formazione di idrocarburi (Marken & Fermin, 2018).

Un interessante studio è stato condotto da Bett et al. in cui hanno studiato la riduzione del diossido di carbonio nelle nanoparticelle di catalizzatori a base di rame ma, in questo caso, utilizzando un sistema di elettrodo ad anello-disco rotante (RRDE). Il RRDE è stato utilizzato per controllare il trasferimento di massa sulla superficie dell'elettrodo. Per questo studio, l'ossido di rame (I) era la fase attiva dell'elettroreduzione di CO₂ in una soluzione di KHCO₃ (0.5 M) a temperatura ambiente e la velocità di rotazione RRDE è stata impostata a 1500 rpm. Le particelle sono state sintetizzate con il metodo di sintesi del flusso idrotermico continuo. Dei possibili prodotti previsti, è stato rilevato solo il formiato, indipendentemente dal potenziale di tenuta del disco con un'efficienza faradaica massima del 66% a -0,8 V vs RHE. Concludono che il RRDE è stato uno strumento utile per caratterizzare il processo di elettroreduzione ed è in grado di fornire informazioni sia qualitative che quantitative sui prodotti di riduzione di CO₂ (Brett, et al., 2018).

Per quanto riguarda la termocatalisi, esiste un catalizzatore commerciale che è stato ampiamente studiato e utilizzato nella sintesi del metanolo da syngas (CO, CO₂ e H₂) e nella reazione di spostamento dell'acqua-gas a bassa temperatura (LTS), questo catalizzatore è Cu/ZnO/Al₂O₃. A causa del suo campo di applicazione, è interessante conoscere lo sfondo di questo tipo di catalizzatore.

Li e Inui hanno affermato che i valori di pH nel processo di sintesi hanno un'influenza significativa sulla composizione dei precursori e sull'attività dei catalizzatori finali. Nei loro esperimenti hanno ottenuto catalizzatori di ossido misto rame/zinco/alluminio con un rapporto atomico di 6/3/1 per precipitazione a pH e temperature diverse. I risultati del test di attività hanno mostrato che l'attività e la selettività del metanolo dei catalizzatori aumentavano con

l'aumento del pH delle precipitazioni e raggiungevano un massimo a pH=7. Infine dal loro lavoro hanno concluso che per ottenere un'alta attività per la sintesi di metanolo a bassa pressione, la precipitazione deve essere effettuata a pH=7, T=70°C (Li & Inui, 1996).

Haghighi et al., hanno sintetizzato il catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ che conteneva gli appropriati rapporti in peso dei sali di metallo con un rapporto atomico di Cu:Zn:Al=6:3:1. La sua ricerca si è concentrata sulla comprensione dell'influenza del potere di irraggiamento degli ultrasuoni sulle proprietà del nanocatalizzatore CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 co-precipitato con diversi precursori di rame e zinco con l'obiettivo di controllare la dimensione delle particelle precipitanti e la loro successiva aggregazione. Nei loro risultati hanno dimostrato che il catalizzatore con elevate potenze di irradiazione indicava una morfologia uniforme, particelle più piccole con una maggiore superficie a causa dell'elevato tasso di nucleazione. Secondo gli autori, ciò significa che ci sarà una maggiore interazione tra gli ossidi di metallo ottenuti nei nanocatalizzatori, il che è favorevole a causa di un effetto più sinergico tra CuO e ZnO (Haghighi, et al., 2014)

Dasireddy e Likozar hanno esplorato i diversi metodi sintetici per il catalizzatore Cu/Zn/Al: co-precipitazione, ultrasuoni, sol-gel e metodo a stato solido per l'idrogenazione di CO₂ al metanolo. Hanno osservato che il metodo di preparazione ha un'influenza significativa sulle proprietà fisico-chimiche e sulle prestazioni catalitiche, hanno anche concluso che tra le tecniche di preparazione che hanno studiato, il metodo ad ultrasuoni migliora la dispersione delle particelle di rame senza modificare l'attività intrinseca del CuO-ZnO catalizzatore (Dasireddy & Likozar, 2019).

Il background scientifico è importante, in questo caso, per definire le migliori condizioni per eseguire il processo di sperimentazione, per conoscere i sistemi per il controllo del trasferimento di massa sulla superficie dell'elettrodo come l'RDE, per sapere che esistono diversi metodi di sintesi che sono collegati a diverse prestazioni dei catalizzatori e alcune caratteristiche come la morfologia o la dimensione delle particelle che influenzano anche le prestazioni del catalizzatore.

Obiettivi del lavoro

Come descritto nelle sezioni precedenti, l'anidride carbonica è il principale gas serra che contribuisce al cambiamento climatico. Al fine di risolvere contemporaneamente il problema dell'aumento della concentrazione di questo gas e i problemi energetici causati dall'esaurimento dei combustibili fossili, la riduzione elettrochimica della CO₂ è considerata un'attraente alternativa di ricerca per la produzione di composti chimici di alto valore. Tra i possibili prodotti da ottenere, siamo particolarmente interessati alle specie con uno o più legami carbonio-carbonio, questi tipi di composti sono preferiti utilizzando il rame come catalizzatore. Sebbene alcuni altri catalizzatori possano produrre questo tipo di legame, nessuno di loro lo fa con la stessa efficienza del rame.

Questa tesi viene sviluppata nel contesto esposto, analizzando sei catalizzatori sintetizzati con diversi rapporti di Cu, Zn e Al₂O₃ e successivamente esposti a un trattamento termico per ottenere i composti ossidati. Questo tipo di catalizzatore viene tradizionalmente utilizzato nella termocatalisi per la produzione di metanolo ad alta temperatura e condizioni di pressione. Notando le buone prestazioni di questo catalizzatore nella termocatalisi, è stato scelto di eseguire l'esperimento sulla riduzione elettrochimica della CO₂ in condizioni ambientali. Inoltre, abbiamo cercato di standardizzare il processo di sintesi dei diversi catalizzatori, garantendo la riproducibilità del metodo. D'altra parte, i test elettrochimici vengono eseguiti nell'elettrodo a disco rotante (RDE) al fine di ridurre i limiti di trasferimento

di massa che possono esistere a causa della bassa solubilità della CO₂ in un mezzo acquoso. I dettagli sulla sintesi, i rapporti tra i precursori, la sintesi, la caratterizzazione, i risultati e altre informazioni saranno esposti in questo rapporto di tesi.

MATERIALI E METODI

In questo lavoro sono stati sintetizzati sei catalizzatori con il metodo della co-precipitazione. Il primo catalizzatore che intendevamo studiare era un catalizzatore ampiamente usato per la sintesi di metanolo, cioè il catalizzatore CuO/ZnO/Al₂O₃ che conteneva le seguenti concentrazioni molari di nitrati usati come precursore, Cu:Zn:Al=0.6M:0.3M:0.1M. Successivamente, abbiamo voluto valutare il contributo dell'alluminio alle prestazioni del catalizzatore, quindi abbiamo deciso di sintetizzare un secondo catalizzatore, CuO/ZnO, la cui concentrazione di precursori è Cu:Zn=0.6M:0.3M. Alla fine, abbiamo deciso di eliminare anche lo zinco a fini comparativi per ottenere il catalizzatore numero 3 che è stato sintetizzato con una concentrazione di nitrato di rame di 0.6 M. Per questi primi tre catalizzatori, la concentrazione di ciascun metallo è stata mantenuta costante. Quindi abbiamo deciso di aumentare la concentrazione del precursore Cu, al fine di studiare la sua influenza sulle prestazioni dei catalizzatori. Pertanto, il catalizzatore numero 4 è stato sintetizzato dal sale di rame metallico con una concentrazione di 1 M. D'altra parte, i catalizzatori 5 e 6 sono stati proposti come variazioni dei catalizzatori 1 e 2, rispettivamente. La tabella 2.1 elenca i suddetti catalizzatori e le loro condizioni di preparazione.

I catalizzatori sono stati preparati con una procedura analoga a quella proposta da Schüth et al. (Schüth, et al., 2008). La procedura è iniziata con la preparazione di una soluzione di nitrati di metallo idrati come precursori (nitrato di rame triidrato, nitrato di zinco esaidrato e nitrato di alluminio non idrato), questa soluzione è stata preparata con le concentrazioni specificate nella Tabella 2.1 in base al catalizzatore. Come agente precipitante, è stata utilizzata una soluzione di carbonato di sodio (1M). Il setup, come mostrato nella figura 2.1, consiste in un beaker con un volume iniziale di acqua distillata di 200 mL, immerso in un bagno di olio di silicone caldo per mantenere la temperatura a 70°C. È importante ricordare che durante il processo di precipitazione sono stati controllati il pH e la temperatura. Il pH è stato controllato utilizzando il 'MC720 pH Controller'. Questo regolatore permette di impostare un valore di pH desiderato (pH = 7 in questo caso) e che per mezzo di una pompa peristaltica invia automaticamente al beaker la quantità necessaria dell'agente precipitante per mantenere il pH al valore desiderato. La temperatura è stata costantemente monitorata con una termocoppia. La sintesi inizia con il pompaggio della soluzione di nitrato, il cui volume è di 40 ml, a una portata costante di 5 ml/min, utilizzando una pompa peristaltica

La co-precipitazione si interrompe quando sono stati aggiunti 40 ml di soluzione di nitrato metallico. Il sistema viene lasciato invecchiare per un'ora, quindi il precipitato viene filtrato e successivamente lasciato essiccare per una notte a 60°C in un forno. Infine, la calcinazione è stata eseguita con 500 mg di catalizzatore a 350°C in muffola per 3 ore con una rampa di riscaldamento di 2°C/min, come mostrato nella figura 2.2. Ogni sintesi è stata effettuata almeno 3 volte per valutare la riproducibilità del processo e del materiale preparato finale.

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

BET

L'area superficiale è una delle caratteristiche più importanti dei materiali porosi del catalizzatore perché può essere fortemente correlata alle loro prestazioni. La teoria di Brunauer–Emmett–Teller (BET) basata su isoterme di adsorbimento di azoto o argon è il modo più comune per determinare le superfici dei materiali porosi.

Un materiale che è circondato e in equilibrio con un certo gas che ha una certa temperatura, T e relativa pressione di vapore, P/P_0 , assorbe fisicamente una certa quantità di gas. La quantità di gas adsorbito dipende dalla sua pressione di vapore relativa ed è proporzionale alla superficie totale esterna ed interna del materiale. La connessione tra la pressione di vapore relativa e la quantità di gas adsorbito a temperatura costante è chiamata isoterma di adsorbimento (Fagerlund, 1973).

Brunauer, Emmett e Teller hanno basato la loro teoria sui seguenti presupposti principali: (1) La superficie del catalizzatore è omogenea, cioè consiste in un gran numero di siti di adsorbimento discreti equivalenti. (2) Ad una certa pressione di vapore le molecole iniziano a formare multistrati perché vengono assorbite da altre molecole. (3) Il calore dell'adsorbimento e la costante di condensazione in tutti gli strati sopra il primo sono uguali e uguali a quelli del liquido del bulk. (4) Una molecola coperta da un'altra molecola non può evaporare. (5) Non ci sono interazioni orizzontali tra molecole in siti diversi.

L'area superficiale del solido viene valutata in base alla capacità misurata del monostrato e alla conoscenza dell'area della sezione trasversale della molecola utilizzata come sonda. Nel caso dell'azoto, l'area della sezione trasversale è presa come $16.2 \text{ \AA}^2/\text{molecola}$ (Fagerlund, 1973). Dal punto di vista pratico, generalmente in questo tipo di test l'azoto viene utilizzato in condizioni liquide, cioè a una temperatura di 77 K. Infatti, viene utilizzato un bagno di azoto liquido che mantiene il campione a 77 K. Il motivo per cui questo gas viene solitamente utilizzato è perché è economico. Tuttavia, per misurazioni molto precise come materiali microporosi, è possibile utilizzare altre molecole più piccole come argon o elio, ma ciò aumenta il costo del test.

Prima di iniziare il test, è necessario eseguire un pretrattamento dei campioni da analizzare. Innanzitutto, il campione deve essere degassato per pulire la superficie delle molecole assorbite che possono avere contaminanti, umidità, impurità, ecc. Questo processo richiede circa due ore e consiste in un trattamento termico oppure è anche possibile sottoporre il campione al vuoto con un flusso inerte, ad esempio elio. Esistono camicie riscaldanti che consentono al campione di essere sottoposto a temperature comprese tra 150 e 200°C. Dopo il pretrattamento, inizia la misurazione effettiva. L'azoto viene alimentato alle provette in cui si trova il campione. È sufficiente utilizzare una quantità compresa tra 50 e 100 mg di catalizzatore. Nel nostro caso, sono stati pesati 90 mg di campione e sono stati pretrattati a una temperatura di 200°C per 2 ore. Alla fine del pretrattamento il campione è stato nuovamente pesato e in tutti i casi il peso del campione dopo il pretrattamento era inferiore a causa della rimozione di contaminanti e/o umidità. Sono stati anche osservati cambiamenti nella colorazione del campione. Lo strumento utilizzato in questo lavoro per determinare la superficie dei campioni è la serie di micromeritici TriStar II.

XRD

Uno dei modi per classificare diversi solidi si basa sul modo in cui gli atomi sono disposti nel solido. Sulla base di questa differenza, i solidi possono essere cristallini o amorfi. Nei cristalli c'è una periodicità nella disposizione degli atomi, in modo che formino una struttura ordinata. D'altra parte, i solidi amorfi non presentano questa periodicità. Quando un raggio di raggi X

cade su un solido cristallino, viene prodotto un modello di diffrazione che contiene informazioni sulla disposizione atomica all'interno del cristallo. Un materiale amorfo non ha una matrice periodica e non produce un modello di diffrazione. Circa il 95% dei materiali solidi è cristallino e ogni sostanza cristallina fornisce un modello di diffrazione. Il modello XRD di una sostanza pura è quindi come un'impronta digitale della sostanza. I raggi X hanno una lunghezza d'onda compresa tra 0,5 e 2,5 Å (da 0,05 a 0,25 nm). Le distanze tra gli atomi nei metalli e nelle leghe variano da 2,0 a 3,0 Å (da 0,2 a 0,3 nm) (Haribhakti et al, 2018). Questa stretta coincidenza nelle scale di lunghezza rende i raggi X adatti allo studio di materiali cristallini usando i principi della diffrazione dei raggi X. Pertanto, la diffrazione di raggi X è diventata uno degli strumenti più potenti per l'analisi qualitativa e quantitativa delle fasi presenti in un solido cristallino. È ideale per la caratterizzazione e l'identificazione di fasi policristalline. La tecnica XRD è utilizzata specificamente per l'analisi di fase e non solo per l'analisi elementare. Questa analisi di fase si basa sul fenomeno della diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli della sostanza governata dalla legge di Bragg: $\lambda = 2d\sin\theta$, dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione, d è la spaziatura interplanare del cristallo diffrattore, e θ è la metà dell'angolo di Bragg (Haribhakti et al, 2018).

In un diffrattometro, il raggio di raggi X monocromatico (singola lunghezza d'onda) è focalizzato sulla superficie di un campione di polvere pressato in un supporto per campioni di vetro smerigliato e il raggio diffratto viene ricevuto da un rivelatore che misura la sua intensità. L'angolo di incidenza del raggio di raggi X cambia continuamente e si verifica uno spettro di intensità del fascio diffratto rispetto all'angolo tra l'incidente e i raggi diffratti. Ecco come si ottiene un pattern XRD per qualsiasi materiale (Haribhakti et al, 2018). Per l'identificazione del modello XRD ottenuto, viene effettuato un confronto tra le posizioni e l'intensità dei picchi di diffrazione osservati e quelli trovati in un database di materiali cristallini noti. Per eseguire le misurazioni della diffrazione dei raggi X, è stato utilizzato un diffrattometro PANalytical X'Pert Xray (figura 2.4). La sorgente di raggi X utilizzata era una radiazione monocromatica $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) e tutti i modelli XRD sono stati registrati nell'intervallo 2θ di 20–80°.

FESEM

Un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM) è una tecnica versatile e non distruttiva che rivela informazioni dettagliate sulla morfologia e sulla composizione dei materiali. È uno strumento che, come il SEM, è in grado di offrire un'ampia varietà di informazioni dalla superficie del campione, ma con una risoluzione più elevata e un intervallo di energia molto più elevato. Il FESEM utilizza come fonte di elettroni un cannone ad emissione di campo che fornisce fasci di elettroni ad alta e bassa energia altamente focalizzati, che migliora significativamente la risoluzione spaziale e consente di lavorare a potenziali molto bassi (0,02-5 kV). Ciò aiuta a ridurre al minimo l'effetto del carico su campioni non conduttivi ed evitare danni ai campioni sensibili al raggio elettronico. Un'altra caratteristica davvero notevole di FESEM è l'uso di rivelatori all'interno dell'obiettivo (nell'obiettivo). Questi rivelatori sono ottimizzati per funzionare ad alta risoluzione e con un potenziale di accelerazione molto basso, quindi sono essenziali per le massime prestazioni dell'attrezzatura. In questo lavoro, è stata utilizzata una ZEISS Auriga FESEM (Figura 2.5) per caratterizzare i catalizzatori ottenendo ingrandimenti di 100.000x a 250.000x.

ATTIVITÀ ELETTROCATALITICA

L'attività elettrocatalitica dei diversi catalizzatori è stata valutata utilizzando le tecniche di voltammetria ciclica (CV), voltammetria a scansione lineare (LSV) e cronoamperometria (CA). Queste tre tecniche saranno descritte di seguito. D'altra parte, per la caratterizzazione

elettrochimica dei catalizzatori sintetizzati è stato utilizzato l'elettrodo a disco rotante (RDE).

Voltametria ciclica (CV)

La voltametria ciclica (CV) è una tecnica elettrochimica potente e popolare comunemente impiegata per studiare i processi di riduzione e ossidazione delle specie molecolari (Dempsey, et al., 2017). Un potenziale viene applicata tra gli elettrodi di lavoro e di riferimento e scansionato a velocità fissa verso valori più alti o più bassi, secondo la reazione di interesse. La corrente che scorre tra elettrodo di lavoro e contro elettrodo viene registrata in funzione del potenziale applicato. Il potenziale viene controllato e misurato mediante un potenziostato, in questo caso un potenziostato multicanale Bio-logic VSP-300. Quando la reazione all'elettrodo è completa, il potenziale viene scansionato nella direzione opposta. (Dicks et al., 2018).

Voltametria a scansione lineare (LSV)

È la tecnica elettrochimica più semplice in cui viene misurata la corrente su un elettrodo di lavoro, mentre il potenziale tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento viene spazzato linearmente nel tempo. Il potenziale viene scansionato da un limite inferiore a un limite superiore e la corrente di risposta viene tracciata in funzione di esso. Le caratteristiche del voltammogramma a scansione lineare registrato dipendono da diversi fattori tra cui la velocità della reazione di trasferimento di elettroni, la reattività chimica delle specie elettroattive e la potenziale velocità di scansione. In sintesi, la procedura sperimentale è simile alla tecnica CV ma senza la scansione all'indietro (Wan & Ko, 2014).

Cronoamperometria (CA)

La principale differenza tra questa tecnica e le potenziali tecniche di sweep si basa sull'applicazione di un potenziale fisso anziché su una sua scansione. È una tecnica dipendente dal tempo in cui viene applicato un potenziale all'elettrodo di lavoro. La corrente dell'elettrodo, misurata in funzione del tempo, oscilla in base alla diffusione di un analita dalla soluzione di massa verso la superficie dell'elettrodo. La cronoamperometria può quindi essere utilizzata per misurare la dipendenza corrente-tempo per il processo controllato dalla diffusione che si verifica in corrispondenza di un elettrodo. Questo varia con concentrazione di analiti. La cronoamperometria viene utilizzata per studiare la cinetica di reazioni chimiche, processi di diffusione e adsorbimento (Wan & Ko, 2014).

Elettrodo a disco rotante (RDE)

Il sistema a disco rotante è semplice e fornisce informazioni in modo rapido ed economico. Per questi motivi, l'elettrodo a disco rotante (RDE) è molto popolare negli studi elettrochimici ed è stato utilizzato in questo lavoro per la caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori sintetizzati. L'RDE è un elettrodo di lavoro idrodinamico utilizzato in un sistema a tre elettrodi. Tipicamente, è costituito da un'unità rotante azionata da un motore che è attaccato ad un supporto del campione che ruota immerso nell'elettrolita (Winston, 2011). L'elettrodo è in genere una superficie liscia circondata da un materiale isolante come il Teflon, come mostrato nella Figura 2.6. L'RDE è interessante per diversi motivi. Innanzitutto, la sua idrodinamica è ben nota. In secondo luogo, la velocità verso la superficie del disco dipende solo dalla distanza dalla superficie e non dalla posizione o dall'angolo radiale. Pertanto, la superficie è uniformemente accessibile in termini di trasferimento di massa, ovvero la velocità di trasferimento di massa è costante fintanto che la concentrazione di massa non cambia nel tempo. Infine, e come accennato in precedenza, gli esperimenti con RDE sono semplici da usare (Fuller & Harb, 2018).

Preparazione dell'inchiostro

Per depositare il catalizzatore nell'RDE è necessario preparare un inchiostro del catalizzatore. Sono stati usati quattro componenti per prepararlo. Il primo di questi è la polvere che corrisponde al catalizzatore. Il secondo componente è una soluzione di Nafion (5% in peso in alcoli e acqua alifatici inferiori, con 15-20% di acqua) che funge da legante per facilitare una buona adesione all'elettrodo. Il terzo componente è l'isopropanolo che funziona come un veicolo e infine viene aggiunta una percentuale di Vulcan XC 72R Carbon (VC) al fine di migliorare la conduttività del catalizzatore (9.5% in peso di catalizzatore). Questo valore di VC è stato definito sperimentalmente, cioè sono stati eseguiti test con percentuali diverse ed è stata scelta la percentuale con cui è stata ottenuta la migliore dispersione.

Il modello di calcolo utilizzato per la preparazione dell'inchiostro verrà mostrato nella sezione 2.3.4.1 della tesi. In questo modello di calcolo vengono utilizzate diverse variabili basate su lavori precedenti: valori quali fattori di correzione, quantità teoriche, proporzioni tra i componenti per la preparazione dell'inchiostro, ecc. La tesi su cui basiamo alcuni dei valori è "'Catalytic vs Electrocatalytic reduction of CO₂ to valuable product ', presentato a settembre 2018 da Fabrizio Mannara e come tutor Simelys Hernández. La tesi è stata svolta nel Solar Fuels Laboratory del Politecnico di Torino.

Preparazione dell'elettrodo

Per la preparazione dell'elettrodo è stato implementato un carico del catalizzatore di 0.6 mg/cm², basato sul lavoro di Jiao et al. in cui è stato osservato un C₂+ FE ottimale con un carico del catalizzatore di 0.6 mg/m² (Jiao, et al., 2018).

Il calcolo utilizzato per definire il volume necessario per ottenere il carico del catalizzatore desiderato verrà mostrato come esempio nella sezione 2.3.4.2 della tesi.

Test elettrochimico

I test sono stati eseguiti a temperatura ambiente in una cella elettrochimica a tre elettrodi. Come elettrolita vengono utilizzati 70 mL di bicarbonato di potassio (0.1 M). Il pH dell'elettrolita sotto saturazione di N₂ è stato 8.32 e sotto saturazione di CO₂ per 30 minuti è stato 6.78. Il potenziostato multicanale VSP-300 è stato utilizzato per eseguire i test elettrochimici. Il contro-elettrodo è stato un filo di platino e l'elettrodo di riferimento un elettrodo di cloruro d'argento (Ag/AgCl). L'elettrodo a disco rotante (RRDE-3A) contiene un elettrodo a disco di carbonio vetroso su cui è stato depositato il catalizzatore da analizzare. Uno schema del sistema utilizzato è mostrato nella figura 2.8.

Diverse tecniche sono state utilizzate per la caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori, quali voltammetria ciclica (CV) e voltammetria lineare a scansione (LSV) in N₂ e in CO₂ (dopo saturazione della soluzione con questi gas) con una velocità di rotazione del RDE pari a 2300 rpm.

Sono stati eseguiti quattro test per ciascun catalizzatore. Tre di questi test consistono nell'effettuare una riduzione elettrochimica con CO₂ a tre diversi potenziali (-1,5, -1,75 e -2 V vs. Ag/AgCl) precedentemente effettuando una pre-riduzione. Il quarto test consiste nell'eseguire la riduzione elettrochimica con CO₂ applicando un potenziale di -2 V ma senza eseguire la pre-riduzione.

Durante la cronoamperometria, il gas fluisce fuori dalla cella verso un gascromatografo (Inficon, Micro GC Fusion Gas Analyzer) che misura le concentrazioni dei gas in uscita. La soluzione elettrolitica è stata analizzata con un cromatografo liquido (Shimadzu HPLC, Prominence model with detector RID-10A, SPD-M20A, ELSD-LT II and RF-20A) e con un cromatografo a gas Perkin Elmer (modello Clarus 580) dotato di una colonna Stabilwax-DA) per verificare la presenza di prodotti liquidi.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati della caratterizzazione dei catalizzatori con i metodi spiegati sopra saranno mostrati di seguito (BET, XRD, FESEM). Inoltre, verranno mostrati i risultati dell'attività elettrocatalitica, le efficienze faradiche e la produttività verso i diversi prodotti.

RISULTATI DI CARATTERIZZAZIONI

BET

Usando la tecnica BET, sono state misurate le aree superficiali dei diversi catalizzatori, questi risultati sono mostrati nella tabella 3.1. Come menzionato nelle sezioni precedenti, la sintesi è stata effettuata almeno 3 volte per valutare la riproducibilità del processo e del materiale finale. Solo due catalizzatori sono stati sintetizzati senza repliche: CuZ-06-03 e Cu-06 che sono stati sintetizzati quando è stata confermata la riproducibilità della sintesi. La tabella 3.1 mostra la superficie media dei catalizzatori e la deviazione standard rispetto alle repliche. Si osserva che la deviazione standard è piccola per tutti i casi, ovvero è stata raggiunta la riproducibilità della sintesi.

Nei catalizzatori 1, 2 e 3 in cui i precursori di alluminio e zinco sono stati rimossi progressivamente per studiare il comportamento del catalizzatore, è stata osservata una diminuzione della superficie. Ciò dimostra che questi due elementi (Zn, Al) hanno un'influenza sulle caratteristiche (porosità e dispersione di Cu) del catalizzatore. Ci aspettavamo questi cambiamenti perché è noto che le variazioni nel processo di preparazione possono indurre cambiamenti nella struttura della superficie e produrre risultati di reazione diversi. Notiamo nei primi tre catalizzatori che quando è stata aggiunta l'allumina, la superficie aumenta considerevolmente. Questo perché l'allumina funge da promotore strutturale nel catalizzatore ed è ampiamente usata come supporto per indurre una maggiore dispersione di particelle di rame (Koo-amornpattana & Gesmanee, 2017). Per quanto riguarda l'ossido di zinco, contribuisce anche lui aumentando la dispersione del sito attivo, che in questo caso è rame e serve anche a prevenire la disattivazione del rame mediante sinterizzazione (Kongkachuichay, et al., 2019). Un'altra caratteristica notevole dello ZnO è che è considerato importante nel processo di idrogenazione della CO₂, fornendo siti attivi per lo spillover dell'idrogeno. Cioè, lo ZnO funziona come un serbatoio per l'idrogeno, facilitando l'idrogenazione su superfici adiacenti di Cu. Ciò implica che le interazioni di Cu e ZnO possono migliorare l'idrogenazione diretta della CO₂ in metanolo e altri prodotti (Likozaar & Dasireddy, 2019).

Come è noto, la dimensione delle particelle può essere influenzata modificando la concentrazione dei precursori. In questo caso, confrontando i catalizzatori 3 e 4 che sono stati sintetizzati con lo stesso precursore ma con diverse concentrazioni di nitrato di rame, notiamo che c'è una piccola differenza nelle aree superficiali ottenute. Sappiamo che la concentrazione del precursore del rame per il catalizzatore 3 era inferiore a quella del catalizzatore 4, ciò ha comportato un catalizzatore 3 con dimensioni delle particelle più piccole. In generale, più piccole sono le particelle, maggiore è l'area superficiale. Tuttavia, i valori delle aree non sono significativamente diversi, quindi intuivamo che la differenza nella dimensione delle particelle non è molto grande sebbene esista. Questo stesso ragionamento può essere applicato ai catalizzatori 2 e 6. In questi si osserva di nuovo come le concentrazioni influenzano l'area superficiale del catalizzatore ottenuto. Per quanto riguarda il catalizzatore 5, le aggiunte di alluminio e zinco hanno aumentato l'area superficiale rispetto ai catalizzatori 3 e 4, il cui unico precursore era il rame, tuttavia l'area superficiale ottenuta è molto più piccola di quella ottenuta con il catalizzatore 1, con una concentrazione simile. Questo ci porta a concludere che ci sono concentrazioni ottimali per i promotori strutturali.

XRD

L'analisi degli spettri XRD è stata valutata con il software X'Pert High Score di PANalytical. I sei catalizzatori sono stati raggruppati in sottogruppi strategici per la loro analisi. Il primo di questi gruppi è costituito dai catalizzatori CuZA-06-03-01, CuZ-06-03 e Cu-06, come mostrato nella Figura 3.1. I pattern XRD rivelano picchi definiti che possono essere assegnati ai cristalliti di CuO per tutti e tre i catalizzatori. I picchi di diffrazione a $2\theta = 32.4^\circ, 35.4^\circ, 38.8^\circ, 48.5^\circ, 53.1^\circ, 58.3^\circ, 61.5^\circ, 66.2^\circ$ e 68.9° sono indicati come picchi di CuO (Bao-Lin et al., 2013). Inoltre, per CuZ-06-03-01 e CuZ-06-03 si possono vedere i picchi caratteristici di diffrazione per ZnO. I picchi di diffrazione a $2\theta = 31.84^\circ, 34.52^\circ, 36.33^\circ, 47.63^\circ, 56.71^\circ, 62.96^\circ, 68.13^\circ$ e 69.18° sono indicati come riflessi di ZnO (Talam et al., 2012). Va notato che il catalizzatore Cu-06 ha picchi più stretti rispetto agli altri due catalizzatori, ciò significa che il CuO è presente in questo catalizzatore come una fase cristallina ben definita, probabilmente con cristalliti di dimensione superiore rispetto a tale altri due materiali. Picchi di diffrazione dovuti ad Al_2O_3 non sono stati osservati nei catalizzatori contenenti alluminio come precursore. Ciò può essere dovuto al fatto che Al_2O_3 può essere in uno stato amorfo. Potrebbe essere anche dovuto alla bassa temperatura di calcinazione, poiché la formazione di specie cristalline come Al_2O_3 è improbabile a $350^\circ C$ (Haghighi, et al., 2014).

In nessun catalizzatore sono state osservate fasi di idrossicarbonato. Queste fasi hanno origine come residui del materiale precursore precipitato che non si decompone completamente durante la calcinazione. Potrebbero essere interessanti perché esiste una correlazione tra la presenza di residui di idrossicarbonato dopo calcinazione e l'attività di sintesi di metanolo elevata di questo tipo di catalizzatore nell'idrogenazione termocatalitica di CO_2 (Schüth, et al., 2008).

Nella Figura 3.2, vengono confrontati i catalizzatori CuZA-06-03-01, CuZA-0625-0325-055 e CuZ-065-035. In questo caso, gli XRD rivelano picchi di diffrazione definiti che possono essere assegnati ai cristalliti CuO e ZnO. In questo gruppo, abbiamo osservato che i picchi di diffrazione erano più ampi rispetto ai campioni mostrati nella Figura 3.1, indicando meno fasi cristalline e probabilmente dimensioni di cristallite più piccole, specialmente per il catalizzatore CuZA-0625-0325-005. Infine, la Figura 3.3 mostra il confronto tra Cu-06 e Cu-1. Come si vede nella figura, i pattern XRD rivelano picchi di diffrazione ben definiti e stretti che possono essere assegnati alla fase cristallina CuO. Per le repliche, sono stati eseguiti anche test XRD ottenendo gli stessi picchi di diffrazione caratteristici per ciascun catalizzatore. Ciò dimostra ancora una volta la riproducibilità raggiunta nel processo di sintesi.

FESEM

Le immagini FESEM sono state anche divise in sottogruppi da studiare. Il primo gruppo è composto da CuZA-06-03-01, CuZ-06-03 e Cu-06, come mostrato nella Figura 3.4. Sono mostrate due magnitudini per ciascun catalizzatore. Osserviamo che il catalizzatore CuZA-06-03-01 ha una morfologia molto diversa da quella dei catalizzatori in cui l'alluminio non è stato usato come precursore. Le particelle sono strutture piramidali e il catalizzatore è composto da una morfologia unica. Nel caso dei catalizzatori CuZ-06-03 e Cu-06, è stata osservata una morfologia simile. Ci sono particelle sferiche composte da strutture rettangolari sulla superficie che si restringono verso un punto di nucleazione comune. C'è una differenza tra la morfologia di CuZ-06-03 e Cu-06. Il catalizzatore CuZ-06-03 è rivestito con piccole particelle sferiche che supponiamo corrispondano a ZnO. Questo rivestimento che differenzia entrambi i catalizzatori è probabilmente responsabile della differenza nelle aree superficiali che fanno sì che il catalizzatore CuZ-06-03 abbia una superficie maggiore rispetto al Cu-06.

I catalizzatori CuZA-06-03-01, CuZA-0625-0325-005 e CuZ-065-035 sono confrontati nella Figura 3.5. In questo caso il catalizzatore CuZA-0625-0325-005 ha strutture piramidali come nel caso dei catalizzatori CuZA-06-03-01, in cui l'alluminio è stato usato come un precursore, ma tali piramidi sembrano avere una porosità più elevata. Sembra che la formazione di Al_2O_3 induca la separazione delle piramidi durante la loro crescita, evitando il loro agglomerato come nel caso dei catalizzatori senza Al. Il CuZ-065-035 ha una morfologia molto simile al catalizzatore CuZ-06-03, con particelle piccole e sferiche (probabilmente di ZnO) rivestite sulla superficie di grandi particelle sferiche composte da forme rettangolari che crescono da un comune punto di nucleazione.

I catalizzatori Cu-06 e Cu-1 sono confrontati nella Figura 3.6. La morfologia è regolare e ripetibile. Si osserva che le particelle sono porose, che crescono da un punto comune e che si formano blocchi sferici. Questi blocchi sferici che si formano per catalizzatori sintetizzati dal precursore del rame possono essere evidenziati più chiaramente nella Figura 3.7.

Anche la morfologia delle repliche è stata studiata attraverso FESEM. La stessa morfologia è stata ottenuta per ogni replica, garantendo ancora una volta la riproducibilità della sintesi.

Risultati dell'attività elettrocatalitica

Le Figure 3.8 e 3.9 mostrano i risultati della voltammetria ciclica dei diversi catalizzatori. La curva rossa rappresenta la voltammetria ciclica eseguita con N_2 e la linea blu con CO_2 . Nelle figure osserviamo un aumento dell'attività in presenza di CO_2 rispetto a N_2 , che può essere associato alla riduzione di CO_2 da parte dei catalizzatori. I voltammogrammi mostrano che il processo di riduzione per CuZA-06-03-01, CuZA0625-0325-005, CuZ-06-03 e CuZ-035-035 inizia intorno a $-0,2$ V vs. RHE. Tuttavia, a potenziali più negativi di $-0,8$ V, la risposta di riduzione può essere attribuita principalmente alla riduzione di CO_2 per i catalizzatori appena menzionati. Per quanto riguarda i catalizzatori Cu-06 e Cu-1, dalla figura sembra che la CO_2 non sia stata convertita perché il comportamento con CO_2 si sovrappone al comportamento ottenuto quando il test è stato eseguito con un inerte. È possibile che alte correnti in presenza di N_2 siano dovute alla riduzione del materiale. Tuttavia, in seguito (con l'analisi del prodotto) viene verificato che in effetti si è verificata una conversione di CO_2 per questi catalizzatori.

Le figure 3.10, 3.11 e 3.12 mostrano le cronoamperometrie eseguite per la riduzione dell'anidride carbonica. I risultati sono raggruppati nello stesso modo in cui sono stati raggruppati in precedenza. Le prime cronoamperometrie confrontano le densità di corrente ottenute per lo stesso catalizzatore applicando tre diversi potenziali ($-1,5$ V, $-1,75$ V, -2 V) dopo aver eseguito il processo di pre-riduzione. Il secondo gruppo di cronoamperometrie confronta le densità di corrente ottenute con lo stesso potenziale (-2 V) con e senza il processo di pre-riduzione per studiare la loro influenza sulle prestazioni del catalizzatore. Come osservato nell'XRD, la fase cristallina del rame ottenuta con la sintesi e la successiva calcinazione è CuO . Tuttavia, in altri studi la formazione di idrocarburi e metanolo è stata rilevata come il prodotto principale negli elettrodi a base di Cu_2O . Si sono anche osservate riduzioni dell'overpotenziale per la riduzione di CO_2 e una maggiore stabilità negli elettrodi basati su $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ (Lázaro, et al., 2017). Inoltre, è stato scoperto che l'ossido di rame (I) era più attivo dell'ossido di rame (II) quando combinato con Zn (Brett, et al., 2018). Questi sono i motivi per cui viene eseguito un processo di pre-riduzione, con l'obiettivo di ottenere una miscela di stati di ossidazione del rame e valutare la loro influenza sulle prestazioni dei catalizzatori. È importante ricordare che è possibile ottenere diversi stati di ossidazione del rame da diversi metodi di sintesi, ma con la procedura di sintesi effettuata in questa tesi è stata ottenuta solo la fase cristallina CuO , si è deciso di eseguire la pre-riduzione.

Analizzando i risultati ottenuti, nelle Figure 3.10, 3.11 e 3.12 le cronoamperometrie, in cui le densità di corrente vengono confrontate a diversi potenziali applicati, riflettono un comportamento previsto. In tutti i casi è stato osservato come la densità di corrente ottenuta sia direttamente proporzionale al potenziale applicato. Per quanto riguarda la seconda cronoamperometria, è stato osservato un risultato interessante in tutti i catalizzatori che sono stati sintetizzati con precursori Zn e/o Al. La densità di corrente del test di pre-riduzione era inferiore alla densità di corrente senza il test di pre-riduzione. Al contrario, i catalizzatori Cu-06 e Cu-1 hanno mostrato una maggiore densità di corrente quando sono stati sottoposti al processo di pre-riduzione. Questo può essere spiegato perché le fasi ZnO e Al₂O₃ hanno un ruolo importante nella stabilizzazione delle specie Cu (II). Cioè, Al₂O₃ e ZnO influenzano la dispersione di specie di rame ridotte. Tuttavia, il processo di riduzione è molto più lento per i campioni contenenti allumina rispetto al campione binario CuO/ZnO (Moretti, et al., 2006). Nei catalizzatori che non hanno impedito il processo di pre-riduzione (Cu-1 e Cu-06), è stato osservato che questo processo ha effettivamente generato densità di corrente più elevate, come mostrato nella Figura 3.10. Sfortunatamente, nel tempo di questo lavoro di tesi, non sono stati utilizzati metodi per conoscere lo stato di ossidazione finale dei catalizzatori che sono stati utilizzati per l'elettroreduzione di CO₂ dopo il processo di pre-riduzione. Sarebbe interessante definire questa funzione in un lavoro futuro.

La Figura 3.13 mostra l'LSV per i catalizzatori, confrontando i risultati del test per ciascuno con e senza pre-riduzione allo stesso potenziale (-2 V). Ancora una volta, si osservano densità di corrente più elevate con il test di pre-riduzione per i catalizzatori sintetizzati usando solo rame come precursore, cioè Cu-06 e Cu-1. L'attività catalitica dei catalizzatori aumenta nell'ordine Cu-06 < CuZ-06-03 < CuZA-06-03-01. Ciò indica che sebbene ZnO e Al₂O₃ fungano da stabilizzatori dello stato di ossidazione del rame (II) (ostacolando così la pre-riduzione), svolgono un ruolo importante nella dispersione della fase attiva del catalizzatore, ma in realtà consentono di ottenere una maggiore area superficiale, migliorando così l'attività catalitica. In effetti, i catalizzatori che sono stati sintetizzati da Cu/Zn/Al, ovvero CuZA-06-03-01 e CuZA-0625-0325-005, hanno mostrato un'attività catalitica significativamente più elevata (maggiore densità di corrente negativa). Tuttavia, l'attività catalitica tra questi ultimi due catalizzatori era molto simile, essendo leggermente superiore per CuZA-0625-0325-005. Probabilmente può essere perché quest'ultimo catalizzatore è stato sintetizzato con una quantità maggiore della fase attiva (cioè Cu). Lo stesso si osserva quando si confrontano i catalizzatori CuZ-06-03 e CuZ-065-035, nonché quelli Cu-06 e Cu-1. In entrambi i casi, il catalizzatore che è stato sintetizzato con una concentrazione più elevata della fase attiva Cu ha mostrato una maggiore attività catalitica. Per i catalizzatori CuZA-0625-0325-005 e CuZ-065-035, sono state ottenute densità di corrente rispettivamente di 104 e 108 mA/cm². Questo comportamento catalitico è importante perché ci avvicina a densità di corrente più pratiche (> 200 mA / cm²) (Jiao, et al., 2018).

In ogni caso, è importante verificare quali sono i prodotti che vengono prodotti perché, ad esempio, la densità di corrente non ci fornisce informazioni sulla formazione di idrogeno rispetto alla riduzione di CO₂. Questo sarà studiato in seguito con calcoli di efficienze Faradiche e produttività

Per quanto l'efficienza faradaica, va notato che un efficace catalizzatore per la riduzione di CO₂ dovrebbe essere in grado di sopprimere la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) in modo che tutto l'idrogeno adsorbito sarà consumato solo dalla riduzione di CO₂ e dalla successiva idrogenazione a specie ridotte.

I risultati per i gruppi di catalizzatori sono confrontati nella Figura 3.14. Sono mostrate due figure, una in cui è inclusa la formazione di idrogeno e un'altra in cui è mostrata l'efficienza

faradaica relativa, cioè senza tener conto della formazione di idrogeno. Osserviamo che l'efficienza faradaica globale per la produzione di H₂ diminuisce nel seguente ordine: CuZA-06-03-01 > CuZ-06-03 > Cu-06.

D'altra parte, si osserva che la produzione di idrogeno varia con il potenziale applicato. In tutti i catalizzatori, è stato prodotto più idrogeno al potenziale più basso (-1,5 V). Questo comportamento è stato studiato da Serov et al. che sostengono che la generazione di H₂ prevale su potenziali meno negativi e potenziali più negativi producono un range di prodotti (Serov, et al., 2017). Nel loro articolo spiegano che sebbene l'idrogeno atomico assorbito sia una specie che partecipa alla riduzione di CO₂, si presume che la reazione di evoluzione dell'idrogeno si verifichi a una velocità maggiore e con potenziali meno negativi. Ciò implica che l'occupazione competitiva di siti attivi per la CO₂ assorbita è lenta e limita la disponibilità di intermedi. I potenziali a cui l'adsorbimento di H₂ e CO sono possibili per la reazione di elettroreduzione del diossido di carbonio sono quasi identici, ma chiaramente la riduzione di CO adsorbito ha una barriera energetica maggiore e, quindi, spiega la formazione preferenziale di H₂ a potenziali meno negativi (Serov, et al., 2017). Questo spiega anche perché la CO ha la seconda efficienza faradaica più alta in tutti i catalizzatori. D'altra parte, la formazione di formiato, idrogeno e monossido di carbonio in una reazione a due elettroni e due protoni, è più facile rispetto alla formazione di metanolo dalla CO₂ in una reazione a sei elettroni e sei protoni. Lo stesso vale ad altri composti come etanolo, acetone e 2-propanolo che comportano reazioni di 12, 16 e 18 elettroni, rispettivamente.

In generale si osserva che l'efficienza faradaica per i gas è molto più elevata rispetto ai prodotti liquidi che erano il nostro principale interesse. La soppressione della formazione di idrogeno è molto importante perché l'energia applicata viene utilizzata nell'evoluzione dell'idrogeno anziché essere utilizzata per la riduzione di CO₂. Tuttavia, la produzione di miscele di CO e H₂ può anche essere sfruttata come combustibile o come materie prime per la produzione di altri prodotti chimici come il metanolo mediante il processo di sintesi di Fisher-Trops. In questa tesi abbiamo osservato che a seconda della natura del catalizzatore e delle condizioni di riduzione (per quanto riguarda le prestazioni del catalizzatore a cui è stata effettuata una precedente riduzione, è stato osservato che in generale è stato prodotto meno idrogeno.), È possibile ottenere una gamma di prodotti per l'elettroreduzione di CO₂.

D'altra parte, poiché esistono diversi percorsi di reazione energeticamente possibili, la variazione dei potenziali può essere uno strumento utile per favorire un prodotto specifico. Ad esempio, per i catalizzatori CuZ-06-03 e Cu-06, è stato prodotto metanolo applicando un potenziale di -1,5 V, poiché tale potenziale variava, questo composto cessava di essere prodotto. I risultati ottenuti sono interessanti e possono essere utilizzati come punto di partenza per definire condizioni quali concentrazioni di precursori, promotori strutturali, potenziali di lavoro e pretrattamenti del catalizzatore.

La Figura 3.15 mostra la produttività dei composti prodotti in maggiore quantità: idrogeno, monossido di carbonio, formiato ed etanolo. Le produttività sono divise per potenziale ed espresse in unità di mmol all'ora per grammo di catalizzatore. Da questo risultato, possiamo verificare che sono state raggiunte le massime produttività per i prodotti gassosi, come l'idrogeno e il monossido di carbonio. Notiamo anche che la quantità di moli prodotte da idrogeno con potenziale meno negativo (-1,5 V) non era maggiore rispetto agli altri potenziali. Questo perché il calcolo dell'efficienza faradaica tiene conto della densità di corrente, che si trova come denominatore, e per potenziali inferiori era inferiore. D'altra parte, notiamo che a potenziali più elevati la produzione di CO aumenta mentre H₂ non presenta questo comportamento. Cioè, il rapporto CO/H₂ aumenta con l'aumentare del potenziale

applicato per la riduzione di CO₂ e questo comportamento viene intensificato quando si esegue il processo di pre-riduzione.

Notiamo anche che il catalizzatore CuZA-06-03-01 è quello che produce più moli di idrogeno. Il catalizzatore CuZA-0625-0325-005 ha produttività molto diverse anche se è stato anche sintetizzato da Cu/Zn/Al. Ciò indica che non è importante solo la selezione dei precursori per la sintesi, ma sicuramente esiste una proporzione ottimale degli elementi.

CONCLUSIONI

Sei catalizzatori sono stati sintetizzati usando il metodo della co-precipitazione per studiare le loro prestazioni nell'elettroreduzione di CO₂ verso prodotti con elevato valore aggiunto. I catalizzatori sono stati sintetizzati usando proporzioni diverse di Cu/Zn/Al, Cu/Zn e Cu. È stato evidenziato che la dimensione delle particelle può essere influenzata modificando la concentrazione dei precursori e ciò influisce direttamente sull'area superficiale del catalizzatore. Dalle aree superficiali ottenute, confermiamo che Al₂O₃ e ZnO servono a disperdere la fase attiva del catalizzatore (CuO) perché i catalizzatori che non contenevano questi promotori avevano aree superficiali significativamente inferiori. A seconda della natura del catalizzatore e delle condizioni di riduzione, è possibile ottenere una gamma di prodotti per l'elettroreduzione di CO₂. Questa gamma di prodotti dalla riduzione di CO₂ comprende monossido di carbonio, metano, formato, acetone, metanolo, etanolo, 2-propanolo, etanale, propanale e altri composti che sono prodotti, insieme all'idrogeno proveniente dalla riduzione dell'acqua. Per quanto riguarda le condizioni di riduzione, troviamo che Al₂O₃ e ZnO possono intervenire come stabilizzatori di una fase cristallina di rame, rame (II) in questo caso. Per lavori futuri si consiglia di utilizzare un metodo per determinare le fasi cristalline ottenute dopo aver eseguito il trattamento di pre-riduzione. Pur non avendo queste informazioni, abbiamo osservato che i test sottoposti alla pre-riduzione avevano un'efficienza Faradaica verso l'idrogeno inferiore rispetto ai test che non erano stati sottoposti a questo pretrattamento. Verifichiamo che la variazione del potenziale applicato possono indurre cambiamenti evidenti nella selettività della reazione. Notiamo ad esempio che a potenziali meno negativi, si ottengono maggiori efficienze Faradiche verso H₂ e per potenziali più negativi viene prodotta una gamma più ampia di prodotti riducendo la formazione di idrogeno.

L'attività catalitica dei catalizzatori è stata valutata mediante test elettrochimici. I catalizzatori in generale hanno mostrato una buona attività con densità di corrente comprese tra 50 e 110 mA/cm² durante le LSV. Inoltre, l'elettrodo a disco rotante (RDE) è stato un buon strumento per eseguire studi elettrochimici e per ridurre i limiti di trasferimento di massa che possono esistere a causa della bassa solubilità della CO₂ in un mezzo acquoso. Come è noto, i prodotti ottenuti dall'elettroreduzione di CO₂ dipendono da molti fattori quali catalizzatore, elettrolita, potenziale dell'elettrodo e pH/mezzo utilizzati. Per i lavori futuri sarebbe interessante valutare i catalizzatori in un mezzo non acquoso con l'intenzione di ridurre la formazione di idrogeno, poiché la formazione di idrogeno si presenta come una reazione competitiva durante la riduzione di CO₂ negli elettroliti acquosi.

Infine, i catalizzatori sono stati più selettivi per i prodotti gassosi, con efficienze Faradiche per i gas fino all'80% per alcuni catalizzatori. Sebbene questo non era l'obiettivo iniziale di questo lavoro, è un risultato importante per quanto riguarda la produzione di syngas, che, come i prodotti liquidi di nostro interesse, può anche essere usato come combustibile. In base a questi risultati, riteniamo che sarebbe interessante valutare le prestazioni dei catalizzatori con un altro tipo di configurazione di cella, come la cella di elettrodo a diffusione di gas (GDE), in

modo che le efficienze Faradiche dei prodotti liquidi siano favorite dalle condizioni operative di questa configurazione. In sintesi, sono necessari ulteriori progressi per migliorare i parametri chiave per l'elettrolisi della CO₂ in idrocarburi al fine di avvicinarsi alle applicazioni reali.

1. Introduction

1.1 CO₂

Carbon dioxide, also called carbonic anhydride, is a colorless gas. This chemical compound is composed of a carbon atom bonded with double covalent bonds to two oxygen atoms (O=C=O), its molecule has linear and symmetric geometry as shown schematically in Figure 1.1.

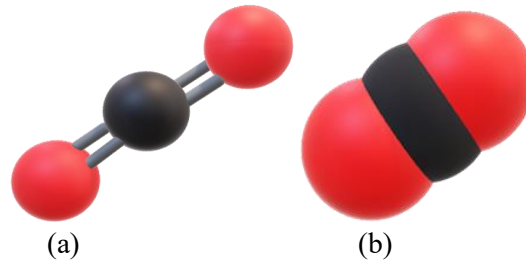


Figure 1.1: (a) Ball-and-stick model of carbon dioxide (b) Space-filling model of carbon dioxide

Carbon dioxide is an important trace gas in the Earth's atmosphere, it plays a vital role in the Earth's environment as a necessary ingredient in the life cycle of plants and animals. CO₂ is present in numerous organic compounds, in the air we breathe, in oil and natural gas deposits, in volcanoes, even in the sea. Although it is a normal, if minor, constituent of air, high concentrations of CO₂ can be dangerous (Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005). In fact, the most common way to find it is in the gas phase but also under certain conditions it can be in the solid or liquid phase. Some physicochemical properties and conditions of carbon dioxide are reported in Table 1.1.

Table 1.1: Physicochemical properties of CO₂. Table taken from (Wu & Dong Zhou, 2016)

Property	Value and unit
Molecular weight	44.01 g/mol
Sublimation point at 1 atm (101.3 kPa)	-78.5 °C
Triple point at 5.1 atm (518 kPa)	-56.5 °C
Triple point pressure	5.185 bar
Critical temperature (T_c)	31.04 °C
Critical pressure (P_c)	7383 kPa
Critical density (ρ_c)	0.468 g/L
Gas density at 0 °C and 1 atm	1.976 g/L
Liquid density at 0 °C and 1 atm	928 g/L
Solid density	1560 g/L
Specific volume at 1 atm and 21 °C	0.546 m ³ /kg
Latent heat of vaporization at the triple point (-78.5 °C)	353.4 J/g
Latent heat of vaporization at 0 °C	231.3 J/g
Viscosity at 25 °C and 1 atm CO ₂	0.015 cP
Solubility in water at 0 °C and 1 atm	0.3346 g/100g-H ₂ O
Solubility in water at 25 °C and 1 atm	0.1449 g/100g-H ₂ O
Heat of formation at 25 °C	-393.5 kJ/mol
Entropy of formation at 25 °C	213.6 kJ/mol
Gibbs free energy of formation at 25 °C	-394.3 kJ/mol
Heat capacity under constant pressure at 25 °C	37.1 J/ (mol K)
Heat capacity under constant volume at 25 °C	28.1 J/ (mol K)
Thermal conductivity	14.65 mW/ (m K)

Although carbon dioxide is part of the carbon cycle that allows life to be sustainable on the planet and is naturally present in the atmosphere, this gas and others such as methane, nitrogen oxide and ozone, are greenhouse gases. The increase in the levels of these gases (product of human industrial activity) contributes to the formation of a gaseous layer in the atmosphere that hinders heat radiation thus increasing the earth's temperature. All these processes and consequences are known as climate change.

1.2 Climate Change

The relationship between CO₂ levels and climate change has attracted the attention of politicians, scientists and the community in general thanks to the phenomenon known as the greenhouse effect. The greenhouse effect is actually a natural process in which a layer of gases that surrounds the atmosphere absorbs part of the solar radiation that passes through the atmosphere to heat the Earth's surface and which in turn is emitted as infrared. If the greenhouse effect did not exist, the earth's temperature would be approximately -21 °C (Anderson, et al., 2016). Figure 1.2 schematically shows the natural process of the greenhouse effect.

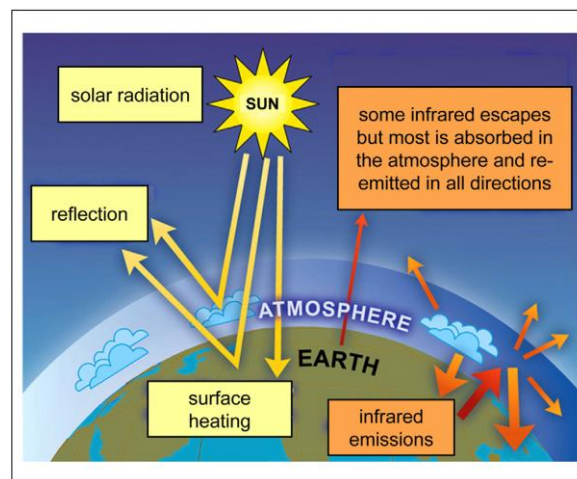


Figure1.2: Natural process of the greenhouse effect. Figure taken from (Anderson, et al., 2016).

As a result of the alteration we have created in the natural process by increasing our greenhouse gas emissions, our climate is changing. In different parts of the world there are extreme phenomena such as floods and droughts, heat waves, sea level rise, glacial ablation, ocean acidification, extinction of species, among others.

The climate change has been explained in this section in a very simplified way, but the climate system is considerably more complex. As shown in Figure 1.3, there are many variables to consider that include changes in the circulation of the atmosphere and the ocean that redistribute heat in the earth, melting of snow and ice, the sequestration of CO₂ by plants, changes in the amount and type of clouds, among others (Anderson, et al., 2016). Because the Earth's climate system is extremely complex, there are considerable uncertainties in predicting future risks. For example, due to the thermal inertia that exists in deep oceans, warming caused by heat trapped by gases will be slow to reverse. This means that even if greenhouse gas emissions stopped at this moment, it could take centuries to reach an equilibrium temperature. (Anderson, et al., 2016).

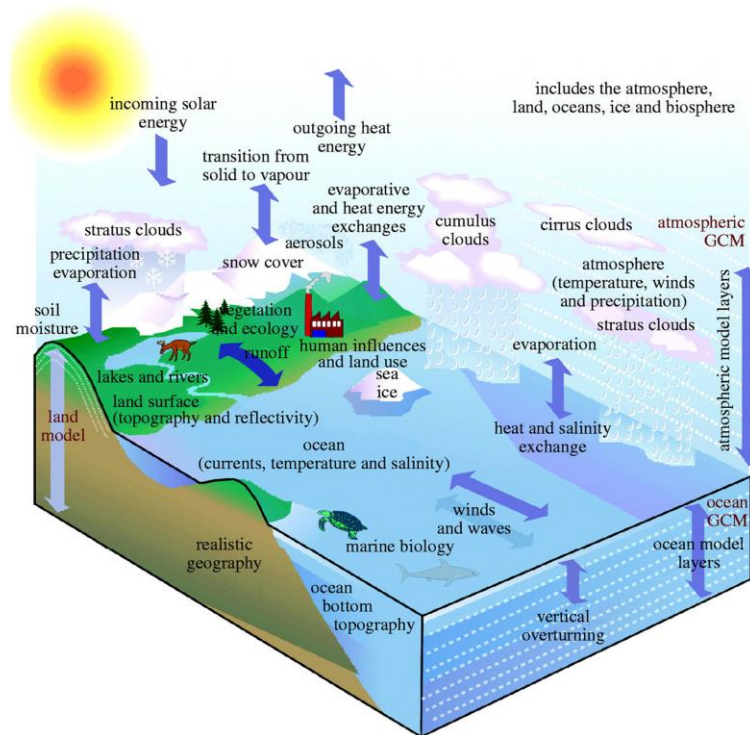


Figure1.3: Complexity of the climate system. Figure taken from (Anderson, et al., 2016)

Although it is difficult to appreciate the total extent of the damage created, atmospheric concentrations of CO₂ have been measured directly with high precision since 1957, these measurements show an increasing trend to the present (Prentice, et al., 2001). In the case of CO₂ -the key contributor to global climate change in the atmosphere- its atmospheric level is increasing more than ever in the history of the earth, reaching 404 ppm in July 2017 and probably will reach about 600 ppm by 2100 (Fan, et al., 2017) if the CO₂ emission continues the current trend.

The concentration of CO₂ in the atmosphere has increased from approximately 280 ppm in 1800 to a value of 367 ppm in 1999. The change began slowly and was progressively faster, in line with the increasing pace of global industrial development. The rate of increase is unprecedented although these rates are lower than emissions because as mentioned earlier, part of the CO₂ emitted is dissolved in the oceans and another part is absorbed by terrestrial ecosystems (Prentice, et al., 2001). In addition to CO₂, there are other significant greenhouse gases such as CH₄, N₂O and fluorinated gases, whose total equivalent CO₂ concentration is greater than 480 ppm. On the other hand, the burning of fossil fuels creates other environmental pollutants such as SO_x, NO_x, particulate matter (PM), volatile organic compounds and toxic heavy metals (Chu, et al., 2016). In terms of impact on radiative forcing, CH₄ is the second most important anthropogenic greenhouse gas. The energy sector is an important source of methane, but agriculture and household waste disposal contribute more to the global total. (Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005). N₂O contributes directly to climate change (currently 6% of the total impact of all greenhouse gases); the main source is agriculture but another is the industrial production of some chemicals (Prentice, et al., 2001).

Regarding CO₂ sources, several evidences confirm that the continuous increase of this gas is caused by anthropogenic CO₂ emissions, mainly from the burning of fossil fuels. Approximately, three quarters of the emissions are attributed to this activity (Prentice, et al.,

2001). Approximately 30% of greenhouse gas emissions and most CH₄ and N₂O emissions come from agriculture, land use (land systems are also an anthropogenic source of CO₂ when changes in the use of soil, particularly deforestation, lead to the loss of carbon from plants and soils) and the rest of industrial processes such as chemicals, cement, steel, and heating. Anthropogenic greenhouse gas emissions come from virtually all sectors of the economy (Chu, et al., 2016).

As evidence of the contribution of the burning of fossil fuels to the increase in atmospheric CO₂ levels, the behavior of atmospheric O₂ is observed. This has decreased at a rate comparable to CO₂ emissions (Combustion consumes O₂). In addition, the increase in CO₂ concentration has been faster in the northern hemisphere, where most of the burning of fossil fuels occurs (Prentice, et al., 2001). In 2015, the amount of emissions came mainly from China (25%), USA (16%), EU (11%) and India (6%), where manufacturing and traveling accelerated the use of fossil fuels (coal and oil) (Wu & Dong Zhou, 2016).

To summarize, currently the global concentration of CO₂ is increasing, if this trend continues, the world will not be close to the stabilization of greenhouse gas concentrations and the earth would be compromised with several centuries of rising temperatures world averages (Davis, et al., 2010) with consequences such as changes in weather patterns, sea level rise, biodiversity, food production, human displacement, etc (Marken & Fermin, 2018).

The Paris agreement mentions that in order to contain the irreversible effects of climate change, an increase in global temperature must be maintained in this century below 2°C compared to pre-industrial levels. According to IPCC experts, in order to keep the temperature increase below 2°C with high probability, greenhouse gas concentrations should not exceed 380-390 ppm of CO₂ equivalent. On the other hand, temperature increase is unlikely to be contained below 2°C if concentrations grow above 550 ppm of CO₂ equivalent, that is, this concentration represents a limit value (Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007).

In several of the models proposed by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) it has been estimated that stabilization in the concentration of CO₂ in the atmosphere of 550 ppm would require a reduction in global emissions for 2100 from 7 to 70% compared to current rates (Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005).

It is worth mentioning that although CO₂ emissions due to the burning of fossil fuels are practically the dominant influence on trends in atmospheric CO₂ concentration during the 21st century (Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005), anthropogenic emissions come from practically all sectors of our economy and this implies that many solutions are needed for this global challenge. Political and economic commitment is required, support for science to achieve the necessary scientific advances and social changes are also required for the integration of society to new ways of understanding development and relating to our surroundings.

1.3 Different pathways of utilizing CO₂

There is an urgent need to mitigate the consequences of climate change. For this it is important to explore the different alternatives that exist on the management of greenhouse gases, in this particular case CO₂.

There are four alternatives that can be used. The first is to improve combustion efficiency in order to reduce the consumption of fossil fuels. The second is to replace fossil fuels with

clean and renewable alternatives such as solar energy, wind energy, biomass, hydroelectric and geothermal energy. The third alternative is the development of CO₂ capture and geological sequestration techniques. The fourth option is the efficient use of CO₂ (Fan, et al., 2017). The alternatives that include the use and capture of CO₂ and therefore the mitigation of global warming turn out to be interesting options during the energy transition towards the use of renewables energies, that is, alternatives 3 and 4, which are also shown in Figure 1.4. Another of the reasons why these options are very attractive is because they would help to reduce our dependence on fossil fuels, although it is clear that conventional fossil fuels will continue to represent an important source of energy in the coming decades.

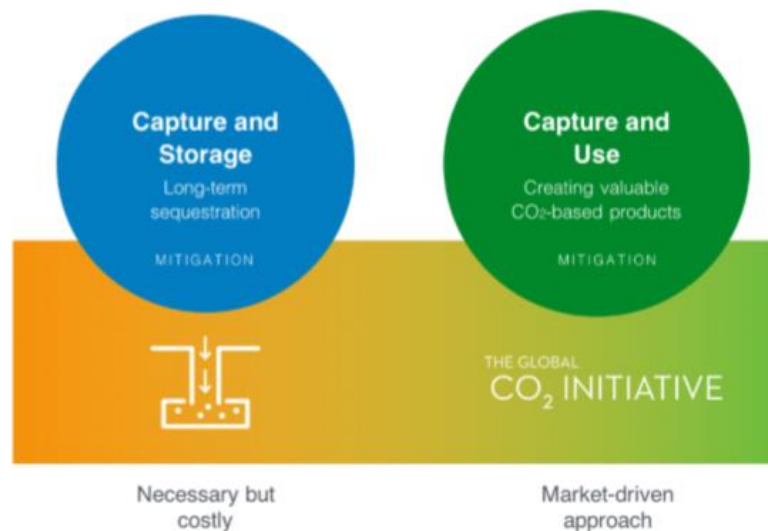


Figure 1.4: Alternatives for CO₂ management. Figure taken from (Lux Research for CO₂ Sciences, 2016)

1.3.1 CO₂ capture and sequestration

Carbon dioxide capture and storage (CCS) is one of the alternatives that would allow the stabilization of atmospheric concentrations of greenhouse gases, specifically CO₂. It is a process that consists of the separation of CO₂ from industrial sources, its transport to a storage place and long-term isolation of the atmosphere. Regarding the application, the CCS can be applied to large point sources. Subsequently, the CO₂ collected and transported for storage in geological formations, the ocean, in mineral carbonates or for industrial use is compressed (Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005).

According to the CCS report published in 2005 by the Intergovernmental Panel on Climate Change, the technology currently available captures between 85-95% of the CO₂ processed in a capture plant. It should be considered that equipping a plant with a CCS system implies an increase in energy to be supplied from 10-40% compared to an equivalent production plant without CCS. This additional energy is mostly invested in transportation and compression. The net result is that a power plant with CCS could reduce CO₂ emissions to the atmosphere by approximately 80-90% compared to a plant without CCS (Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005). However, recent research shows that the reduction does not actually exceed 11%. The net result of 80-90% is what the CCS should do in theory but in practice, the nature of CCS technology actually incurs additional costs that affect this rate (Jacobson, 2019). This is consistent with authors who argue that CCS has a high cost of capturing, separating and transporting CO₂, which makes the practicality of the method difficult (Lucas-Consuegra, et al., 2018).

According to the literature, some obstacles to implement this approach include: (1) the potential for environmental consequences, (2) CO₂ leakage, (3) extremely large scale, and (4) enormously large energy requirements (Wu & Dong Zhou, 2016). Despite all this, the latest IPCC report mentions that although the technological maturity of the technique has improved, the implementation costs between 2005 and 2015 have not decreased due to the increase in energy and resource costs. It is suggested that the latter is due to insufficient incentives being promoted by the market and the government. The report also suggests that there may be limitations due to the storage capacity required and the necessary infrastructure. Notwithstanding the foregoing, there are currently CO₂ capture facilities operating in associated plants or factories. There are even systems to extract CO₂ from the environment, but these cases are more difficult and expensive because the CO₂ in the air is at a much lower concentration than that of a factory or power plant.

Finally, the IPCC special report proposes that for the mitigation of climate change it is important to deploy different kinds of clean technologies, including CO₂ capture and storage (de Coninck, 2018).

1.3.2 Electrocatalytic reduction of CO₂

The simultaneous need to reduce greenhouse gas emissions and increase our energy supply makes the electrochemical reduction of CO₂ a very attractive alternative. In this context, science seeks effective methods to transform CO₂ into chemicals of economic value. Although CO₂ can be converted to products of aggregate interest in different ways such as thermochemical, photochemical, radiochemical and biochemical reactions, the electrochemical reduction of CO₂ is particularly attractive due to the compatibility of the process with renewable energy systems, minimization of environmental impact, low cost, high energy density storage and potentially high flexibility (Fan, et al., 2017). Compatibility refers to the fact that this system coupled with a renewable energy source such as solar or wind energy could generate carbon neutral fuels or industrial chemicals that are conventionally produced from petroleum (Albo, et al., 2012). This approach is especially relevant considering that the global energy demand for 2050 will double (from 12 to 30 terawatts) and will be more than triple by the end of the century. This increase in demand will create strong competition due to the inevitable depletion of fossil fuel reserves. This would affect the current quality of life that depends on the low cost of energy supply (Wu & Dong Zhou, 2016).

Some important parameters to characterize the electrochemical reduction are: (1) energy efficiency (EE): A measure of the average energy required towards the desired product; (2) The current density (CD): Measures the conversion rate; (3) Faradaic efficiency (FE): Measures the selectivity of the process towards a specific product; (4) Stability of the catalyst and (5) The cost of the process. All these parameters are useful for determining the economic viability of the process (Jhong, et al., 2013).

It is known that precisely the behavior of these parameters is what prevents the implementation of CO₂ electroreduction in the industry. The objective is to continue investigating to optimize different parameters: from the nature of the electrocatalyst, the morphology of the electrocatalyst, the composition of the electrolyte and the process conditions. Most electrochemical CO₂ reduction systems use a liquid phase reactor, using an electrolytic solution. However, this system suffers limitations in mass transport due to the low solubility of CO₂, which obviously makes difficult to reach good productivity values (Tae Song, et al., 2019).

The advantages mentioned above that involve coupling with renewable energy are significant only when the process is carried out on an industrial scale. However, research to understand the electrochemical reduction of CO₂ from an industrial perspective and efforts to develop an industrial / commercial CO₂ electrolyzer have been scarce. The main challenge lies in the improvement and optimization of the process to make it profitable and competitive, this depends not only on technological advances but also on future decision-making, the creation of incentives for green production and emission tax policies carbon. Undoubtedly these large-scale electrochemical technologies are necessary to mitigate the environmental impact (Gutiérrez Sánchez, et al., 2019).

1.3.2.1 Possible reduction products

The decrease in greenhouse gas emissions by increasing the use of clean energy at the expense of fossil fuels is one of the most important technological, scientific and economic challenges today. For this reason, it is more interesting to capture and use the CO₂, instead of capturing and storing it in land sinks or in the ocean. In fact, when using the captured CO₂ for its electrochemical reduction, different chemical products such as carbon monoxide, formic acid, methane and various alcohols can be produced. Table 1.2 shows a list of the main products of the electrochemical reduction of CO₂.

Table 1.2: Main products of the electrochemical reduction of CO₂

Product name and formula	N. electron transferred
Carbon monoxide, CO	2
Formic acid, HCOOH	2
Formaldehyde, HCHO	4
Methanol, CH ₃ OH	6
Methane, CH ₄	8
Ethanol, CH ₃ CH ₂ OH	12
Ethylene, C ₂ H ₄	12

The reduction of carbon dioxide to carbon monoxide or formic acid can be carried out at low overpotential. This reversible low overpotential catalysis is related to the mechanism of a two-electron process, which generally consists of only one intermediate, which can be optimized using an appropriate catalyst (Birdja, et al., 2019). On the other hand, products with a long carbon chain (more than 3) are generally profitable due to their high energy density. However, the complexity of the reduction pathways from CO₂ to the desired product makes it difficult to efficiently obtain these chemical products (due to the high number of electrons required) (Tae Song, et al., 2019)

Four different kinds of metal catalysts for CO₂ reduction have been identified in the literature: (i) metals that form mainly formic acid (Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl); (ii) metals that mainly form carbon monoxide (Au, Ag, Zn, Pd, Ga); (iii) metals that form significant amounts of hydrocarbons such as methane and ethylene (Cu); and (iv) metals that mainly form H₂ (Pt, Ni, Fe, Ti) (Jhong, et al., 2013).

1.4 Scientific background of Cu-based catalyst

One of the most interesting observations in the electrochemical reduction of CO₂ is the formation of species with one or more carbon-carbon bonds. This usually occurs mainly in copper-based electrodes. Although some other catalysts can generate this type of bond, none of them do it with the same efficiency as copper (Birdja, et al., 2019). This unique property of

copper can be explained with the Sabatier principle, that is, the reaction intermediates are optimally bound to the surface of the copper. In the case of catalysts such as Pt, Rh, Ni, the intermediates like CO bind to the surface with great force, which causes catalyst poisoning. While in catalysts such as Au, Ag the union of the reaction intermediates to the surface is very weak, this prevents the reduction reaction from continuing to produce hydrocarbon and alcohol products (Marken & Fermin, 2018). Considering Sabatier's theory, one might think that it is enough to adjust the bonding energy of the reaction intermediates by means of surface nanostructuring to facilitate the formation of the desired products. However, copper catalysts have other thermodynamic and kinetic limitations. For example, the multiple possible reaction pathways available to intermediates and competition with the hydrogen evolution reaction (Marken & Fermin, 2018). Figure 1.5 shows a schematic illustration of the CO₂ reduction reaction on Cu catalysts.



Figure 1.5: Schematic illustration of the CO₂ reduction reaction on Cu catalysts. Taken from (Marken & Fermin, 2018)

The history of copper in this area of science and its ability to electrochemically reduce CO₂ to hydrocarbons with good faradaic efficiency dates to 1985, when Yoshio Hori produced methane and ethylene on a copper foil electrode. Another contribution of Hori and his team was the realization of the electrochemical reduction of CO₂ in individual Cu crystals with different step densities, with this demonstrated that the catalytic activity of CO₂ and the selectivity of the product depend largely on the atomic configuration of the surface of Cu. It was found, for example, that the formation of methane and ethylene is preferred on surfaces of Cu (111) and Cu (100), respectively (Marken & Fermin, 2018).

Some of the types of catalysts that have been used are copper nanoparticles, oxide-derived copper and copper composites. These studies have been carried out because it is already known that the electrochemical reduction of CO₂ is affected by the structure of the copper surface.

Regarding the use of nanoparticles, Strasser and Cuenya studied the effect of particle size on copper nanoparticles in the range of 2-15 nm, founding significant improvements in catalytic activity. However, in the smaller particles they observed a decrease in the selectivity of hydrocarbons that could be due to the stronger bonds of the intermediates at the reaction surface, which decreases the possibility of greater recombination and reaction to form hydrocarbons. (Strasser, et al., 2014).

The oxide-derived Cu has played an important role in recent advances in Cu electrodes prepared by heat treatment. Cu-oxide-derived nanostructure exhibited active sites with

dramatically improved activity and controlled surface reactions for hydrocarbons. On the other hand, Cu composite catalysts demonstrate synergistic effects between the nanoparticle and the support, controlling the activity of CO₂ reduction toward hydrocarbon formation (Marken & Fermin, 2018).

An interesting study was carried out by Bett et al. in which they studied the reduction of carbon dioxide in nanoparticles of copper-based catalysts but, in this case, using a rotating disk-ring electrode system (RRDE). The RRDE was used to control the mass transfer to the electrode surface. For this study, copper oxide (I) was the active phase for CO₂ electroreduction in a solution of KHCO₃ (0.5 M) at room temperature and the RRDE rotation speed was set to 1500 rpm. The particles were synthesized by the continuous hydrothermal flow synthesis method. Of the possible expected products, only formate was detected, regardless of the disc hold potential with a maximum Faradaic efficiency of 66% at -0.8 V vs RHE. They conclude that the RRDE technique was a useful tool in characterising the electroreduction process and can provide both qualitative and quantitative information about the CO₂ reduction products (Brett, et al., 2018)

As for thermocatalysis, there is a commercial catalyst that has been widely studied and used in the synthesis of methanol from syn-gas (CO, CO₂ and H₂) and in the low-temperature water-gas shift reaction (LTS), this catalyst is Cu/ZnO/Al₂O₃. Because of its field of application, knowing the background of this type of catalyst in particular is interesting.

Li and Inui affirmed that the pH values in the synthesis process have a significant influence on the composition of the precursors and the activity of the final catalysts. In their experiments they obtained copper/zinc/aluminum mixed oxide catalysts with an atomic ratio of 6/3/1 by precipitation at different pH and temperatures. The results of the activity test showed that the activity and methanol selectivity of the catalysts increased with the increase in the precipitation pH and reached a maximum at pH=7.0. Finally from their work they concluded that to obtain a high activity for the synthesis of methanol at low pressure the precipitation must be carried out at pH=7.0, T=70 ° C (Li & Inui, 1996).

Haghighi et al. for their part, synthesized the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst that contained the appropriate weight ratios of metal salts with an atomic ratio of Cu:Zn:Al=6:3:1. His research focused on understanding the influence of ultrasound irradiation power on properties of co-precipitated CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst with different precursors of copper and zinc with the objective of controlling the size of the precipitating particles and their subsequent aggregation. In their results they showed that the catalyst under high irradiation powers indicated a uniform morphology, smaller particles with greater surface area due to the high nucleation rate. According to the authors, this means that there will be a stronger interaction between the metal oxides obtained in nanocatalysts, which is favorable due to a more synergistic effect between CuO and ZnO (Haghighi, et al., 2014)

Dasireddy and Likozar explored the different synthetic methods for the Cu/Zn/Al catalyst: co-precipitation, ultrasonic, sol-gel and solid-state method for CO₂ hydrogenation to methanol. They observed that the method of preparation has a significant influence on the physicochemical properties and the catalytic performance, they also concluded that among the preparation techniques they studied, the ultrasonic method improves the dispersion of copper particles without changing the intrinsic activity of the CuO-ZnO catalyst (Dasireddy & Likozar, 2019).

Table 1.3: Measurement conditions of electrochemical CO₂ reduction reaction on various type of Cu electrodes. Taken from (Marken & Fermin, 2018)

Electrode	Electrode geometry	Cell volume (mL)	Potential (V vs RHE)	Product analysis	Electrolyte	pH	Temperature (°C)
Cu sheet (purity 99,99%)	20x20 mm	60	-21.36	GC/LC	CO in 0.1M KHCO ₃	9	19
Cu single crystal (10 nm)	20x20 mm	60	-1.37 to -1.52	GC/LC	0.1M KHCO ₃	6.8	18
Cu nanoparticle	3 cm ²	25	0 to -1.1	GC	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
n-Cu/C	5.2 cm ²	5	-0.95 to -1.45	GC	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Cu NP monolayer	-	40	-0.7 to -1.1	GC/NM R	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Cu nanotube	-	-	-1.1	GC/LC	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Anneleade Cu	-	20	-0.2 to -1	GC/NM R	0.5 M NaHCO ₃	7.2	Room temperature
Cu nanowire on Cu mesh	-	11	-0.2 to -1	GC	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Cu nanowire array	-	-	-0.7 to -1.1	GC/NM R	0.1M KHCO ₃	6.83 (5.9 - 6.8)	Room temperature
Plasma treated Cu ₂ O	-	120	-0.45 to -1	GC/LC	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Cu ₂ O film	-	10	-0.59 to -1.19	GC/NM R	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Electroreduced CuOx cube with halide ion	1.13 cm ²	1.3	-0.6 to -1.1	GC/LC	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
3D porous Cu fibre	Inner 0.8 mm, outer 2mm	100	-0.15 to -0.55	GC/LC	0.3M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Biphasic Cu ₂ O-Cu	-	300	-0.6 to -1.8	GC/LC/ NMR	0.1 M KCl	-	Room temperature
Electrodeposited Cu NP	-	85	-0.2 to -1.1	GC/LC	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Electroreduced Cu nanocrystal	0.865 cm ²	10	-0.65 to -1.25	GC/NM R	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Electroreduced Cu mesocrystal	0.385 cm ²	10	-0.24 to -1.74	GC/NM R	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Electroreduced Cu nanocube	0.5 cm ²	-	0.9 to -1.15	OLEMS	0.1M KHCO ₃	6.8	Room temperature
Cu NP on N-graphene	-	-	-0.8 to -1.1	GC/NM R	0.5 M KHCO ₃	7.3	Room temperature
Trace level of Cu in carbon materials	1 cm ²	0.5	-1.3	GC/LC	0.1 M NaHCO ₃	6.8	Room temperature
Molecular Cu catalyst	1 cm ²	15	-0.7 to -1	NMR	0.5 M KHCO ₃	-	Room temperature

The scientific background is important, in this case, to define the best conditions to carry out the experimentation process, to know systems for the control of mass transfer to the electrode surface such as the RDE, to know that there are different methods of synthesis that are linked to different performances of the catalysts as well as some characteristics such as morphology or particle size also have an influence on the performance of the catalyst.

Finally, for better comparison, experimental parameters such as cell geometry, volume, operating conditions, analysis methods, etc. are summarized in Table 1.3

1.5 Purpose of the work

As described in previous sections, carbon dioxide is the main greenhouse gas that contributes to climate change. In order to simultaneously solve the problem of the increase in the concentration of this gas and the energy problems caused by the depletion of fossil fuels, the electrochemical reduction of CO₂ is considered as an attractive research alternative for the production of high-value chemical compounds. Among the possible products to obtain, we are especially interested in species with one or more carbon-carbon bonds, these types of compounds are favored using copper as catalyst. Although some other catalysts can produce this type of bond, none of them do it with the same efficiency as copper.

This thesis is developed in the exposed context, analyzing six catalysts synthesized with different ratios of Cu, Zn and Al₂O₃ and subsequently exposed to a thermal treatment to obtain the oxidized compounds. This type of catalyst is traditionally used in thermocatalysis for the production of methanol at high temperature and pressure conditions. Noting the good performance of this catalyst in thermocatalysis, it was chosen to carry out the experiment in the electrochemical reduction of CO₂ at ambient conditions. In addition, we sought to standardize the synthesis process of the different catalysts, guaranteeing the method's reproducibility. On the other hand, electrochemical tests are carried out in the rotating disk electrode (RDE) in order to reduce the mass transfer limitations that may exist due to the low solubility of CO₂ in an aqueous medium. The details about the synthesis, the ratios between the precursors, the synthesis, characterization, results and other information will be exposed throughout this thesis report.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Catalyst synthesis

In this work six catalysts were synthesized with the co-precipitation method. The first catalyst we planned to study was a catalyst widely used for the synthesis of methanol, that is, the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst that contained the following molar concentrations of nitrates used as precursor, Cu:Zn:Al = 0.6M:0.3M:0.1M. After this, we wanted to evaluate the contribution of aluminium to the performance of the catalyst, so we decided to synthesize a second catalyst, CuO/ZnO, whose concentration of precursors is Cu:Zn = 0.6M:0.3M. Finally, we decided to also eliminate Zinc for comparative purposes to obtain catalyst number 3 that was synthesized with a copper nitrate concentration of 0.6M. For these first three catalysts, the concentration of each metal was kept constant. Then we decided to increase the Cu precursor concentration, in order to study its influence on the performance of the catalysts. Therefore, catalyst number 4 was synthesized from the metallic copper salt with a concentration of 1M. On the other hand, catalysts 5 and 6 were proposed as variations of catalysts 1 and 2, respectively. Table 2.1 lists the above-mentioned catalysts and their preparation conditions.

Table 2.1: Specifications of synthesized catalysts

No.	Sample	Precursors concentration			After calcinacion	Abbreviation
		Copper (II) nitrate trihydrate, M	Zinc nitrate hexahydrate, M	Aluminum nitrate nonahydrate, M		
1	Cu/Zn/Al	0.6	0.3	0.1	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	CuZA-06-03-01
2	Cu/Zn	0.6	0.3	-	CuO/ZnO	CuZ-06-03
3	Cu	0.6	-	-	CuO	Cu-06
4	Cu	1	-	-	CuO	Cu-1
5	Cu/Zn/Al	0.625	0.325	0.05	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	CuZA-0625-0325-005
6	Cu/Zn	0.65	0.35	-	CuO/ZnO	CuZ-065-035

The catalysts were prepared with a procedure analogous to that proposed by Schüth et al. (Schüth, et al., 2008). The procedure started with the preparation of a solution of hydrated metal nitrates as precursors (Copper nitrate trihydrate, Zinc nitrate hexahydrate and Aluminium nitrate nonahydrate), this solution was prepared with the concentrations specified in Table 2.1 according to the catalyst. As precipitating agent, a solution of sodium carbonate (1M) was used. The set up, as shown in Figure 2.1 consists in a beaker with an initial volume of distilled water of 200 mL, immersed in a hot silicone oil bath to keep the temperature at 70°C. It is important to mention that during the precipitation process the pH and temperature were controlled. The pH was controlled by using the MC720 pH Controller. This regulator allows to set a desired pH value (pH=7 in this case) and that by means of a peristaltic pump automatically sends to the beaker the necessary amount of the precipitating agent to maintain the pH at the desired value. The temperature was monitored all the time with a thermocouple. The synthesis begins with the pumping of the nitrate solution, whose volume is 40 mL, at a constant flow rate of 5 ml/min, by using a peristaltic pump.

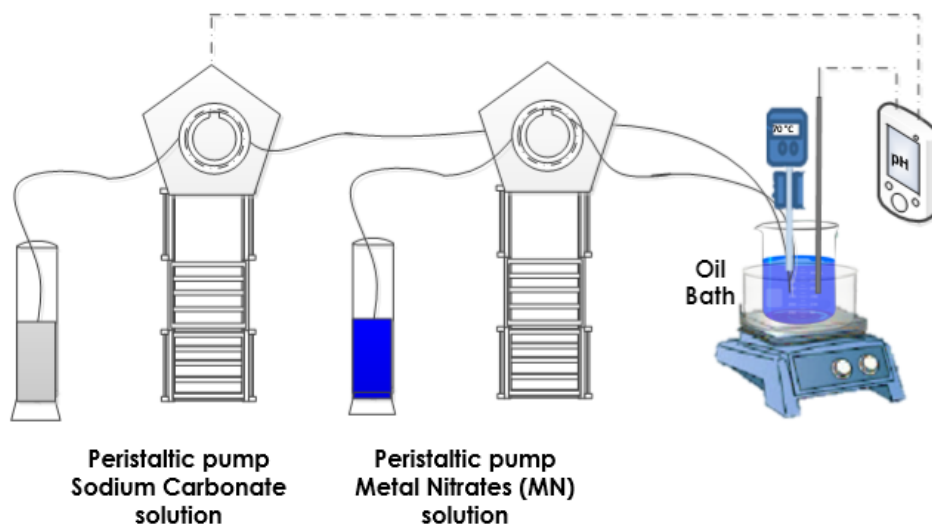


Figure 2.1: Synthesis process set up

The co-precipitation stops when the 40 mL of metal nitrate solution has been added. The system is left aging for one hour, then the precipitate is filtered and later left drying overnight at 60°C in an oven. Finally, the calcination was performed with 500 mg of catalyst at 350°C in a muffle for 3 hours with a heating ramp of 2°C/min, as shown in Figure 2.2. Each synthesis was made at least 3 times to assess the reproducibility of the process and of the final prepared material.

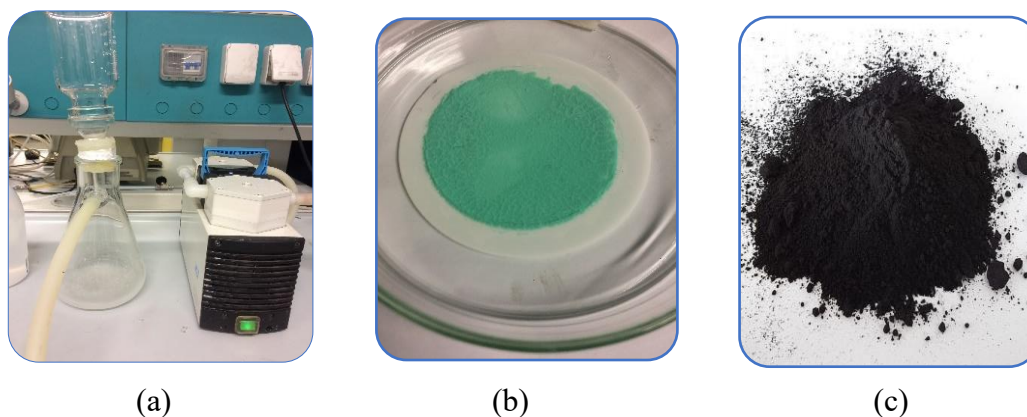


Figure 2.2: Sequences of final steps in the synthesis. (a) Filtration and washing (b) Drying of the precipitate powder (c) Catalyst powder after calcination.

2.2 Characterization techniques

2.2.1 BET

The surface area is one of the most important characteristics of porous catalyst materials because it can be strongly related to their performance. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis based on nitrogen or argon adsorption isotherms is the most common way to determine surface areas of porous materials. Such a material which is surrounded by and in equilibrium with a certain gas which has a certain temperature, T , and relative vapour pressure, P/P_0 , adsorbs physically a certain amount of gas. The amount of adsorbed gas is dependent on its relative vapour pressure and is proportional to the total external and internal

surface of the material. The connection between relative vapour pressure and amount of adsorbed gas at a constant temperature is called an adsorption isotherm (Fagerlund, 1973).

Brunauer, Emmett and Teller based their theory on the following main assumptions:

- The catalyst surface is homogeneous, that is, it consists of a large number of discrete equivalent adsorption sites.
- At a certain vapor pressure the molecules begin to form multilayers because they are absorbed on other molecules.
- The heat of adsorption and the condensation constant in all layers above the first are equal and equal to those of the bulk liquid.
- A molecule covered by another molecule cannot evaporate.
- There are no "horizontal" interactions between molecules in different sites. In dynamic equilibrium, the number of molecules that evaporate from one layer is equal to the number that condenses in the layer below (condensation constant = evaporation constant).

The surface area of the solid is evaluated from the measured monolayer capacity and knowledge of the cross-sectional area of the molecule being used as a probe. For the case of nitrogen, the cross-sectional area is taken as $16.2 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ (Fagerlund, 1973).

From the practical point of view, generally in this type of tests nitrogen is used in a liquid condition, that is, at a temperature of 77 K. In fact, a liquid nitrogen bath that keeps the sample at 77 K is used. The reason why this gas is usually used is because it is cheap. However, for very precise measurements such as microporous materials, other smaller molecules such as argon or even helium can be used but this increases the cost of the test.

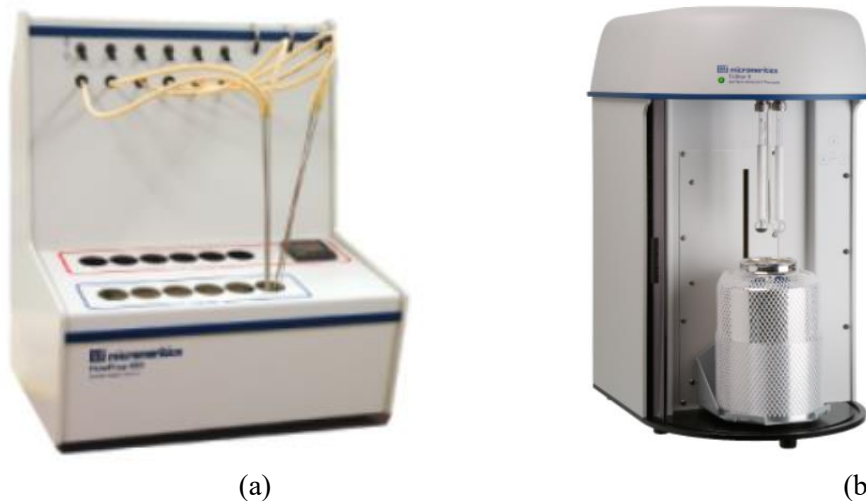


Figure 2.3: Equipment to measure surface area (a) Degassing station (b) Instrument for analysis. Images taken from the official website of Micromeritics Instruments Corporation.

Before starting the test, pre-treatment of the samples to be analyzed must be carried out. First, the sample must be degassed in order to clean the surface of absorbed molecules that may be contaminants, moisture, impurities, etc. This process takes approximately two hours and consists of a thermal treatment or it is also possible to subject the sample to vacuum with an inert flow, for example, helium. There are heating shirts that allow the sample to be subjected to temperatures between 150 and 200 °C. After the pre-treatment, the actual measurement starts. The nitrogen is feed to the flasks in which the sample is located. It is enough to use an amount between 50 and 100 mg of catalyst. In this case, 90 mg of sample were weighed and

were pre-treated at a temperature of 200°C for 2 hours. At the end of the pre-treatment the sample was weighed again and in all cases the weight of the sample after the pre-treatment was lower due to the removal of contaminants and/or moisture. Changes in sample coloration were also observed. The instrument used in this work to determine the surface area of the samples is the TriStar II Series of Micromeritics shown in Figure 2.3.

2.2.2 XRD

One of the ways to classify different solids is based on the way the atoms are arranged in the solid. Based on this difference, solids can be crystalline or amorphous. In crystals there is a periodicity in the arrangement of atoms, so that they form an ordered structure. On the other hand, amorphous solids do not present this periodicity. When an X-ray beam falls on a crystalline solid, a diffraction pattern is produced that contains information about the atomic arrangement within the crystal. An amorphous material does not have a periodic matrix and does not produce a diffraction pattern. About 95% of solid materials are crystalline and each crystalline substance gives a diffraction pattern. The XRD pattern of a pure substance is, therefore, like a fingerprint of the substance. X-rays have a wavelength in the range of 0.5 to 2.5 Å (0.05 to 0.25 nm). The distances between atoms in metals and alloys vary from 2.0 to 3.0 Å (0.2 to 0.3 nm) (Haribhakti et al, 2018). This close coincidence in length scales makes X-rays suitable for the study of crystalline materials using the principles of X-ray diffraction. Therefore, X-ray diffraction has become one of the most powerful tools for qualitative and quantitative analysis of the phases present in a crystalline solid. It is ideal for the characterization and identification of polycrystalline phases. The XRD technique is specifically used for phase analysis and not only for elementary analysis. This phase analysis is based on the phenomenon of diffraction of X-rays by the crystals of the substance governed by Bragg's law: $\lambda = 2d\sin\theta$, where λ is the wavelength of the radiation, d is the interplanar spacing of the diffracting crystal, and θ is one half of Bragg angle (Haribhakti et al, 2018).

In practice, ideally, the sample should be in powder or polycrystalline form. The sample should consist of finely ground dust particles with tens of thousands of randomly oriented crystals or grains less than 10 µm in size. The powder sample is pressed on a frosted glass sample holder to have a flat and smooth surface. In a diffractometer, the monochromatic X-ray beam (single wavelength) is focused on the surface of a sample of dust pressed into a frosted glass sample holder, and the diffracted beam is received by a detector that measures its intensity. The angle of incidence of the X-ray beam changes continuously and a spectrum of diffracted beam intensity occurs versus the angle between the incident and diffracted beams. This is how an XRD pattern is obtained for any material (Haribhakti et al, 2018). For the identification of the XRD pattern obtained, a comparison is made between the positions and intensity of the observed diffraction peaks and those found in a database of known crystalline materials. To perform the X-ray diffraction measurements, a PANalytical X'Pert X-ray diffractometer (Figure 2.4) has been used. The X-ray source used was a CuK α monochromatic radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) and all the XRD patterns were recorded in the 2θ range of 20–80°.



Figure 2.4: X-ray diffractometer. Image taken from the official website of Malvern Panalytical.

2.2.3 FESEM

A Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) is a versatile and non-destructive technique that reveals detailed information about the morphology and the composition of materials. It is an instrument that, like the SEM, is capable of offering a wide variety of information from the surface of the sample, but with a higher resolution and a much higher energy range. The FESEM uses as a source of electrons a field emission cannon that provides highly focused high and low energy electron beams, which significantly improves spatial resolution and allows working at very low potentials (0.02-5 kV). This helps to minimize the effect of loading on non-conductive specimens and avoid damage to samples sensitive to the electronic beam. Another very remarkable feature of the FESEM is the use of detectors inside the lens, (in lens). These detectors are optimized to work at high resolution and very low acceleration potential, so they are essential for maximum performance to the equipment. In this work, a ZEISS Auriga FESEM (Figure 2.5) has been used to characterize the catalysts obtaining magnifications of 100,000x to 250,000x.



Figure 2.5: Instrument for FESEM

2.3 Electrocatalytic activity

The electrocatalytic activity of the different catalysts was evaluated using the techniques of Cyclic Voltammetry (CV), Linear Scanning Voltammetry (LSV) and Chronoamperometry (CA). These three techniques will be described below. On the other hand, for the electrochemical characterization of the synthesized catalysts the rotating disk electrode (RDE) was used. This instrument and the conditions for its use will also be described below.

2.3.1 Cyclic Voltammetry (CV)

Cyclic voltammetry (CV) is a powerful and popular electrochemical technique commonly employed to investigate the reduction and oxidation processes of molecular species (Dempsey, et al., 2017). A potential difference is applied between the working and reference electrodes and scanned at a fixed rate towards higher or lower values, according to the reaction of interest. The current flowing between the working and counter electrodes is recorded as a function of the applied potential. The potential is controlled and measured in CV experiments by means of a potentiostat, in this case a Bio-logic VSP-300 multichannel potentiostat. When the reaction at the electrode is complete, the potential is scanned in the opposite direction. If the reaction of interest is reversible, then the reverse sweep will show this as a current flowing in the opposite direction. This one provides important information about the oxidation–reduction potential and the rates of the electrochemical reactions occurring at a given electrode (Dicks et al., 2018).

2.3.2 Linear Scanning voltammetry (LSV)

The most straightforward technique is linear sweep voltammetry (LSV). It is the simplest potential sweep electrochemical technique where the current at a working electrode is measured, while the potential between the working electrode and the reference one is swept linearly with time. The potential is scanned from a lower limit to an upper limit, and the current response is plotted as a function of it. The characteristics of the recorded linear-sweep voltammogram depend on several factors including the rate of the electron transfer reaction, the chemical reactivity of the electroactive species and the potential scan rate. In summary, the experimental procedure is similar to the CV technique but without the backward potential scan (Wan &Ko, 2014).

2.3.3 Chronoamperometry (CA)

The major difference between this technique and the potential sweep techniques relies on the application of a fixed potential instead of a scan of it. It is a time-dependent technique where a potential is applied to the working electrode. The current of the electrode, measured as a function of time, fluctuates according to the diffusion of an analyte from the bulk solution toward the electrode surface. Chronoamperometry can therefore be used to measure current–time dependence for the diffusion-controlled process occurring at an electrode. This varies with analyte concentration. Chronoamperometry is used to study the kinetics of chemical reactions, diffusion processes, and adsorption (Wan &Ko, 2014).

2.3.4 Rotating disk electrode (RDE)

The rotating disk system is simple and provides information in a quick and economical way. For these reasons, the rotating disk electrode (RDE) is very popular in electrochemical studies and have been used in this work for the electrochemical characterization of the synthesised catalysts.

A RDE is a hydrodynamic working electrode used in a three electrode system. Typically, it consists of a rotating unit driven by a motor that is attached to a sample holder which rotates

submerged in the electrolyte (Winston, 2011). The electrode is typically a smooth surface surrounded by an insulating material such as Teflon, as shown in Figure 2.6. The RDE is interesting for several reasons. First, its hydrodynamics is well known. Second, the velocity towards the surface of the disk depends only on the distance from the surface and not on the radial position or angle. Therefore, the surface is uniformly accessible in terms of mass transfer, that is, the mass transfer rate is constant as long as the mass concentration does not change over time. Finally, and as mentioned before, experiments with the RDE are simple to use (Fuller & Harb, 2018).

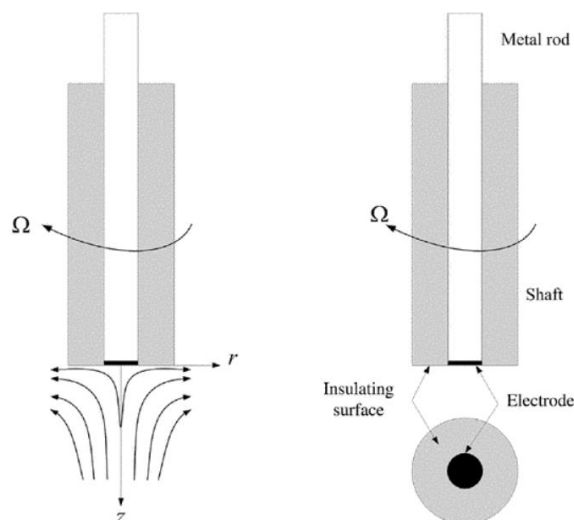


Figure 2.6: Rotating disk electrode (RDE)

2.3.4.1 Ink preparation

To deposit the catalyst in the RDE it is necessary to prepare a catalyst ink. Four components were used to prepare it. The first of these is the dust that corresponds to the catalyst. The second component is a Nafion solution (5 wt% in lower aliphatic alcohols and water, with 15-20% water) that serves as a binder to facilitate good adhesion to the electrode. The third component is the isopropanol that works as a vehicle and finally a percentage of Vulcan XC 72R Carbon (VC) is added in order to improve the conductivity of the catalyst (9.5 wt% of catalyst). This value of VC was defined experimentally, that is, tests with different percentages were performed and the percentage with which the best dispersion was obtained was chosen.

The calculation model used for the ink preparation will be shown below. The values used correspond to those calculated for catalyst No. 6 (Table 2.1) called CuZ-065-035. However, the calculations are equivalent for the remaining 5 catalysts. In this calculation model, several variables based on previous work are used: Values such as correction factors, theoretical quantities, proportions between the components for preparing the ink, etc. The thesis on which we base some of the values is 'Catalytic vs Electrocatalytic reduction of CO₂ to valuable product', presented in September 2018 by Fabrizio Mannara and as tutor Simelys Hernández. The thesis was carried out in the Solar Fuels Laboratory at the Polytechnic University of Turin.

- 1) The molar concentrations of the Cu, Zn and Al nitrates for this catalyst are 0.65, 0.35 and 0, respectively. Using the molar mass, we can calculate the concentrations in weight that are respectively 0.643, 0.357 and 0 for Cu, Zn and Al.

- 2) To continue with the calculation, we define a $Q_{\text{Active_Phase_theoretical}}$ which corresponds to the amount of active phase of the catalyst, that is, copper that we like to theoretically deposit. This value was chosen based on previous work:

$$Q_{\text{Active_Phase_theoretical}} = 1.5 \text{ mg}$$

- 3) To calculate the amount of copper to be deposited ($Q\text{-Cu}_{\text{theoretical}}$), we use the copper weight concentration mentioned in point 1:

$$Q\text{-Cu}_{\text{theoretical}} = 1.5 \text{ mg} / 0.643$$

$$Q\text{-Cu}_{\text{theoretical}} = 2.33 \text{ mg}$$

In practice, we assume that the value just calculated corresponds to the mass of the catalyst.

- 4) From previous work we know that a correction factor of 30-40% must be implemented for the calculation of the catalyst mass, to take into account losses during the deposition. We assume a value of 35%:

$$Q\text{-Cu}_{\text{total}} = Q\text{-Cu}_{\text{theoretical}} / 35\%$$

$$Q\text{-Cu}_{\text{total}} = 2.33 \text{ mg} / 35\%$$

$$Q\text{-Cu}_{\text{total}} = 6.66 \text{ mg}$$

This is the value corresponding to the amount of catalyst that will be used. That is, for this catalyst (CuZ-065-035), 6.66 mg of powder will be weighed for the preparation of the ink.

- 5) To calculate the amount of Nafion we use a 70/30 ratio between the catalyst mass and the Nafion mass. It is important to keep in mind that Nafion is a solution (5%wt).

$$70/30 = Q\text{-Cu}_{\text{total}} / \text{Nafion Mass}$$

$$\text{Nafion Mass} = Q\text{-Cu}_{\text{total}} * 30/70 = 2.85 \text{ mg}$$

$$\text{Nafion solution mass} = \text{Nafion Mass} / 5\% \text{wt}$$

$$\text{Nafion solution mass} = 57.06 \text{ mg}$$

- 6) To calculate the amount of isopropanol we establish the proportion:

$$97/3 = \text{isopropanol mass} / (\text{Nafion Mass} + Q\text{-Cu}_{\text{total}})$$

$$\text{isopropanol mass} = 307.64 \text{ mg}$$

- 7) The mass of VC is calculated on the mass $Q\text{-Cu}_{\text{total}}$, that is:

$$\text{VC Mass} = Q\text{-Cu}_{\text{total}} * 9.5\% = 0.63 \text{ mg}$$

Having already defined the amounts to be added to prepare the ink, the next order is followed: The catalyst is initially weighed, then the vulcan carbon followed by the Nafion solution and at last the isopropanol. Finally the ink is submerged in a sonic bath for half an hour in order to obtain the catalyst particles well-dispersed.

2.3.4.2 Electrode preparation

For the preparation of the electrode a catalyst loading of 0.6 mg/cm^2 was implemented, based on the work of Jiao et al. in which an optimum C_{2+} FE was observed with a catalyst loading of 0.6 mg/m^2 (Jiao, et al., 2018).

The calculation used to define the volume necessary to obtain the desired catalyst loading will be shown as an example. The example will be done again with catalyst No. 6 (table 2.1) but the calculations are equivalent for all catalysts.

1. Calculate the percentage by weight of the catalyst in relation to all the components of the ink. In this case:

$$\text{Catalyst (\%wt.)} = \text{Q-Cu}_{\text{total}} / (\text{Q-Cu}_{\text{total}} + \text{Nafion solution mass} + \text{Isopropanol mass} + \text{VC Mass})$$

$$\text{Catalyst (\%wt.)} = 6.66 \text{ mg} / (6.66 \text{ mg} + 57.06 \text{ mg} + 307.64 \text{ mg} + 0.63 \text{ mg})$$

$$\text{Catalyst (\%wt.)} = 0.017$$

2. Measure the density of the ink. For the catalyst ink used as an example it is 775 mg/mL.
3. We assume a volume of ink to calculate the catalyst loading that would correspond. We start with a volume of 5 uL corresponding to 0.005 mL.
4. With the assumed volume and density of the ink we can calculate the mass of the ink:

$$\text{Ink Mass} = 0.005 \text{ mL} * (775 \text{ mg/mL})$$

$$\text{Ink Mass} = 3.875 \text{ mg}$$

5. With the previously calculated value, the percentage of catalyst calculated in point 1 and the percentage by weight of Copper shown in the previous calculation model we can calculate the total mass of catalyst:

$$\text{Catalyst Mass} = (\text{Catalyst \%wt.}) * (\text{Ink Mass}) * (\text{Cu \%wt.})$$

$$\text{Catalyst Mass} = (0.017) * (3.875 \text{ mg}) * (0.643)$$

$$\text{Catalyst Mass} = 0.04464 \text{ mg}$$

Assuming that 5% of the ink is lost when deposited in the sample holder, we have:

$$\text{Catalyst Mass} = 0.04240 \text{ mg}$$

6. The area of the glassy carbon disc electrode is 0.0706 cm²:

$$\text{Catalyst Loading} = \text{Catalyst Mass} / \text{area of the electrode}$$

$$\text{Catalyst Loading} = 0.04240 \text{ mg} / 0.0706 \text{ cm}^2$$

$$\text{Catalyst Loading} = 0.6 \text{ mg/cm}^2$$

This means that for this specific catalyst, 5 uL of ink must be deposited to obtain the desired Catalyst Loading. This calculation must be performed for each catalyst. In the ink deposition process a micropipette is used and a volume of 1 uL is added several times until the total deposition volume is achieved. Between each 1 uL deposit, the ink is dried in the sample holder at a speed of 400 rpm.

2.3.4.3 Electrochemical testing

The tests were carried out at room temperature in a three-electrode electrochemical cell. As the electrolyte, 70 mL of potassium bicarbonate (0.1M) are used. The pH of the electrolyte under N₂ saturation was 8.32 and under CO₂ saturation for 30 minutes was 6.78. The VSP-300 multichannel potentiostat was used to perform the electrochemical tests. The counter electrode was a platinum wire and the reference electrode was a silver chloride electrode (Ag/AgCl). The Rotating Ring Disk Electrode (RRDE-3A) contains a glassy carbon disc

electrode on which the catalyst to be analysed was deposited. A scheme of the system used is shown in Figure 2.8

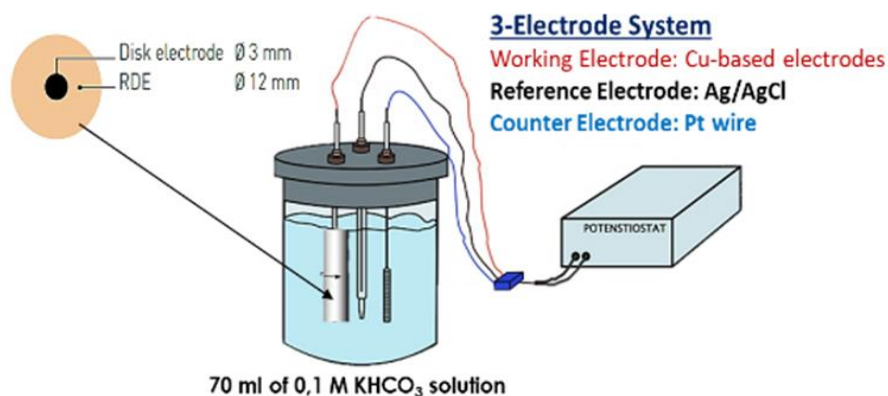


Figure 2.7: Electrode system

Four tests were performed for each catalyst. Three of these tests consist of performing an electrochemical reduction with CO_2 to three different potentials (-1.5, -1.75 and -2V vs Ag/AgCl) previously carrying out a Pre-reduction. The fourth test consists on performing the electrochemical reduction with CO_2 by applying a potential of -2V vs Ag/AgCl but without performing the pre-reduction.

The electrochemical behaviour was evaluated through Cyclic Voltammetry (CV) by applying a potential from 0 to -2V vs Ag/AgCl and Linear sweep voltammetry (LSV) applying a potential from 0 to -3 V to evaluate the onset potential of the materials in the absence and presence of the CO_2 . The electrochemical reduction with CO_2 was carried out for 2 hours by means of a chronoamperometry under CO_2 -saturated electrolyte to evaluate the selectivity of the catalysts materials. While this last part of the procedure is being done, the gas flows leaving the cell and flow to a gas chromatograph (Inficon, Micro GC Fusion Gas Analyzer) which measures the concentrations of the outgoing gases. The electrolytic solution was analysed with a high-performance liquid chromatograph (Shimadzu HPLC, Prominence model with detector RID-10A, SPD-M20A, ELSD-LT II and RF-20A) and with a Perkin Elmer Gas Chromatograph (model Clarus 580) with a Head Space equipped with a Stabilwax-DA column, to verify the presence of liquid products. Table 2.2 shows some additional data of the experiment.

Table 2.2: Additional data of the RDE experiments

No.	Catalyst	CO_2 Flow (NmL/min)	Rotation speed (RDE)
1	CuZA-06-03-01	16.29	1300
2	CuZ-06-03	16.29	1300
3	Cu-06	16.29	1300
4	Cu-1	8.86	2300
5	CuZA-0625-0325-005	8.86	2300
6	CuZ-065-035	8.86	2300

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the characterization of the catalysts by the methods explained above (BET, XRD, FESEM) will be shown in following. In addition, the results of electrocatalytic activity, faradic efficiencies and productivity towards different products will be shown.

3.1 Characterization results

3.1.1 BET

Using the BET technique, the surface areas of the different catalysts were measured, these results are shown in table 3.1. As mentioned in previous sections, the synthesis was made at least 3 times to assess the reproducibility of the process and of the final prepared material. Except for CuZ-06-03 and Cu-06 that were synthesized when the reproducibility of the synthesis was corroborated and for this reason no replicas were synthesized for these two catalysts. The table shows the average surface area of the catalysts and the standard deviation with respect to the replicas. It is observed that the standard deviation is small for all cases, that is, the reproducibility of the synthesis was achieved.

In catalysts 1, 2 and 3 in which aluminium and zinc precursors were removed progressively to study the behaviour of the catalyst, a decrease in surface area was observed. This shows that these two elements (Zn, Al) have an influence on the characteristics (porosity and Cu dispersion) of the catalyst. We expected these changes because it is well known that variations in the preparation process can induce changes in the surface structure and produce different reaction (co-precipitation) results. We note in the first three catalysts that when Al_2O_3 was added, the surface area increases considerably, this is because Al_2O_3 serves as a structural promoter in the catalyst and is widely used as a support to induce a high activity by an increased copper particles dispersion (Koo-amornpattana & Gesmanee, 2017). As for ZnO, it also contributes by increasing the dispersion of the active site, which in this case is copper and serves also to prevent the deactivation of copper by sintering (Kongkachuichay, et al., 2019). Another remarkable feature of ZnO is that it is considered important in the process of hydrogenation of CO_2 by providing active sites for hydrogen spillover. That is, the ZnO works as a reservoir for hydrogen, facilitating the hydrogenation over adjacent Cu surfaces. This implies that the interactions of Cu and ZnO can improve the direct hydrogenation of CO_2 to methanol and other products (Likoazar & Dasireddy, 2019). This will be studied later in the thesis.

As is known, particle size can be affected by changing the concentration of precursors. In this case, when comparing catalysts 3 and 4 that were synthesized with the same precursor but with different Cu nitrate concentrations, we notice that there is a small difference in the surface areas obtained. We know that the concentration of the copper precursor for catalyst 3 was lower than for catalyst 4, this resulted in a catalyst 3 with smaller particle dimensions. In general, the smaller the particles are, the greater the surface area is. However, the values of the areas are not significantly different, so we intuit that the difference in particle size is not very large although it exists, as it can be corroborated later with the FESEM images. This same reasoning can be applied to catalysts 2 and 6. In these it is observed again how the concentrations influence the surface area of the catalyst obtained. Regarding catalyst 5, additions of aluminium and zinc increased the surface area with respect to the catalysts 3 and 4, whose only precursor was copper, however the surface area obtained is much smaller than that obtained with catalyst 1, with a similar concentration. This leads us to conclude that there are optimal concentrations for structural promoters.

Table 3.1: Surface area of synthesised catalysts.

No.	Catalyst name	Average surface area, m ² /g	Standard deviation from replicas
1	CuZA-06-03-01	101.65	0.90%
2	CuZ-06-03	55.16	-
3	Cu-06	18.40	-
4	Cu-1	16.93	0.65%
5	CuZA-0625-0325-005	56.42	10.7%
6	CuZ-065-035	54.64	2.76%

3.1.2 XRD

The analysis of the XRD spectra was evaluated with the PANalytical's X'Pert High Score software. The six catalysts were grouped into strategic subgroups for their analysis. The first of these groups is constituted by the catalysts CuZA-06-03-01, CuZ-06-03 and Cu-06 as seen in Figure 3.1. The XRD patterns reveal defined reflections that can be assigned to crystallites of CuO for all three catalysts. In the CuO pattern, the diffraction peaks at $2\theta=32.4^\circ, 35.4^\circ, 38.8^\circ, 48.5^\circ, 53.1^\circ, 58.3^\circ, 61.5^\circ, 66.2^\circ$ and 68.9° are designated as reflections of CuO (Bao-Lin et al., 2013). In addition, characteristic diffraction peaks for ZnO can be seen for CuZ-06-03-01 and CuZ-06-03. In the ZnO pattern, the diffraction peaks at $2\theta=31.84^\circ, 34.52^\circ, 36.33^\circ, 47.63^\circ, 56.71^\circ, 62.96^\circ, 68.13^\circ$ and 69.18° are designated as reflections of ZnO (Talam et al., 2012). It should be noted that the Cu-06 catalyst has narrower peaks with respect to the other two catalysts, this means that the CuO is present in this catalyst as a well-defined crystalline phase, probably with crystallites of a higher dimension than such of the other two materials. Diffraction peaks due to Al₂O₃ were not observed in catalysts containing aluminium as a precursor. This may be due to the fact that Al₂O₃ may be in an amorphous state. It could be due to the low calcination temperature, since the formation of Al₂O₃ crystalline species is unlikely at 350°C (Haghighi, et al., 2014).

No phases of hydroxycarbonate were observed in any catalyst. These phases originate as residues of the precipitated precursor material that does not decompose completely during calcination. They could be interesting because there is a correlation between the presence of hydroxycarbonate residues after calcination and the high methanol synthesis activity of the this kind of catalyst in the thermocatalytic CO₂ hydrogenation (Schüth, et al., 2008).

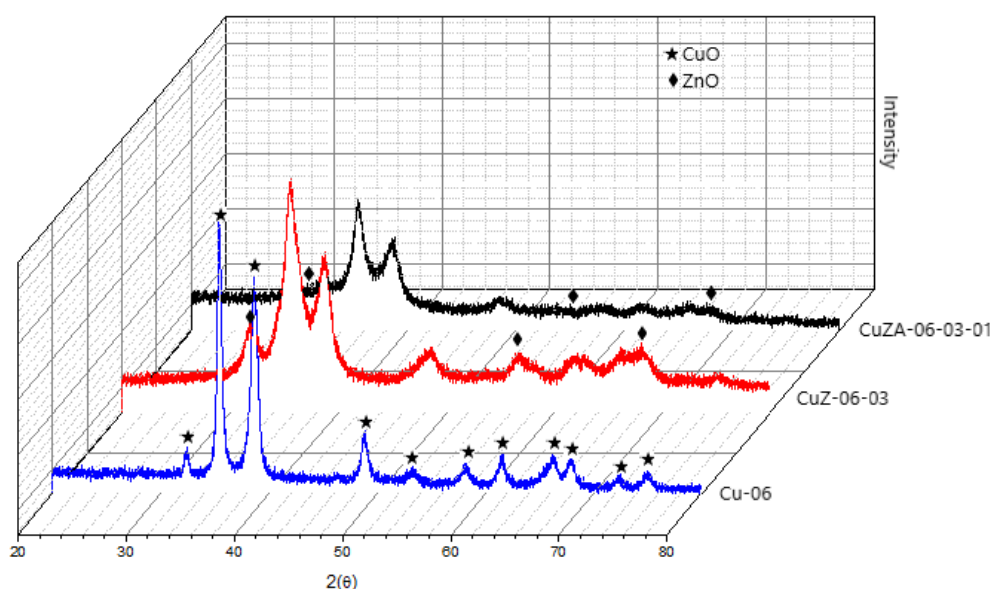


Figure 3.1: XRD comparison between CuZA-06-03-01 (black), CuZ-06-03 (red), Cu-06 (blue) catalysts.

In Figure 3.2, the CuZA-06-03-01, CuZA-0625-0325-055 and CuZ-065-035 catalysts are compared. In this case, the XRD patterns reveal definite diffraction peaks that can be assigned to CuO and ZnO crystallites. In this group, we observed that the diffraction peaks were broader than in the samples shown in Figure 3.1, indicating less crystalline phases and probably smaller crystallite sizes, especially for the CuZA-0625-0325-005 catalyst. This will be also confirmed later with the images of FESEM.

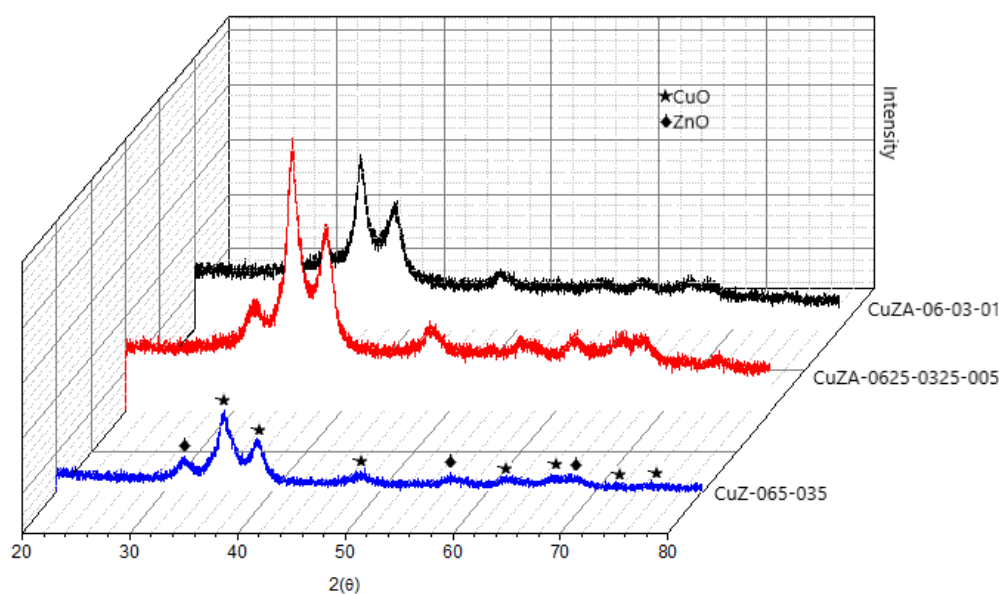


Figure 3.2: XRD comparison between CuZA-06-03-01 (black), CuZA-0625-0325-005 (red), CuZ-065-035 (blue).

Finally, Figure 3.3 shows the comparison between Cu-06 and Cu-1. As seen in the Figure, XRD patterns reveal well-definite and narrow diffraction peaks that can be assigned to CuO crystalline phase. Using the Debye-Scherrer equation it is possible to calculate the average size of the crystals. This equation is directly proportional to the X-ray wavelength, a dimensionless shape factor and the Bragg angle and is inversely proportional to the line broadening at half the maximum intensity (FWHM). From this equation we know that the longer and narrower the peak obtained, the larger the size of the crystals. On the contrary, the shorter and wider the peak obtained, the size of the crystals will be smaller. Because of this we can quantitatively confirm from Figure 3.3 that the particles of the Cu-1 catalyst have a larger dimension than those of the Cu-06 catalyst. This result was also observed and mentioned in the previous section when the different surface areas were analyzed.

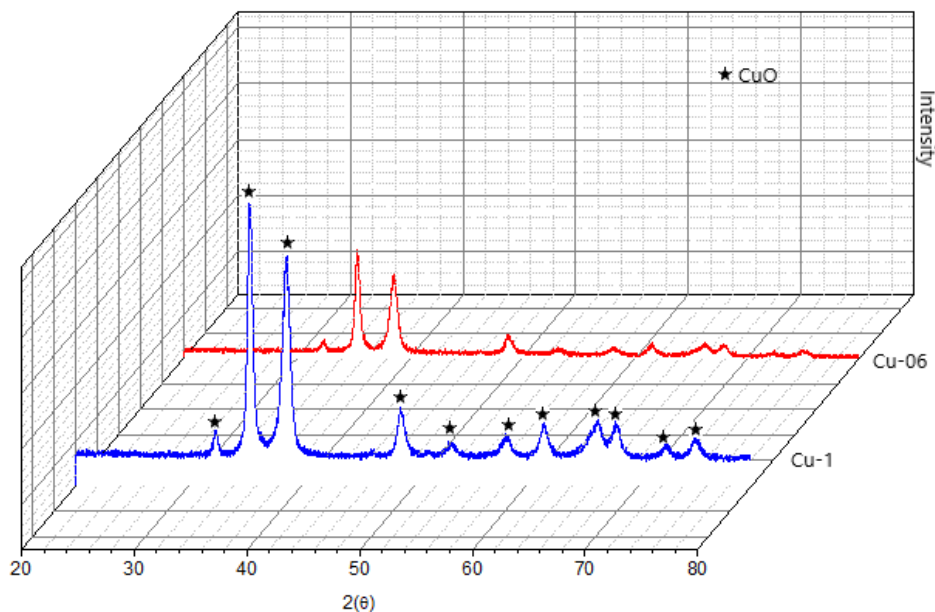


Figure 3.3: XRD comparison between Cu-06 (red), Cu-1 (blue).

For the replicas, XRD tests were also carried out obtaining the same characteristic diffraction peaks for each catalyst. This demonstrates once again the reproducibility achieved in the synthesis process.

3.1.3 FESEM

FESEM images were also divided into subgroups to study. The first group is made up of CuZA-06-03-01, CuZ-06-03 and Cu-06 as shown in Figure 3.4. Two magnitudes are shown for each catalyst. We observe that the catalyst CuZA-06-03-01 has a morphology very different from that of the catalysts in which aluminium was not used as a precursor. The particles are pyramidal structures and the catalyst is composed of a unique morphology. In the case of the CuZ-06-03 and Cu-06 catalysts, a similar morphology was observed. There are spherical particles composed by rectangular structures on the surface that narrow towards a common nucleation point. There is a difference between the morphology of CuZ-06-03 and Cu-06. The CuZ-06-03 catalyst is coated with small spherical particles that we assume correspond to ZnO. This coating that differentiates both catalysts is probably responsible for the difference in surface areas causing the CuZ-06-03 catalyst to have a greater surface area than the Cu-06.

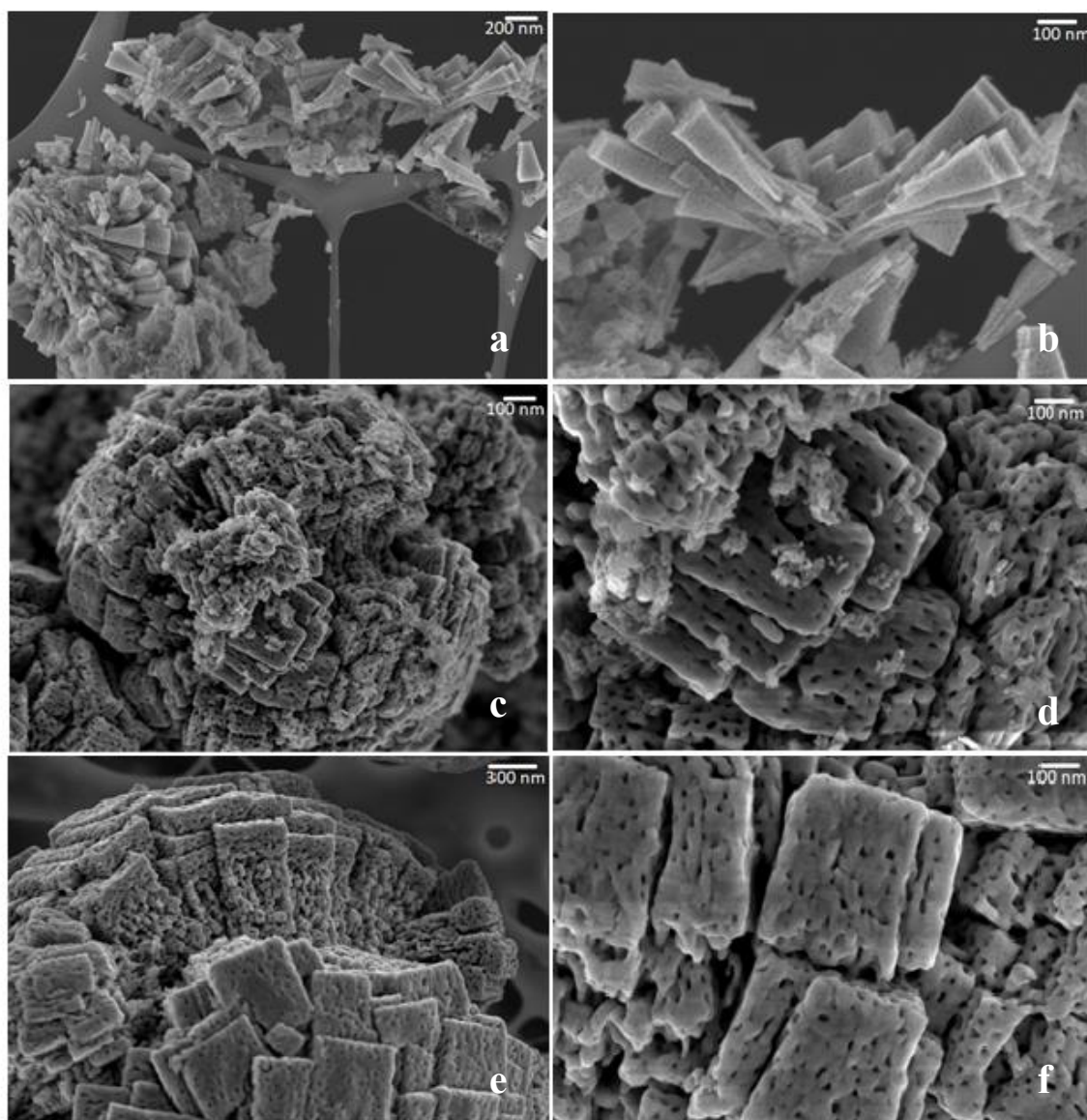


Figure 3.4: FESEM images of (a,b) CuZA-06-03-01 (c,d) CuZ-06-03 (e,f) Cu-06 catalysts.

The CuZA-06-03-01, CuZA-0625-0325-005 and CuZ-065-035 catalysts are compared in Figure 3.5. In this case the CuZA-0625-0325-005 catalyst (Figure 3.5c,d) has pyramidal structures as for the case of the CuZA-06-03-01 catalysts (Figure 3.5a,b), in which aluminium was used as a precursor, but it such pyramids seems to have a higher porosity. It seems that the Al_2O_3 formation induce the separation of the pyramids during their growth, avoiding their agglomeration as in the case of the catalysts without Al. The CuZ-065-035 has a morphology very similar to the CuZ-06-03 catalyst, with small and spherical particles (probably of ZnO) coated on the surface of spherical big particles composed of rectangular shapes that are grow from a common nucleation point.

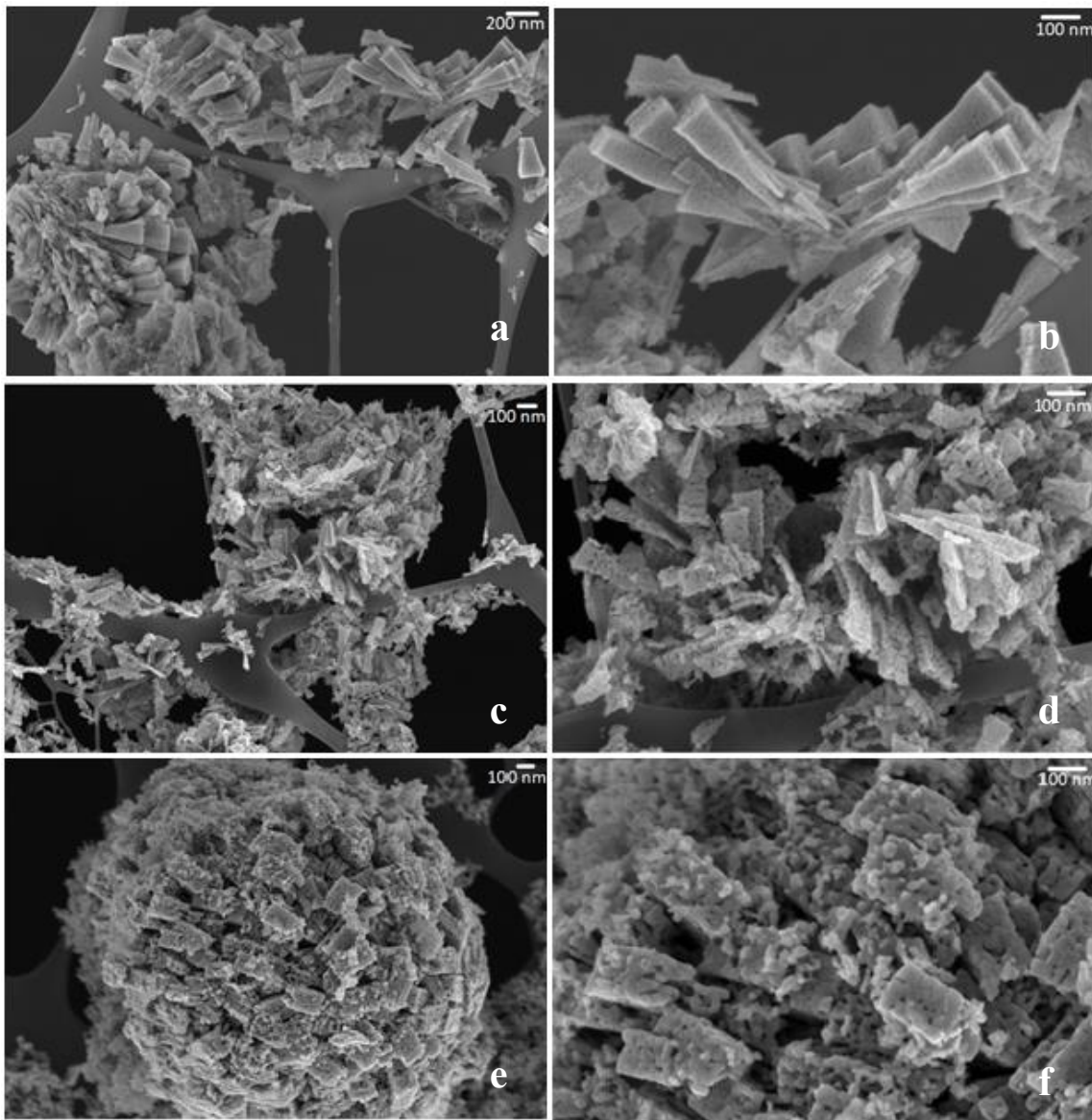


Figure 3.5: FESEM images of (a,b) CuZA-06-03-01 (c,d) CuZA-0625-0325-005 (e,f) CuZ-065-035 catalysts.

The catalysts Cu-06 and Cu-1 are compared in Figure 3.6. The morphology is regular and repeatable. It is observed that the particles are porous, that they grow from a common point and that spherical blocks are formed. These spherical blocks that are formed for catalysts synthesized from the copper precursor can be evidenced more clearly in Figure 3.7. The morphology of the replicas was also studied through FESEM. The same morphology was obtained for each replica, guaranteeing once again the reproducibility of the synthesis.

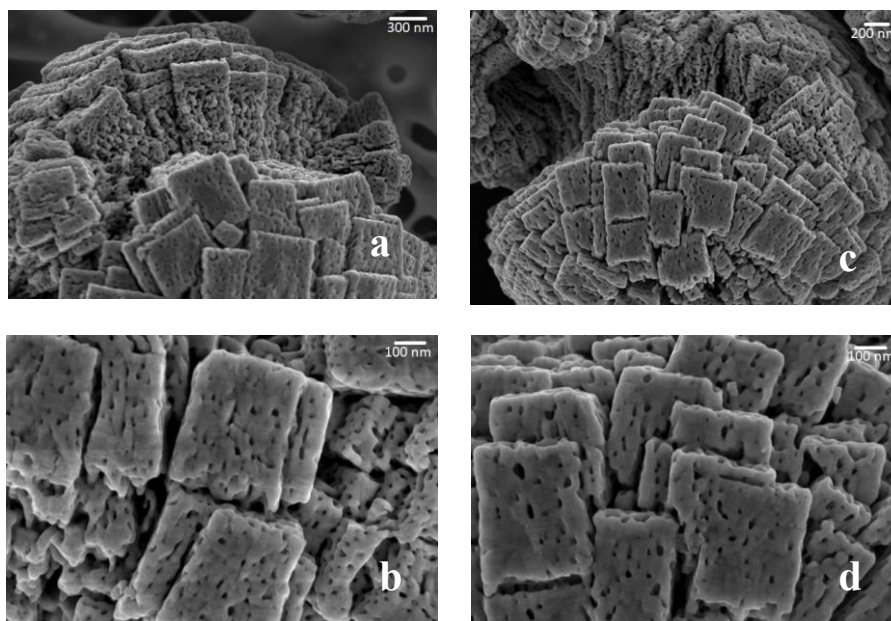


Figure 3.6: FESEM images of (a,b) Cu-06 (c,d) Cu-1 catalysts.

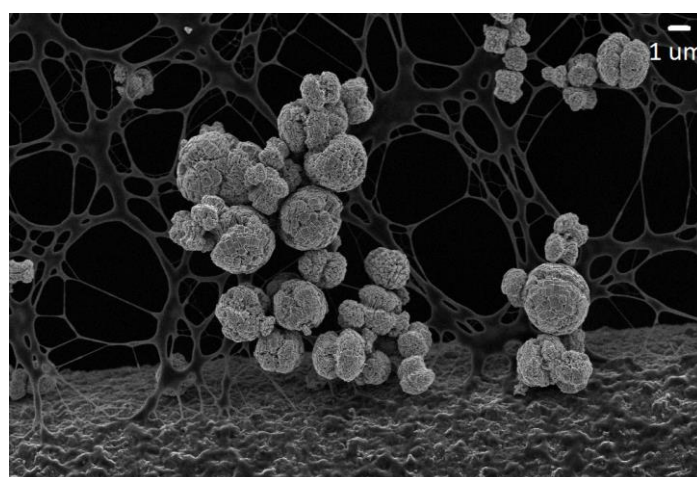


Figure 3.7: FESEM images of Cu-1 at a lower Magnification, 10 KX

3.2 Electrocatalytic activity results

The results of the electrochemical tests, faradaic efficiencies and productivity obtained for the different catalysts will be shown below.

3.2.1 Electrocatalytic activity

To examine the electrochemical behaviour of the prepared materials, Figures 3.8 and 3.9 show the cyclic voltammetric responses of the different catalyst. The red curve represents the cyclic voltammetry carried out with N_2 and the blue line with CO_2 . In the figures we observe an increase in activity in the presence of CO_2 with respect to N_2 , which may be associated with the reduction of CO_2 by the catalysts. The voltammograms show that the reduction process for CuZA-06-03-01, CuZA0625-0325-005, CuZ-06-03 and CuZ-035-035 starts around -0.2 V vs. RHE. However, at potentials more negative than -0.8 V, the reduction response can be attributed mainly to the reduction of CO_2 for the catalysts just mentioned. As for the Cu-06 and Cu-1 catalysts, from the figure it seems that the CO_2 has not been converted

because the behaviour with CO₂ overlaps the behaviour obtained when the test was done with an inert. It may be that high currents in the presence of N₂ are due to material reduction. However, later (with the product analysis) it is verified that indeed there was a conversion of CO₂.

Figures 3.10, 3.11 and 3.12 show the chronoamperometries carried out for the reduction of carbon dioxide. The results are grouped in the same way they have been grouped before. The first chronoamperometries compare the current densities obtained for the same catalyst by applying three different potentials (-1.5 V, -1.75 V, -2 V) after performing the pre-reduction process. The second chronoamperometries group compares the current densities obtained to the same potential (-2 V) with and without the pre-reduction process to study their influence on the performance of the catalyst. As observed in the XRD, the crystalline phase of copper achieved with the synthesis and the subsequent calcination was CuO. However, in other studies the formation of hydrocarbons and methanol has been detected as the main product in electrodes based on Cu₂O. There have also been observed decreases in the overpotential for CO₂ reduction and higher stability in electrodes based on Cu₂O/Cu (Lázaro, et al., 2017). In addition, it was found that copper oxide (I) was more active than copper oxide (II) when combined with Zn (Brett, et al., 2018). These are the reasons why a pre-reduction process is carried out, with the aim of obtaining a mixture of oxidation states of copper and evaluate their influence on the performance of the catalysts. It is important to mention that it is possible to obtain different oxidation states of copper from different synthesis methods, but with the synthesis procedure carried out in this thesis only the CuO crystalline phase was obtained, it was decided to perform the pre-reduction with N₂ to the conditions specified in previous sections.

Analyzing the obtained results, in Figures 3.10, 3.11 and 3.12 the chronoamperometries, in which the current densities are compared at different applied potentials, reflect an expected behaviour. In all cases was observed how the obtained current density is directly proportional to the applied potential. As for the second chronoamperometry, an interesting result was observed in all catalysts that were synthesized with Zn and/or Al precursors. The current density the pre-reduction test was smaller than the current density without the pre-reduction test. On the contrary, the Cu-06 and Cu-1 catalysts showed a higher current density when they were subjected to the pre-reduction process. This can be explained because the ZnO and Al₂O₃ phases have an important role in the stabilization of the Cu (II) species. That is, Al₂O₃ and ZnO affect the dispersion of reduced copper species. However, the reduction process is much slower for alumina-containing samples compared to the binary CuO/ZnO sample (Moretti, et al., 2006). In the catalysts that had no impediments to the pre-reduction process (Cu-1 and Cu-06), it was observed that this process effectively generated higher current densities, as shown in Figure 3.10. Unfortunately, in the time of this thesis work, no methods were used to know the final oxidation state of the catalysts that were used for CO₂ electroreduction after the pre-reduction process. It would be interesting to define this feature in a future work.

Figure 3.13 shows the LSV for the catalysts, comparing the test results for each one with and without pre-reduction at the same potential (-2 V). Again, higher current densities are observed with the pre-reduction test for the catalysts synthesized using only copper as precursor, that is, Cu-06 and Cu-1. The catalytic activity of the catalysts increases in the order Cu-06 < CuZ-06-03 < CuZA-06-03-01. This indicates that although ZnO and Al₂O₃ act as stabilizers of the oxidation state of copper (II) (thus hindering pre-reduction), they play an important role in the dispersion of the active phase of the catalyst, indeed they allow to obtain

greater surface areas, thus improving the catalytic activity. In fact, the catalysts that were synthesized from Cu/Zn/Al, that is CuZA-06-03-01 and CuZA-0625-0325-005, showed a significantly higher catalytic activity (higher negative current density). However, the catalytic activity between these last two catalysts was very similar, being slightly higher for CuZA-0625-0325-005. It can be probably because the latter catalyst was synthesized with a greater amount of the active phase (i.e. Cu). The same is observed when comparing the CuZ-06-03 and CuZ-065-035 catalysts, as well as, the Cu-06 and Cu-1 ones. In both cases, the catalyst that was synthesized with a higher concentration of the Cu active phase showed a greater catalytic activity. For the CuZA-0625-0325-005 and CuZ-065-035 catalysts, current densities of 104 and 108 mA/cm² were obtained, respectively. This catalytic behaviour is important because it brings us closer to more practical current densities (> 200 mA/cm²) (Jiao , et al., 2018).

In any case, it is important to verify which are the products that are being produced because, for example, the current density does not provide us information about the hydrogen formation respect to the CO₂ reduction. This will be studied later with calculations of faradaic efficiencies and productivity.

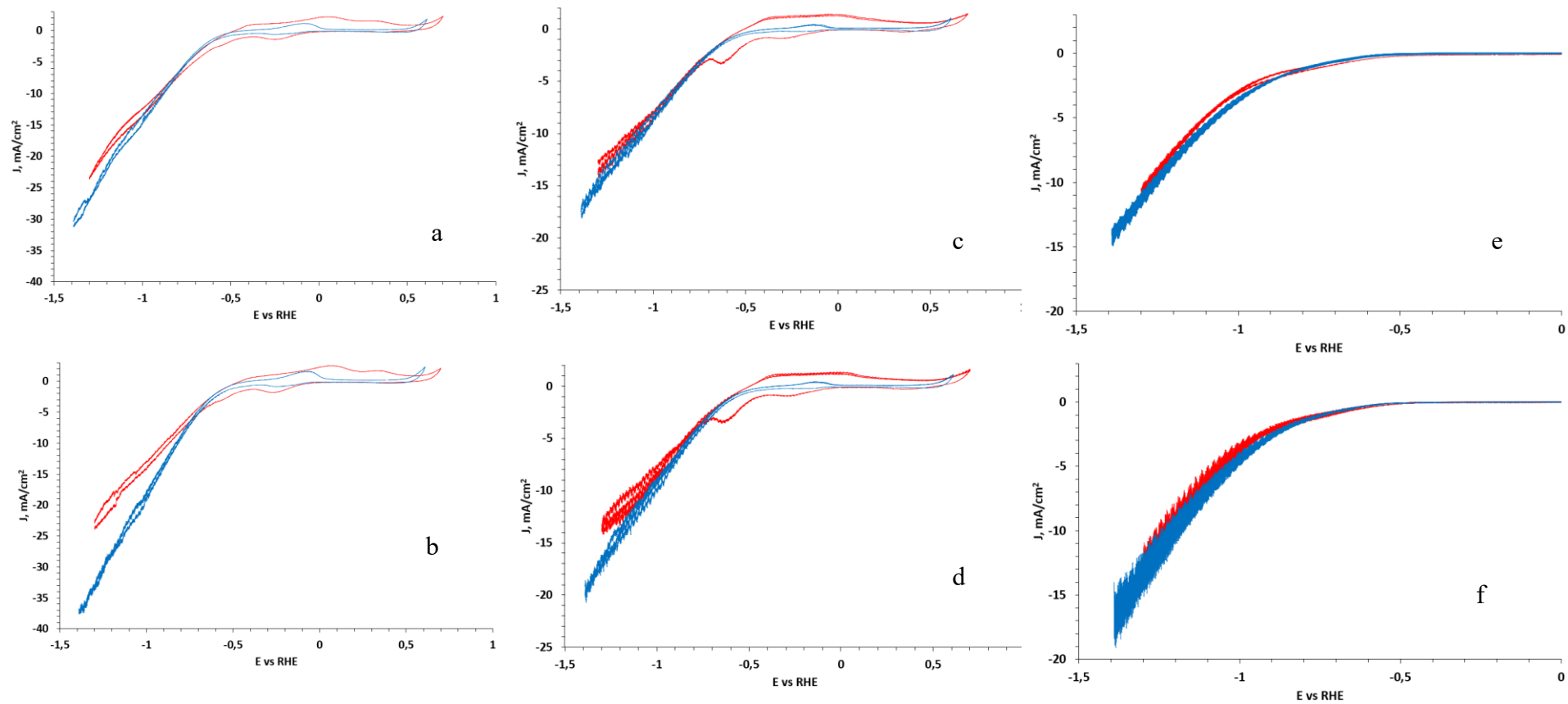


Figure 3.8: N₂ (red), CO₂ (blue). CV Without Pre-reduction for: CuZA-06-03-01 (a) CuZ-06-03 (c) Cu-06 (e) CV With Pre-reduction for: CuZA-06-03-01 (b) CuZ-06-03 (d) Cu-06 (f).

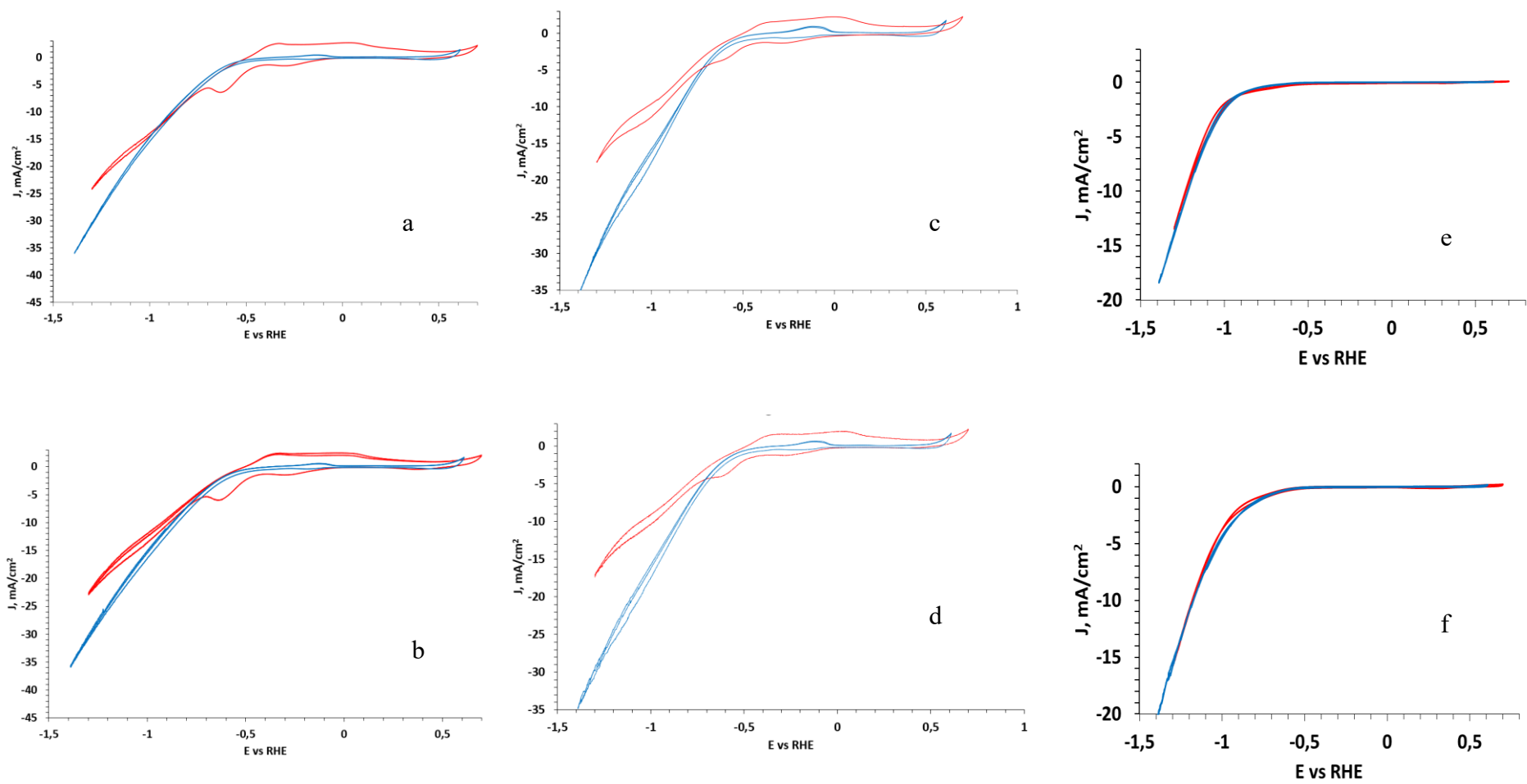


Figure 3.9: N₂ (red), CO₂ (blue). CV Without Pre-reduction for: CuZA-0625-0325-005 (a) CuZ-065-035 (c) Cu-1 (e) CV With Pre-reduction for: CuZA-0625-0325-005 (b) CuZ-065-035 (d) Cu-1 (f).

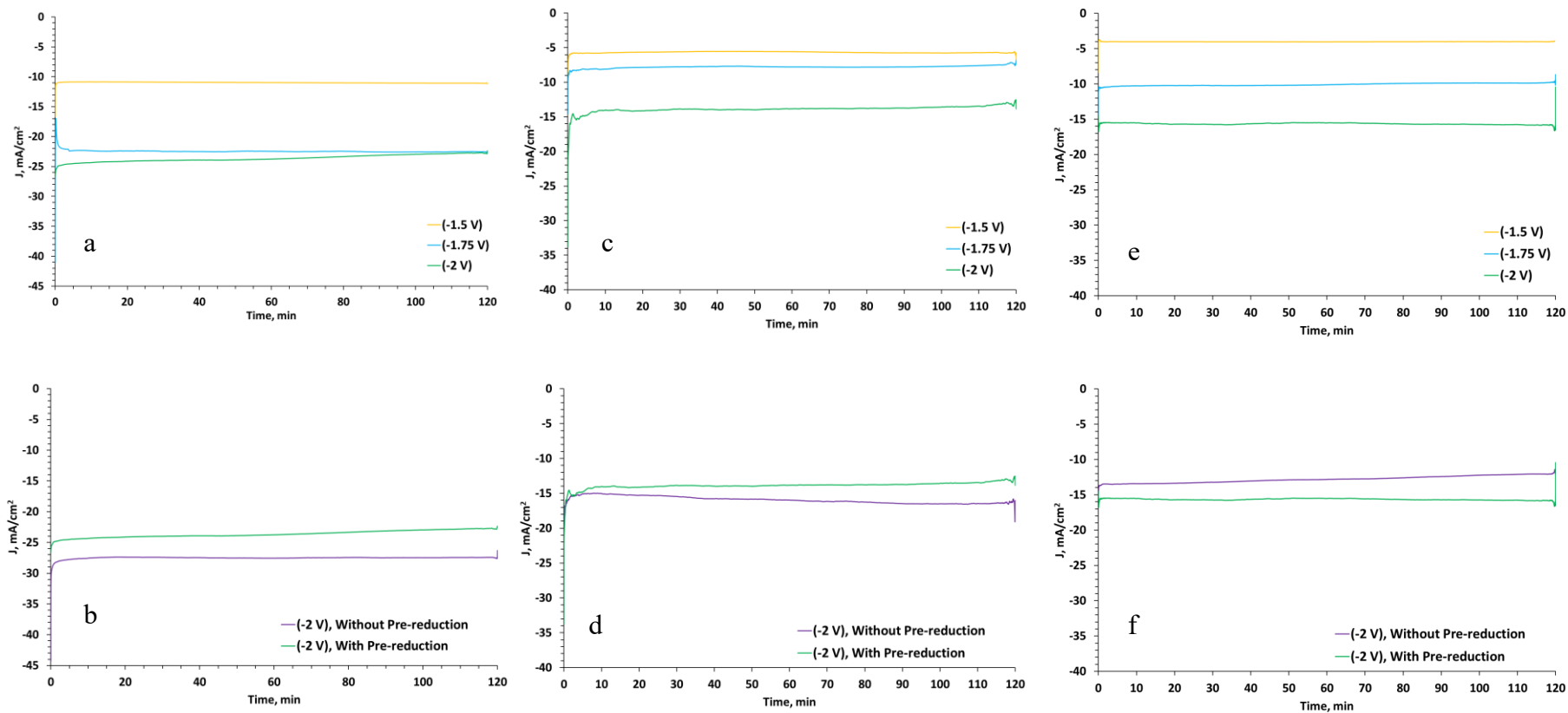


Figure 3.10:Chronoamperometry at different applied potentials of the CuZA-06-03-01 (a), CuZA-06-03 (c) and CuZ-06 (e) catalysts after their pre-reduction. Chronoamperometry at -2 V vs. Ag/AgCl of the CuZ-06-03-01 (b) Cu-06-03 (d) and Cu-06 (f) with and without pre-reduction.

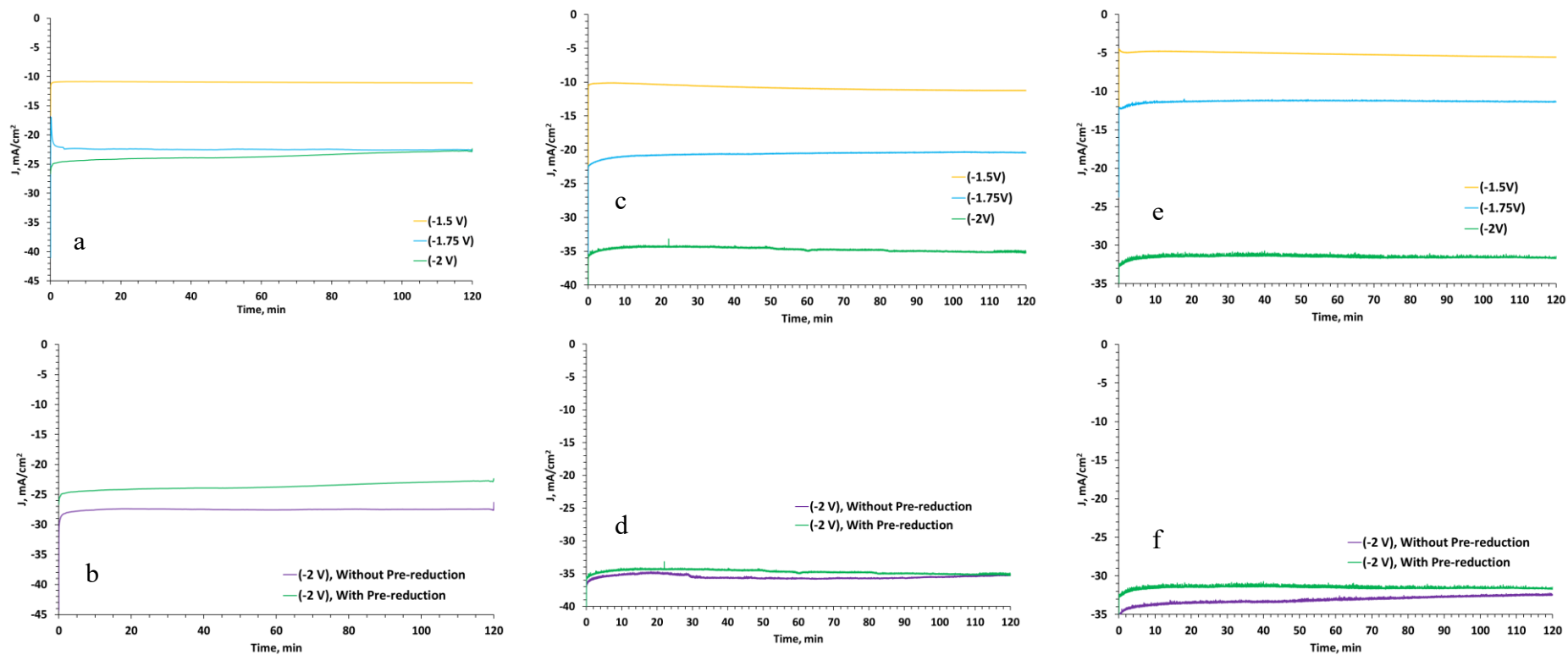


Figure 3.11: Chronoamperometry at different applied potentials of the CuZA-06-03-01 (a), CuZA-0625-0325-005(c) and CuZ-065-035 (e) catalysts after their pre-reduction. Chronoamperometry at -2 V vs. Ag/AgCl of the CuZ-06-03-01 (b) CuZA-0625-0325-005 (d) and CuZ-06535 (f) with and without pre-reduction

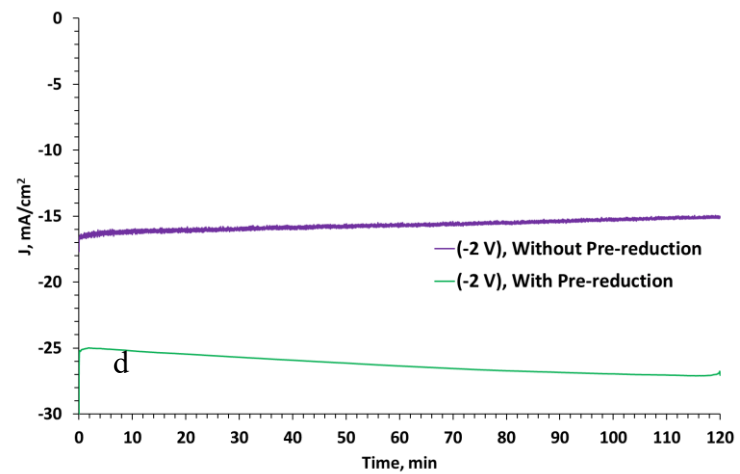
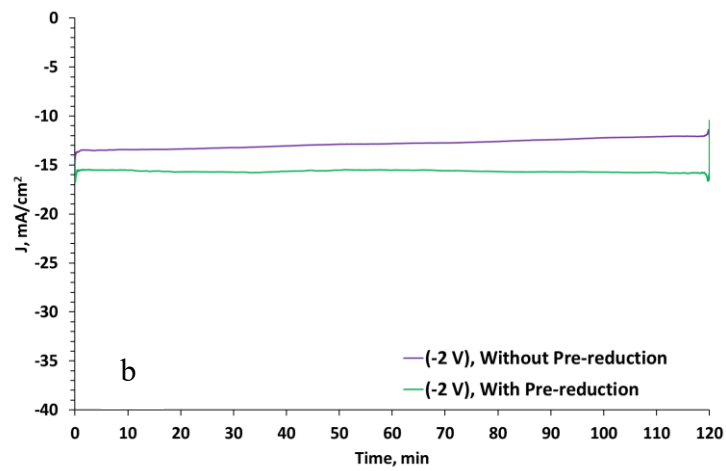
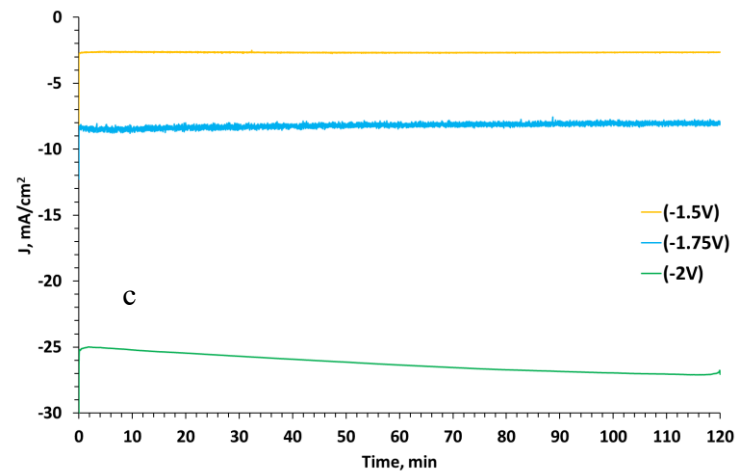
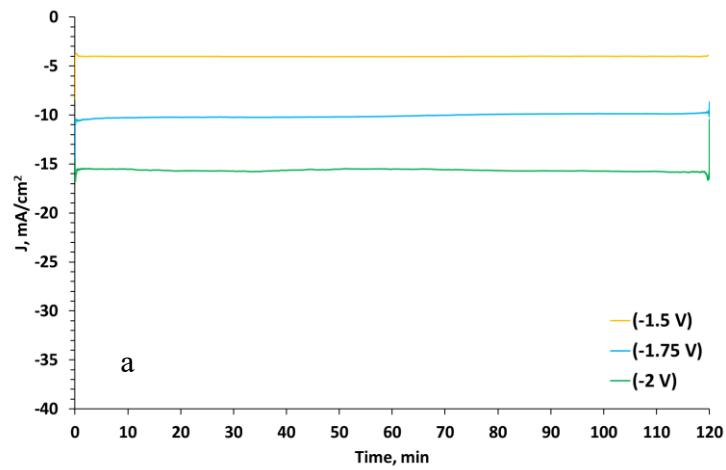


Figure 3.12: Chronoamperometry at different applied potentials of the Cu-06 (a), Cu-1(c) catalysts after their pre-reduction. Chronoamperometry at -2 V vs. Ag/AgCl of the Cu-06 (b) Cu-1(d) with and without pre-reduction

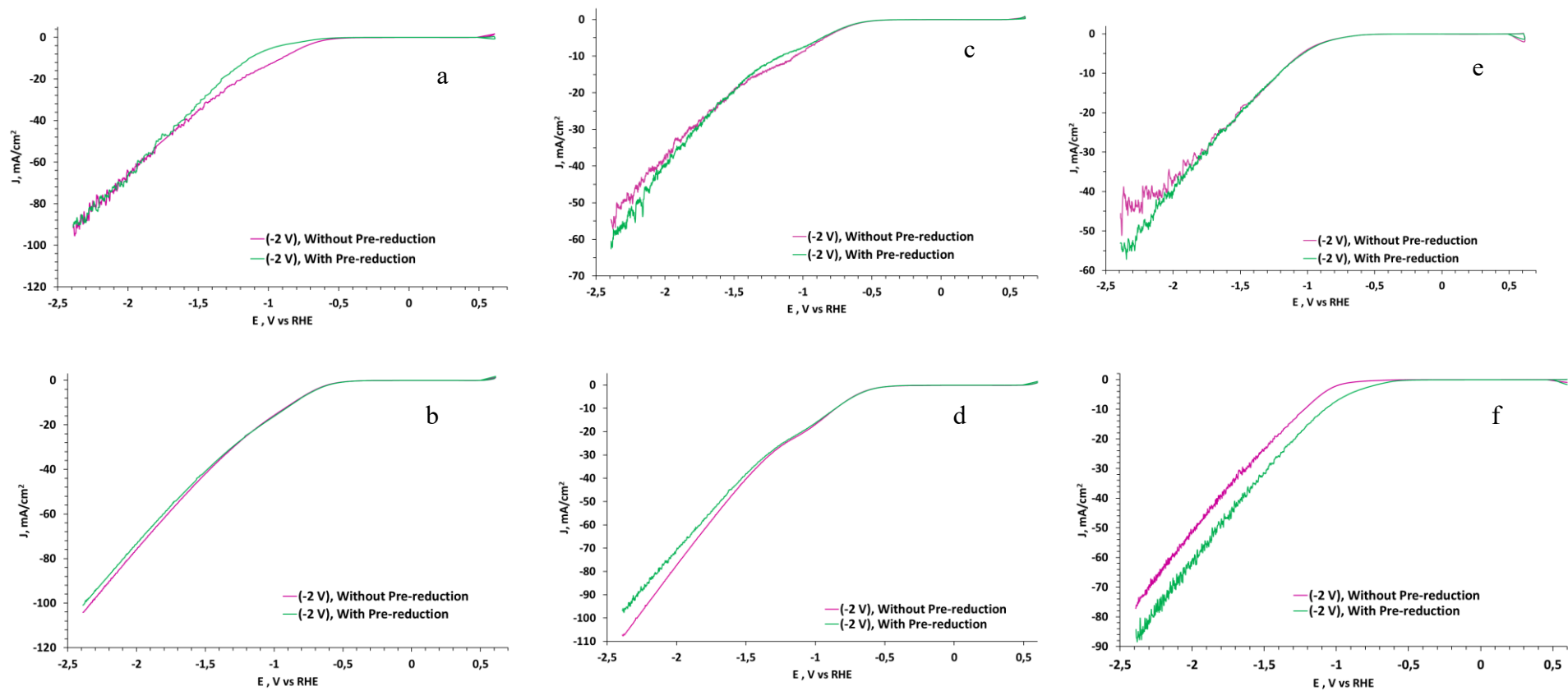


Figure 3.13: LSV of: (a) CuZA-06-03-01. (b) CuZA-0625-0325-005. (c) CuZ-06-03. (d) CuZ-065-035. (e) Cu-06. (f) Cu-1.

3.2.2 Faradaic efficiency

Faradaic efficiency was calculated with the following formula:

$$FE(\%) = \frac{znF}{Q} \times 100$$

Where z is the number of exchanged electrons required to obtain each products, n is the number of moles produced, F is the Faraday constant and Q represents the total charge applied in the process. The results will be shown by groups of catalysts and differentiating the products obtained for each potential applied. It should be noted that an effective catalyst for CO_2 reduction should be able to suppress the Hydrogen Evolution Reaction (HER) so that all the adsorbed hydrogen will be consumed only by CO_2 reduction and the subsequent hydrogenation to reduced species.

The results for the groups of catalysts are compared in Figure 3.14. Two figures are shown, one in which hydrogen formation is included and another in which relative Faradaic efficiency is shown, that is, without taking into account hydrogen formation. We observe that the overall Faradaic efficiency for H_2 production decreases in the following order: CuZA-06-03-01 > CuZ-06-03 > Cu-06.

On the other hand, it is observed that hydrogen production varies with the applied potential. In all the catalysts, more hydrogen was produced at the lowest potential (-1.5 V). This behavior was studied by Serov et al. who claim that the generation of H_2 predominates at less negative potentials and more negative potentials produce a range of products (Serov, et al., 2017). In their article they explain that although the absorbed atomic hydrogen is a species that participates in the reduction of CO_2 , it is assumed that the hydrogen evolution reaction occurs at a faster rate and with less negative potentials. This implies that the competitive occupation of active sites for absorbed CO_2 is slow and limits the availability of intermediates. The potentials to which H_2 and CO adsorbed are possible energy pathways for the electroreduction reaction of carbon dioxide are almost identical but clearly the greatest reduction of adsorbed CO has a larger barrier energy and, therefore, explains the preferential formation of H_2 to less negative potentials (Serov, et al., 2017). This also explains why CO has the second highest faradaic efficiency in all catalysts. On the other hand, the formation of formate, hydrogen and carbon monoxide in a two-electrons and two-protons reaction, is more facile compared to the formation of methanol from CO_2 in a six-electrons and six-protons reaction. The same applies to other compounds such as ethanol, acetone and 2-propanol that involve reactions of 12, 16 and 18 electrons, respectively.

In general it is observed that the faradaic efficiency for gases was much higher than for liquid products that were our main interest. The suppression of hydrogen formation is very important because the energy applied is used in the evolution of hydrogen instead of being used for the CO_2 reduction. However, the production of CO and H_2 mixtures, i.e. syngas with different CO/H_2 ratios, can also be exploited as fuels or has feedstock for the production of other chemicals like methanol by Fisher-Trops synthesis process. In this thesis we observed that depending on the nature of the catalyst and the reduction conditions (regarding the performance of the catalyst to which a previous reduction was made, it was observed that in general less hydrogen was produced.), it is possible to obtain a range of CO_2 electroreduction products.

On the other hand, because there are several reaction pathways that are energetically possible, the variation of potentials can be a useful tool to favor a specific product. For example, for catalysts CuZ-06-03 and Cu-06, methanol was produced by applying a potential of -1.5 V, as this potential varied, this compound ceased to be produced. The results obtained are interesting and can be used as a starting point to define conditions such as concentrations of precursors, structural promoters, working potentials and catalyst pre-treatments.

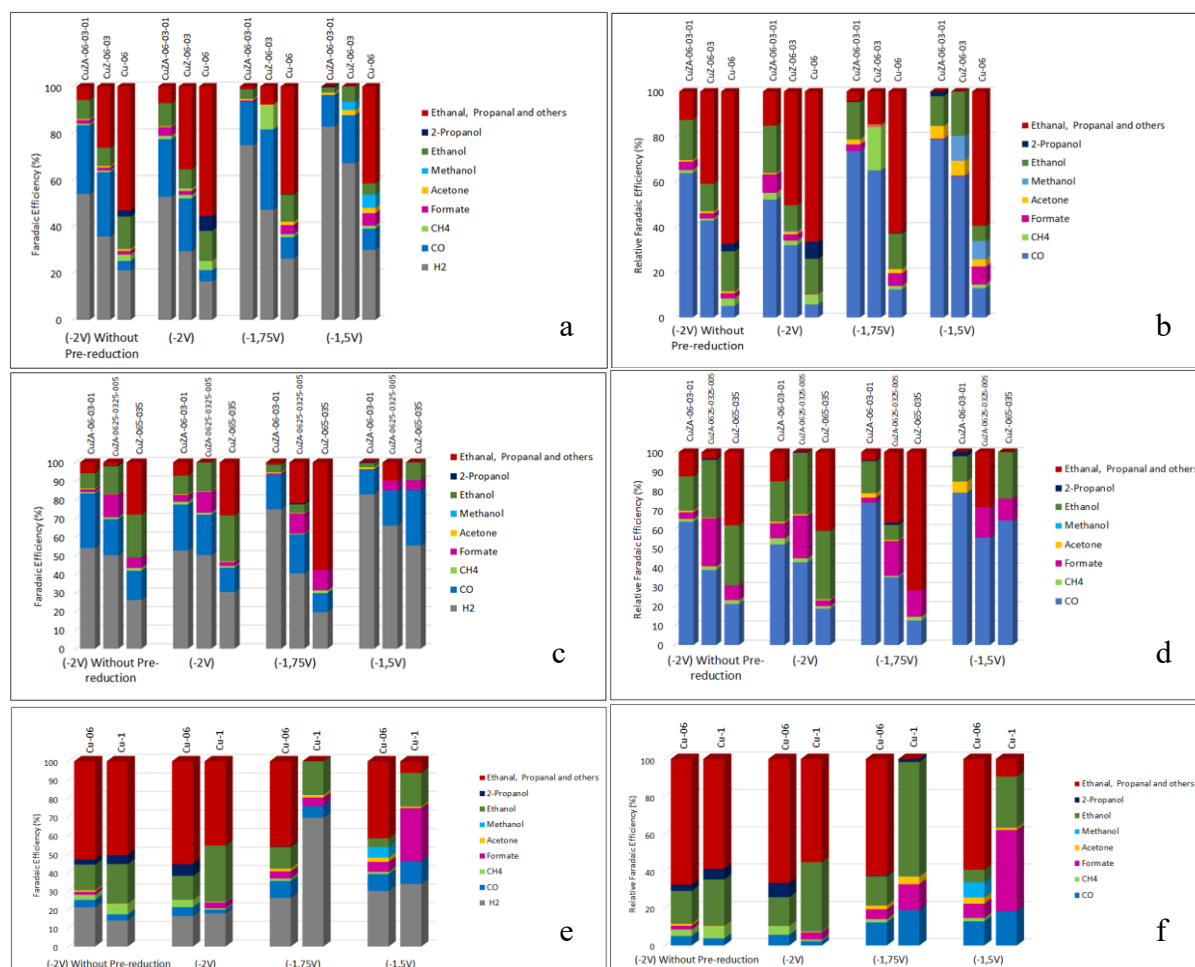


Figure 3.14: Comparison of (a,c,e) Faradaic efficiency and (b,d,f) Relative Faradaic efficiency of (a,b) CuZA-06-03-01/CuZ-06-03/Cu-06 catalysts; (c,d) CuZA-06-03-01/CuZA-0625-0325-005/CuZ-065-035 and (e,f) Cu-06/Cu-1 catalysts at different applied potentials.

3.2.3 Productivity

Figure 3.15 shows the productivity of the compounds that were produced in greater quantity: hydrogen, carbon monoxide, formate and ethanol. Productivities are divided by potential and expressed in units of mmol per hour per gram of catalyst. From this figure, we can verify that the highest productivities were achieved for the gaseous products, such as hydrogen and carbon monoxide. We also note that the amount of moles produced from hydrogen at the less negative potential (-1.5 V) was not greater than in the other potentials. This is because the calculation of the faradaic efficiency takes into account the current density, that is found as a denominator, and for lower potentials it was lower. On the other hand, we note that at higher potentials the production of CO increases while H₂ does not exhibit this behaviour. That is, the CO/H₂ ratio increases with the increase of the potential applied for CO₂ reduction and this behaviour is intensified when carrying out the pre-reduction process.

We also note that the CuZA-06-03-01 catalyst is the one that produces more moles of hydrogen. The CuZA-0625-0325-005 catalyst has very different productivities even though it has also been synthesized from Cu/Zn/Al. This indicates that not only the selection of precursors for the synthesis matters, surely there is an optimal proportion of the elements.

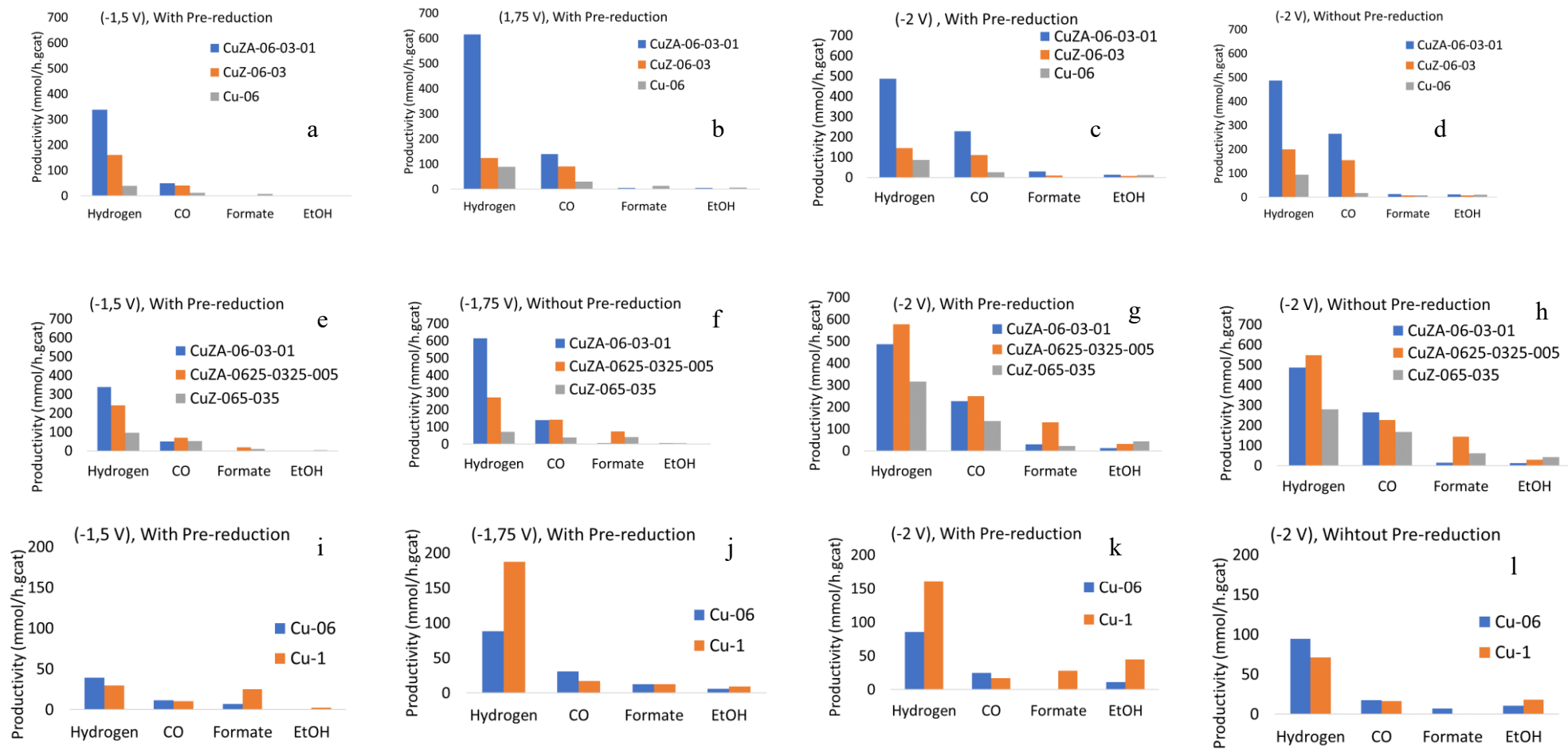


Figure 3.15: Productivity of: CuZA-06-03-01/CuZ-06-03/Cu-06 (a,b,c,d). CuZA-06-03-01/CuZA-0625-0325-005/CuZ065-035 (e,f,g,h). Cu-06/Cu-1 (i,j,k,l)

4. Conclusion

Six catalysts were synthesized using the co-precipitation method to study their performance in CO₂ electroreduction towards products with higher added value. The catalysts were synthesized using different proportions of Cu/Zn/Al, Cu/Zn and Cu. It was found that particle size can be affected by changing the concentration of precursors and this directly affects the surface area of the catalyst. From the surface areas obtained, we confirm that Al₂O₃ and ZnO serve to disperse the active phase of the catalyst because the catalysts that did not contain these promoters had significantly smaller surface areas. Depending on the nature of the catalyst and reduction conditions, it is possible to obtain a range of CO₂ electroreduction products. This range of product species from CO₂ reduction include hydrogen, carbon monoxide, methane, format, acetone, methanol, ethanol, 2-propanol, ethanal, propanal and other compounds. As for the reduction conditions, we find that Al₂O₃ and ZnO can intervene as stabilizers of a crystalline phase of copper, copper (II) in this case. Difficulting in this way the possibility of reducing Cu (II) to Cu (I) and/or Cu (0). For future work it is recommended to use a method to determine the crystalline phases obtained after performing pre-reduction treatment. Despite not having this information, we observed that the tests submitted to pre-reduction had a faradaic efficiency towards hydrogen lower than the tests that were not subjected to this pre-treatment. We verify that variations in the applied potential can induce obvious changes in the performance of the reactions. We note for example that at less negative potentials, higher faradaic efficiencies towards H₂ are obtained and for more negative potentials a wider range of products is produced by reducing hydrogen formation.

The catalytic activity of the catalysts was evaluated through electrochemical tests. The catalysts in general showed a good activity with current densities between 50 and 110 mA/cm² for the LSV. In addition, the rotating disk electrode (RDE) was a good instrument to carry out electrochemical studies and to reduce the mass transfer limitations that may exist due to the low solubility of CO₂ in an aqueous medium. As is known, the products obtained from CO₂ electroreduction depend on many factors such as catalyst, electrolyte, electrode potential and pH/medium used. For future work it would be interesting to evaluate the catalysts in a non-aqueous medium with the intention of reducing the formation of hydrogen, since the hydrogen formation occurs as a competitive reaction during CO₂ reduction in aqueous electrolytes.

Finally, the catalysts were more selective for gaseous products, with faradic efficiencies for gases up to 80% for some catalysts. Although this was not the initial objective of this work, it is an important result with respect to the production of syngas, which, like the liquid products of our interest, can also be used as fuel. According to these results, we consider that would be interesting to evaluate the performance of the catalysts with another type of cell configuration such as Gas Diffusion Electrode (GDE) cell, thus that Faradaic efficiencies of liquid products will be favoured with the operating conditions of this configuration.

In summary, more advances are needed to improve the key parameters for the electroreduction of CO₂ to hydrocarbons in order to get closer to real applications.

List of Symbols

IPPC	Intergovernmental Panel on Climate Change
CCS	Carbon capture and storage
EE	Energetic efficiency
CD	Current density
FE	Faradaic efficiency
RDE	Rotating Disk Electrode
RHE	Reversible hydrogen electrode
BET	Brunauer, Emmett and Teller Theory
XRD	X-ray diffraction
FESEM	Field emission scanning electron microscopy
VC	Vulcan XC 72R Carbon
CV	Cyclic voltammetry
CA	Chronoamperometry
LSV	Linear sweep voltammetry
HPLC	High performance liquid chromatography
GC	Gas chromatography
HER	Hydrogen evolution reaction

Figures

Figure 1.1: (a) Ball-and-stick model of carbon dioxide (b) Space-filling model of carbon dioxide.....	1
Figure 1.2: Natural process of the greenhouse effect. Figure taken from (Anderson, et al., 2016).....	2
Figure 1.3: Complexity of the climate system. Figure taken from (Anderson, et al., 2016)	3
Figure 1.4: Alternatives for CO ₂ management. Figure taken from (Lux Research for CO ₂ Sciences, 2016).....	5
Figure 1.5: Schematic illustration of the CO ₂ reduction reaction on Cu catalysts. Taken from (Marken & Fermin, 2018)	8
Figure 2.1: Synthesis process set up.....	13
Figure 2.2: Sequences of final steps in the synthesis. (a) Filtration and washing (b) Drying of the precipitate powder (c) Catalyst powder after calcination.....	13
Figure 2.3: Equipment to measure surface area (a) Degassing station (b) Instrument for analysis. Images taken from the official website of Micromeritics Instruments Corporation.	14
Figure 2.4: X-ray diffractometer. Image taken from the official website of Malvern Panalytical.	16
Figure 2.5: Instrument for FESEM	16
Figure 2.6: Rotating disk electrode (RDE).....	18
Figure 2.7: Electrode system.....	21
Figure 3.1: XRD comparison between CuZA-06-03-01 (black), CuZ-06-03 (red), Cu-06 (blue) catalysts.....	24
Figure 3.2: XRD comparison between CuZA-06-03-01 (black), CuZA-0625-0325-005 (red), CuZ-065-035 (blue).....	24
Figure 3.3: XRD comparison between Cu-06 (red), Cu-1 (blue).....	25
Figure 3.4: FESEM images of (a,b) CuZA-06-03-01 (c,d) CuZ-06-03 (e,f) Cu-06 catalysts.	26
Figure 3.5: FESEM images of (a,b) CuZA-06-03-01 (c,d) CuZA-0625-0325-005 (e,f) CuZ-065-035 catalysts.....	27
Figure 3.6: FESEM images of (a,b) Cu-06 (c,d) Cu-1 catalysts.	28
Figure 3.7: FESEM images of Cu-1 at a lower Magnification, 10 KX.....	28
Figure 3.8: N ₂ (red), CO ₂ (blue). CV Without Pre-reduction for: CuZA-06-03-01 (a) CuZ-06-03 (c) Cu-06 (e) CV With Pre-reduction for: CuZA-06-03-01 (b) CuZ-06-03 (d) Cu-06 (f)..	31
Figure 3.9: N ₂ (red), CO ₂ (blue). CV Without Pre-reduction for: CuZA-0625-0325-005 (a) CuZ-065-035 (c) Cu-1 (e) CV With Pre-reduction for: CuZA-0625-0325-005 (b) CuZ-065-035 (d) Cu-1 (f).	32
Figure 3.10: Chronoamperometry at different applied potentials of the CuZA-06-03-01 (a), CuZA-06-03 (c) and CuZ-06 (e) catalysts after their pre-reduction. Chronoamperometry at -2 V vs. Ag/AgCl of the CuZ-06-03-01 (b) Cu-06-03 (d) and Cu-06 (f) with and without pre-reduction.....	33
Figure 3.11: Chronoamperometry at different applied potentials of the CuZA-06-03-01 (a), CuZA-0625-0325-005(c) and CuZ-065-035 (e) catalysts after their pre-reduction. Chronoamperometry at -2 V vs. Ag/AgCl of the CuZ-06-03-01 (b) CuZA-0625-0325-005 (d) and CuZ-06535 (f) with and without pre-reduction	34
Figure 3.12: Chronoamperometry at different applied potentials of the Cu-06 (a), Cu-1(c) catalysts after their pre-reduction. Chronoamperometry at -2 V vs. Ag/AgCl of the Cu-06 (b) Cu-1(d) with and without pre-reduction.....	35
Figure 3.13: LSV of: (a) CuZA-06-03-01. (b) CuZA-0625-0325-005. (c) CuZ-06-03. (d) CuZ-065-035. (e) Cu-06. (f) Cu-1.	36

Figure 3.14: Comparison of (a,c,e) Faradaic efficiency and (b,d,f) Relative Faradaic efficiency of (a,b) CuZA-06-03-01/CuZ-06-03/Cu-06 catalysts; (c,d) CuZA-06-03-01/CuZA-0625-0325-005/CuZ-065-035 and (e,f) Cu-06/Cu-1 catalysts at different applied potentials. 38

Figure 3.15: Productivity of: CuZA-06-03-01/CuZ-06-03/Cu-06 (a,b,c,d). CuZA-06-03-01/CuZA-0625-0325-005/CuZ065-035 (e,f,g,h). Cu-06/Cu-1 (i,j,k,l) 40

Tables

Table 1.1: Physicochemical properties of CO ₂ . Table taken from (Wu & Dong Zhou, 2016).	1
Table 1.2: Main products of the electrochemical reduction of CO ₂	7
Table 1.3: Measurement conditions of electrochemical CO ₂ reduction reaction on various type of Cu electrodes. Taken from (Marken & Fermin, 2018)	10
Table 2.1: Specifications of synthesized catalysts	12
Table 2.2: Additional data of the RDE experiments	21
Table 3.1: Surface area	23

References

Albo, J., Alvarez Guerra, M., Castaño, P. & Irabien, A., 2012. Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol. *Green Chemistry*.

Anderson, T. R., Hawkins, E. & Jones, P. D., 2016. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour*, 40(3), pp. 178-187.

Bao-lin, Z., Juan-Juan, S., Wei, H., Jing, T., Wei-lin, Z., Shu-Rong, W., Shou-Min, Z., Wei-Ping, H., 2013. TiO₂ nts-supported copper oxide with improved catalytic performance for low temperature co-oxidation via cerium oxide modification. Volumen 58.

Birdja, Y. y otros, 2019. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels. *Nature Energy*, p. 732–745.

Brett, D. y otros, 2018. Electrochemical reduction of carbon dioxide on copper-based nanocatalysts using the rotating ring-disc electrode. *Electrochimica acta*, Volumen 283, pp. 1037-1044.

Chu, S., Cui, Y. & Liu, N., 2016. The path towards sustainable energy. *Nature Materials* , pp. 16-22.

Dasireddy, V. D. & Likozar, B., 2019. The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. *Renewable Energy*, Volumen 140, pp. 452-460.

Davis, S., Calderia, K. & Matthews, D., 2010. *Future CO₂ Emissions and Climate Change from Existing Energy Infrastructure*, s.l.: s.n.

Dempsey, J. y otros, 2017. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of chemical education*, Volumen 95, pp. 197-206.

De Coninck, H., A. Revi, M. Babiker, P. Bertoldi, M. Buckeridge, A. Cartwright, W. Dong, J. Ford, S. Fuss, J.-C. Hourcade, D. Ley, R. Mechler, P. Newman, A. Revokatova, S. Schultz, L. Steg, and T. Sugiyama, 2018: Strengthening and Implementing the Global Response. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Albo, J., Alvarez Guerra, M., Castaño, P. & Irabien, A., 2012. Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol. *Green Chemistry*.

Dicks, Andrew L. Rand, David A. J.. (2018). Fuel Cell Systems Explained (3rd Edition) - 3.10.3 Current Interruption. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011UCB92/fuel-cell-systems-explained/current-interruption>

Fagerlund, G. Mat. Constr. (1973) 6: 239. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1007/BF02479039>

Fan, Q. y otros, 2017. Electrochemical CO₂ reduction to C₂⁺ species: Heterogeneous electrocatalysts, reaction pathways, and optimization strategies. *Materials Today Energy*, pp. 280-301.

Fuller, Thomas F. Harb, John N.. (2018). *Electrochemical Engineering - 6.8 Rotating Disk Electrodes*. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011IB751/electrochemical-engineering/rotating-disk-electrodes>

Gutiérrez Sánchez, O. y otros, 2019. Recent advances in industrial CO₂ electroreduction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, Volumen 16, pp. 47-56.

Haghighi, M., Allahyari, S., Ebadi, A. & Hosseinzadeh, S., 2014. Ultrasound assisted co-precipitation of nanostructured CuO–ZnO–Al₂O₃ over HZSM-5: Effect of precursor and irradiation power on nanocatalyst properties and catalytic performance for direct syngas to DME. *Ultrasonics Sonochemistry*, Volumen 21, pp. 663-673.

Haribhakti, Paresh Joshi, P. B. Kumar, Rajendra. (2018). *Failure Investigation of Boiler Tubes - A Comprehensive Approach - 5.7.2 Production of X-rays*. ASM International. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011QEBG5/failure-investigation/production-of-x-rays>

IPCC, 2007: *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., XXX pp

Jacobson, M., 2019. The health and climate impacts of carbon capture and direct air capture. *Energy & Environmental Science*.

Jhong, H.-R. ‘., Ma, S. & Kenis, P. J., 2013. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. *Chemical Engineering*, Volumen 2, pp. 191-199.

Jiao , F. y otros, 2018. A Highly Porous Copper Electrocatalyst for Carbon Dioxide Reduction. *Advanced Materials*, Volumen 30.

Kongkachuichay, P., Rupprechter, G., Yigit, N. & Deerattrakul, V., 2019. The roles of nitrogen species on graphene aerogel supported Cu-Zn as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 580, pp. 46-52.

Koo-amornpattana, W. & Gesmanee, S., 2017. Catalytic hydrogenation of CO₂ for methanol production in fixed-bed reactor using Cu-Zn supported on gamma-Al₂O₃. *Energy Procedia*, Volumen 138, pp. 739-744.

KO, Frank K. Wan, Yuqin. (2014). *Introduction to Nanofiber Materials - 6.5.3.1 Linear-Sweep Voltammetry and Cyclic Voltammetry*. Cambridge University Press. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UBIP71/introduction-nanofiber/linear-sweep-voltammetry>

Lázaro, M. J., Pastor, E. & Perez Rodriguez, S., 2017. Noble metal-free catalysts supported on carbon for CO₂ electrochemical reduction. *Journal of CO₂ utilization*, Volumen 18, pp. 41-52.

Li, J. & Inui, T., 1996. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 137, pp. 105-117.

Likozar, B. & Dasireddy, V., 2019. The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. *Renewable Energy*, Volumen 140, pp. 452-460.

Lucas-Consuegra, A. y otros, 2018. Gas-phase electrocatalytic conversion of CO₂ to chemicals on sputtered Cu and Cu-C catalysts electrodes. *Energy Chemistry*.

Lux Research for CO₂ Sciences, 2016. *Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization*, s.l.: s.n.

Marken, F. & Fermin, D., 2018. 1.1 Introduction to the (Photo-)Electrochemical Reduction of CO₂. En: *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide - Overcoming the Limitations of Photosynthesis*. s.l.:Royal Society of Chemistry.

Moretti, G., Ferraris, G., Fierro, G. & Jacono, M., 2006. An XPS study of the reduction process of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts obtained from hydroxycarbonate precursors. *Surface and Interface analysis*, Volumen 38, pp. 224-228.

Prentice, I. y otros, 2001. *The Carbon Cycle and Atmospheric Carbon Dioxide*. In *Climate change 2001: The scientific basis*, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, Cambridge.

Revie, R. Winston. (2011). Uhlig's Corrosion Handbook (3rd Edition) - 84.2.4 Rotating-Disk Electrode. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008U0HY2/uhlig-s-corrosion-handbook/rotating-disk-electrode>

Schüth, F., Vukojevic, S. & Baltes, C., 2008. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Journal of Catalysis*, Volumen 258, pp. 334-344.

Serov, A. y otros, 2017. Selective CO₂ electroreduction to C₂H₄ on porous Cu films synthesized by sacrificial support method. *Journal of CO₂ utilization*, Volumen 19, pp. 137-145.

Strasser, P. y otros, 2014. Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO₂ on Cu. *American Chemical Society*.

Tae Song, J., Song, H., Kim, B. & Oh, J., 2019. Towards Higher Rate Electrochemical CO₂ Conversion: From Liquid-Phase to Gas-Phase Systems. *Catalyst*.

Talam,S., Karumuri, S., Gunnam,N., 2012. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. ISRN Nanotechnology.

Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.

Wu, J. & Dong Zhou, . X., 2016. Catalytic conversion of CO₂ to value added fuels: Current status,challenges, and future directions. *Chinese Journal of Catalysis*, Issue 37.