

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 949 032**

51 Int. Cl.:

C25B 3/25 (2011.01)

B01J 35/00 (2006.01)

C25B 11/04 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2019 PCT/EP2019/069040**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2020 WO20020691**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2019 E 19748754 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3827114**

54 Título: **Catalizadores para reducción electroquímica de CO₂ y métodos asociados**

30 Prioridad:

23.07.2018 US 201862701980 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.09.2023

73 Titular/es:

THE GOVERNING COUNCIL OF THE UNIVERSITY OF TORONTO (50.0%)

Banting Institute 100 College Street, Suite 413 Toronto, ON M5G 1L5, CA y

TOTALENERGIES ONETECH (50.0%)

72 Inventor/es:

**ZHONG, MIAO;
WANG, CHUANHAO;
MIN, YIMENG;
IP, ALEXANDER y
SARGENT, EDWARD**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 949 032 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores para reducción electroquímica de CO₂ y métodos asociados

5 **Campo técnico**

El campo técnico generalmente se refiere a métodos catalíticos para la reducción de CO₂ y, más particularmente, a electrocatalizadores compuestos por material de Cu-Al multimetálico y métodos asociados de fabricación y uso en la reducción electroquímica de CO₂.

10

Antecedentes

La conversión electroquímica eficiente del dióxido de carbono (CO₂) en valiosos combustibles y compuestos a base de carbono es deseable y la tecnología que mejora dicha conversión puede, por ejemplo, permitir el almacenamiento de electricidad renovable intermitente, así como reducciones netas de emisiones de gases de efecto invernadero. El cobre ha sido el electrocatalizador predominante para la producción de productos multicarbonados. Sin embargo, lograr una alta selectividad y productividad para ciertos productos químicos deseados (por ejemplo, etileno, una materia prima industrial altamente demandada) no ha cumplido con los requisitos de operación práctica (por ejemplo, densidad de corriente superior a 250 mA cm⁻², tensión de celda aplicada por debajo de 3 V, eficiencia faradaica para un determinado producto deseado al menos por encima del 70 %).

15

20

El documento US2018057950 describe métodos para reducir electroquímicamente el dióxido de carbono para proporcionar un producto. Los métodos pueden comprender poner en contacto el dióxido de carbono con un catalizador de electrorreducción en una celda electroquímica y aplicar un potencial a la celda electroquímica para formar el producto. El catalizador de electrorreducción puede comprender un catalizador de Cu nanoporoso, un catalizador de Cu-M nanoporoso o una combinación de los mismos, donde M es un metal elegido entre Pt, Ir, Pd, Ag, Au, Rh, Ru, Zn, Sn, Ni, Fe, Re, Ga, In, Cd, Tl y Ti. El producto puede comprender un alcano C2-C3, un alqueno C2-C3, un alcohol C2-C3, un ácido carboxílico C2-C3, un aldehído C2-C3 o una combinación de los mismos.

25

El documento AU2016305184 se refiere a un electrodo de difusión de gas que comprende un vehículo, preferentemente que contiene cobre, y una primera capa que tiene al menos cobre y al menos un aglutinante, en donde la primera capa tiene poros y/o canales hidrófilos e hidrófobos, que comprende además una segunda capa que tiene cobre y al menos un aglutinante, en donde la segunda capa está ubicada en el vehículo y la primera capa está ubicada en la segunda capa, en donde el contenido de aglutinante en la primera capa es menor que en la segunda capa. Este documento se refiere además a un método para producir un electrodo de difusión de gas de este tipo y una celda de electrólisis que comprende un electrodo de difusión de gas de este tipo.

30

35

El documento US2015056385 trata sobre un método de formación de estructura de cableado de Cu. En dicho método, se forma una película de barrera que sirve como barrera de difusión de Cu al menos sobre una superficie de un rebaje en una primera película aislante formada sobre un sustrato, y el rebaje se llena con una película de Cu que contiene Al. Se forma un cableado de Cu a partir de la película de Cu que contiene Al, y se forma una capa superior que incluye una película de Ru sobre el cableado de Cu. Adicionalmente, se forma una capa de interfaz que contiene una aleación de Ru-Al en una interfaz entre el cableado de Cu y la capa de tapa por calor generado al formar la capa de tapa o por un tratamiento térmico realizado después de formar la capa de tapa. Se forma una segunda película aislante sobre la capa superior.

40

45

Existe la necesidad de técnicas y materiales catalíticos mejorados para una reducción electroquímica eficiente del CO₂ y métodos y sistemas relacionados para producir compuestos químicos.

50 **Sumario**

Electrocatalizadores multimetálicos para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados puede incluir Cu y al menos un metal seleccionado de Ge, Ga, Sn, Si, Ag, Au, Zn y Al. Con preferencia, incluyen un material de Cu-Al que se puede eliminar y formar como una capa catalítica en una membrana de difusión de gas. El material de Cu-Al multimetálico puede incluir del 1 % en peso al 50 % en peso de Al y del 50 % en peso al 99 % en peso de Cu, por ejemplo. El Al se puede implantar con iones en el Cu o el Al se puede evaporar en el Cu y permanece después del grabado químico. El electrocatalizador puede tener una región superficial que sea nanoporosa. También son posibles otras composiciones de electrocatalizador multimetálico. Los electrocatalizadores pueden tener varias propiedades, características estructurales, composiciones químicas y sus estados químicos como se describirá con detalle más adelante.

55

60

Los electrocatalizadores se pueden implementar en la reducción electrocatalítica de CO₂ en al menos un compuesto multicarbonado, tal como etileno. La reducción electrocatalítica de CO₂ se puede realizar en un medio alcalino, tal como hidróxido de potasio.

65

Los electrocatalizadores se pueden fabricar mediante la deposición en fase de vapor de Al sobre una superficie de Cu

y atacando químicamente la aleación metálica para producir un material de Cu-Al desaleado, o mediante la implantación de iones de Al en Cu, por ejemplo.

5 Se ha descubierto que los electrocatalizadores y los métodos y usos asociados proporcionan una funcionalidad ventajosa relacionada con la producción de reducción electrocatalítica de CO₂ en compuestos multicarbonados.

10 Por consiguiente, de acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona un electrocatalizador para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados, notable porque el electrocatalizador comprende un material multimetálico que comprende un metal primario que es cobre (Cu) y al menos un metal potenciador que es aluminio (Al), por lo tanto, el electrocatalizador comprende un material de Cu-Al multimetálico que se forma como una capa catalítica y comprende una región superficial que tiene un grosor entre 1 nm y 3 nm según lo determinado por espectroscopía electrónica Auger y porque al menos la región superficial es nanoporosa y comprende un contenido de Al del 3 % en peso a 30 % en peso y un contenido de Cu del 70 % en peso al 97 % en peso.

15 En una realización preferida, la invención proporciona un electrocatalizador para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados, notable porque el electrocatalizador comprende un material de Cu-Al multimetálico. Con preferencia, el material de Cu-Al multimetálico consiste en Cu y Al.

20 Sorprendentemente, los Inventores han encontrado un nuevo catalizador a base de cobre de electrorreducción de CO₂, tal como, que comprende un material de Cu-Al multimetálico con proporciones variables de concentraciones de Al en la superficie, que muestra superior actividad de electrorreducción de CO₂ a valiosos productos multicarbonados (por ejemplo, etileno).

25 Luego, los inventores desarrollaron una deposición física de vapor y un proceso de grabado químico para fabricar de manera escalable catalizadores de Cu-Al nanoporosos que permiten una producción altamente selectiva de etileno con una eficiencia faradaica de CO₂-etileno récord del 80 % a una densidad de corriente aplicada sin precedentes de 600 mA·cm⁻² (-1,8 a -2,1 V frente a RHE) en un sistema de celda de flujo. Este resultado mejora enormemente la selectividad y estabilidad de CO₂-etileno con una eficiencia de conversión de energía de electricidad a etileno de media celda bastante alta del 30 % que cumple fácilmente con los requisitos de operación práctica.

30 Los inventores descubren que las aleaciones de Cu-Al proporcionan múltiples sitios y orientaciones de superficie que exhiben energías de adsorción de CO óptimas cerca de la parte superior de la gráfica de actividad volcánica para la reducción de CO₂. La absorción de rayos X *in situ* revela además cómo Cu y Al permiten un entorno de coordinación de Cu favorable que mejora la dimerización de CC, la etapa determinante de la velocidad de CO₂ a los productos C2.

35 Con preferencia, la una o más de las siguientes características se pueden utilizar para definir mejor el material de Cu-Al multimetálico:

- El material de Cu-Al multimetálico es un material de Cu-Al no aleado.
- 40 - El material de Cu-Al multimetálico comprende del 1 % en peso al 50 % en peso de Al basado en el peso total del material de Cu-Al multimetálico, preferentemente, del 2 % en peso al 40 % en peso de Al, más preferentemente, del 3 % en peso al 30 % en peso de Al.
- El material de Cu-Al multimetálico comprende del 50 % en peso al 99 % en peso de Cu, basado en el peso total del material de Cu-Al multimetálico, preferentemente del 80 % en peso al 98 % en peso, más preferentemente del
- 45 70 % en peso al 97 % en peso de Cu.

En una realización, el material de Cu-Al multimetálico comprende Cu dopado con Al. En otra realización, el material de Cu-Al multimetálico comprende Al dopado con Cu.

50 Con preferencia:

- el electrocatalizador comprende una membrana de difusión de gas; y/o
- la capa catalítica se forma directamente sobre una membrana de difusión de gas; y/o
- 55 - la capa catalítica tiene un grosor entre 1 nm y 5000 nm determinado por microscopía electrónica de barrido de sección transversal; preferentemente de 10 a 5000 nm.

60 La invención utiliza evaporación térmica o pulverización conjunta para depositar la capa de catalizador sobre la membrana de difusión de gas. Para la evaporación térmica, el grosor de la capa de catalizador se controla con un sensor de grosor de película durante la deposición. Para el co-bombardeo, la tasa de depósito de cada material catalizador se mide primero depositándolo sobre sustratos planos de Si bajo las mismas condiciones de depósito utilizadas para depositar la capa de catalizador sobre la membrana de difusión de gas. Una vez conocida la tasa de deposición de cada material, el grosor de la película se puede controlar por su tiempo de deposición.

65 El grosor de la capa catalítica también se puede determinar mediante microscopía electrónica de barrido de sección transversal (SEM).

Se pueden usar una o más de las siguientes características para definir mejor la capa de catalizador:

- La capa de catalizador tiene un grosor que oscila entre 10 y 1500 nm según lo determinado por microscopía electrónica de barrido de sección transversal (SEM)
- La capa de catalizador tiene un grosor de al menos 15 nm según lo determinado por microscopía electrónica de barrido transversal (SEM), preferentemente al menos 50 nm y, más preferentemente, al menos 100 nm.
- La capa de catalizador tiene un grosor de como máximo 1200 nm según lo determinado por microscopía electrónica de barrido de sección transversal (SEM), preferentemente de, como máximo, 1000 nm y, más preferentemente, de como máximo 500 nm.

Según la invención el catalizador de Cu-Al puede ser de dos tipos:

- En una primera realización, el material de Cu-Al multimetálico utilizado como catalizador de Cu-Al se produce depositando primero la aleación de Cu-Al en una capa de difusión de gas y luego desaleando la aleación de Cu-Al mediante grabado químico. Después de la desaleación, el catalizador de Cu-Al multimetálico está en una estructura porosa. Una cierta cantidad de Al (1-50 % en peso de Al, 3-30 % en peso de Al en el caso óptimo) está presente en la superficie del catalizador.
- En una segunda realización, el material de Cu-Al multimetálico utilizado como catalizador de Cu-Al se produce depositando primero una capa de catalizador de Cu en una capa de difusión de gas y luego implantando Al en la capa de Cu para crear una superficie de Cu-Al.

En una realización preferida, el Cu y el Al en el material de Cu-Al multimetálico son morfológicamente estables después de cinco horas de reacción de electroreducción en electrolito alcalino.

Con preferencia, la concentración de Al en el material de Cu-Al multimetálico es estable después de cinco horas de reacción de electroreducción en electrolito alcalino.

El catalizador multimetálico de Cu-Al es morfológica y composítivamente estable después de cinco horas de reacción de electroreducción en el electrolito alcalino. El material de Cu-Al muestra una morfología porosa muy similar con diámetros de poro de 5-50 nm antes y después de la reacción química en el electrolito alcalino. Las concentraciones de Cu y Al en la superficie del catalizador de Cu-Al casi no cambian (variación de concentración dentro del 5 % en peso) antes y después de la reacción química.

Con preferencia, una o más de lo siguiente es cierto:

- Al menos la región superficial consiste en Cu y Al.
- Al menos la región de la superficie tiene poros que tienen diámetros de poros que oscilan entre 1 nm y 100 nm, o entre 5 nm y 20 nm según lo determinado por análisis HRTEM y HAADF.
- Al menos la región superficial tiene una distribución homogénea de Al y Cu.

En una realización preferida, el Cu en al menos la región superficial es Cu (111); con preferencia, el contenido de Al en el Cu (111) es de aproximadamente 8 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, o de aproximadamente 11 % en peso a aproximadamente 13 % en peso.

En otra realización, el Cu en al menos la región superficial es Cu (100); con preferencia, el contenido de Al en el Cu (100) es de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 15 % en peso.

Con preferencia, el metal potenciador aumenta la densidad del sitio catalítico con energía de reacción disminuida para la dimerización de C-C; con preferencia, la energía de reacción para la dimerización de C-C se reduce de 0,3 eV a 0,7 eV.

Con preferencia, el material multimetálico comprende poros terminados en metal potenciador.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención proporciona el uso del electrocatalizador como se define en el primer aspecto, para la reducción electrocatalítica de CO₂ en al menos un compuesto multicarbonado. Preferentemente, el al menos un compuesto multicarbonado comprende etileno.

En una realización preferida, la reducción electrocatalítica de CO₂ se realiza en un medio alcalino; con preferencia, el medio alcalino comprende hidróxido de potasio.

En una realización preferida adicional, la reducción electrocatalítica de CO₂ se realiza en una celda de flujo de tres electrodos.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención proporciona un proceso para la producción electroquímica de un compuesto multicarbonado a partir de CO₂, que comprende:

- poner en contacto con gas CO₂ y un electrolito con un electrodo que comprende el electrocatalizador como se define en cualquiera de los primeros aspectos tal que el CO₂ contacta con el electrocatalizador;
- aplicar una tensión para proporcionar una densidad de corriente para causar que el gas CO₂ entre en contacto con el electrocatalizador para convertirse electroquímicamente en el compuesto multicarbonado; y
- 5 - recuperar el compuesto multicarbonado.

Las una o más características siguientes se pueden utilizar para definir mejor el proceso de acuerdo con el tercer aspecto:

- 10 - La densidad de corriente proporcionada en la estructura de recogida de corriente está predeterminada para la conversión electroquímica selectiva del CO₂ en un compuesto multicarbonado diana.
- El compuesto multicarbonado objetivo es etileno o un alcohol.
- El electrolito comprende un compuesto alcalino.
- El electrolito comprende KOH y/u otras soluciones alcalinas.
- 15 - El proceso se lleva a cabo en una celda de flujo de tres electrodos.

De acuerdo con un cuarto aspecto, la invención proporciona un sistema para la electrorreducción de CO₂ para producir hidrocarburos multicarbonados, que comprende:

- 20 - una celda electrolítica configurada para recibir un electrolito líquido y gas CO₂;
- un ánodo;
- un cátodo que comprende un electrocatalizador como se define en cualquiera de los primeros aspectos y
- una fuente de tensión para proporcionar una densidad de corriente para causar que el gas CO₂ entre en contacto con el electrocatalizador para convertirse electroquímicamente en el hidrocarburo multicarbonado, que es
- 25 - opcionalmente etileno o un alcohol.

De acuerdo con un quinto aspecto, la invención proporciona un método para fabricar el electrocatalizador como se define en cualquiera de los primeros aspectos que comprende la deposición en fase de vapor seguida de grabado químico o implantación de iones.

30 De acuerdo con un sexto aspecto, la invención proporciona un método de fabricación de un electrocatalizador para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados, comprendiendo el método:

- producir un material metálico que comprende Cu y Al; y
- 35 - someter el material metálico a ataque químico para eliminar una parte del Al de una región superficial de la aleación metálica para producir un material de Cu-Al desaleado.

En una realización preferida, el método comprende producir el material metálico que comprende la deposición en fase de vapor de Al sobre una superficie de Cu; con preferencia:

- 40 - la deposición en fase de vapor que comprende evaporar Al sólido y formar una capa de Al depositada sobre la superficie de Cu para formar un material de Al sobre Cu evaporado.
- la capa de Al depositada tiene un grosor de aproximadamente 50 a 150 nm determinado por microscopía electrónica de barrido de sección transversal.
- 45 - la evaporación del Al sólido se realiza a una tasa de evaporación de aproximadamente 1-10 nm s⁻¹, 1-5 nm·s⁻¹ o 1-2 nm·s⁻¹.
- la evaporación del Al sólido se realiza a una presión base de aproximadamente 10⁻⁵ a 10⁻⁸ Torr (133,32 × 10⁻⁵ a 133,32 × 10⁻⁸ Pa).

50 En una realización preferida, el método comprende producir el material metálico que comprende la deposición en fase de vapor de Al sobre una superficie de Cu; con preferencia:

- el grabado químico comprende sumergir el material Al-sobre-Cu evaporado en una solución ácida para eliminar el Al.
- 55 - la solución ácida comprende solución de ácido clorhídrico.
- la solución de ácido clorhídrico comprende del 1 al 20 % en peso de ácido clorhídrico, preferentemente del 1 al 10 % en peso de ácido clorhídrico, más preferentemente del 1 al 5 % en peso de ácido clorhídrico.
- Comprendiendo, además, el método, después del grabado químico, lavado con agua para eliminar la solución ácida; con preferencia, que comprende además, después del lavado, secado al aire para eliminar el agua.
- 60 - Comprendiendo, además, el método, antes de producir la aleación metálica que comprende Cu y Al, depositar Cu en una capa de difusión de gas (GDL).
- el Cu se deposita por evaporación térmica sobre el GDL.
- el Cu forma una capa de Cu depositada sobre el GDL.
- la capa de Cu depositada tiene un grosor de aproximadamente 400 a 600 nm determinado por microscopía
- 65 - electrónica de barrido de sección transversal.

En una realización preferida, la producción del material metálico comprende la coevaporación de Al y Cu para formar una aleación de Cu-Al; con preferencia:

- El método comprende además depositar una capa de la aleación de Cu-Al sobre una capa de difusión de gas (GDL) antes del grabado químico.
- El método comprende además enfriar la aleación de Cu-Al depositada antes del grabado químico.
- El grabado químico comprende sumergir la aleación de Cu-Al en una solución ácida para eliminar el Al; preferentemente, la solución ácida comprende solución de ácido clorhídrico, y/o el método comprende además, después del grabado químico, lavado con agua para eliminar la solución ácida.

De acuerdo con un séptimo aspecto, la invención proporciona un método de fabricación de un electrocatalizador para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados, comprendiendo el método implantar iones de Al en Cu.

Descripción de figuras

Figura 1: Detección de Cu y compuestos basados en Cu mediante métodos computacionales. a, Energías de adsorción de CO calculadas por DFT (ΔE_{co}) de las superficies. Las energías se representan en una relación de escala en forma de volcán. Se añadió ruido aleatorio a los valores (ΔE_{co}) para distinguir diferentes puntos con mayor eficacia. b, representación t-SNE de 3494 sitios de adsorción en los que el método realizó cálculos de DFT. Todos los grupos de Cu-Al están etiquetados numéricamente. c, Sitios de coordinación representativos para cada uno de los grupos etiquetados en el diagrama t-SNE.

Figura 2: Esquema y caracterización del catalizador de Cu-Al desaleado, a, Esquema de un catalizador de Cu-Al nanoporoso sin aleación en una capa de difusión de gas para electrorreducción de CO₂. b, Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro angular de ángulo alto (HAADF-STEM) del catalizador de Cu-Al sin aleación antes (izquierda) y después (derecha) de 5 horas de electrorreducción de CO₂ a una densidad de corriente aplicada de 600 mA·cm⁻² en celdas de flujo. Las barras de escala para las imágenes SEM son 500 nm (arriba a la izquierda) y 200 nm (arriba a la derecha). Las barras de escala para las imágenes TEM son 200 nm (abajo a la izquierda) y 100 nm (abajo a la derecha). c, Imagen HAADF-STEM y espectros de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) del catalizador de Cu-Al desaleado. Las curvas n.º 1, 2, 3 en los espectros EELS representan los resultados EELS medidos en las áreas n.º 1, 2, 3 en la imagen HAADF-STEM correspondiente. Los resultados de EELS de Al, Al₂O₃, CuO, Cu₂O y Cu EELS se representan como referencias. La barra de escala es de 5 nm.

Figura 3: Análisis de las facetas (111) y (100) en distintas proporciones de concentraciones de Al. a, b, La distribución de los valores de ΔE_{co} para los sitios de adsorción en superficies de Cu (111) y (100) con diferentes cantidades de reemplazo de Al en la capa superior de átomos.

Figura 4: Rendimiento de electrorreducción de CO₂ en catalizadores de Cu-Al desaleado, Cu poroso y Cu depositados. a, Eficiencias faradaicas para productos gaseosos con catalizadores de Cu-Al desaleados a diferentes densidades de corriente aplicada y con catalizadores de Cu nanoporoso y Cu evaporado a una densidad de corriente constante de 600 mA·cm⁻² obtenido mediante cronopotenciometría. b, Eficiencias faradaicas para todos los productos a una densidad de corriente aplicada de 600 mA·cm⁻² con 17 muestras de Cu-Al desaleadas medidas. c, Curvas de corriente-potencial con catalizadores de Cu-Al desaleado, Cu nanoporoso y de Cu evaporado obtenidos a partir de escaneos de voltamperometría de barrido lineal. d, Densidad de corriente parcial de producción de C₂H₄ frente al potencial con catalizadores de Cu-Al desaleado, Cu nanoporoso y Cu evaporado. e, La actividad de electrorreducción de CO₂ de un catalizador de Cu-Al desaleado a una densidad de corriente aplicada de 600 mA·cm⁻². Eje izquierdo: potencial (V frente a RHE) frente a tiempo (s), eje derecho: Eficiencia faradaica de C₂H₄ (%) frente a tiempo (s).

Figura 5: a, Eficiencias faradaicas de la reducción de CO₂ en CO, H₂, CH₄ y C₂H₄ con Cu, Al-sobre-Cu (implante iónico) y Al-sobre-Cu (evap. + grabado); b, Densidad de corriente parcial de C₂H₄ frente al potencial con Cu, Al-sobre-Cu (implante iónico) y Al-sobre-Cu (evap. + grabado); c, Imágenes SEM de Al-sobre-Cu (implante iónico) antes y después de 5 horas de reacción RR de CO₂; d, Imágenes SEM de Al-sobre-Cu (evap. + grabado) antes y después de 5 horas de reacción RR de CO₂.

Figura 6: a, Eficiencias faradaicas de la reducción de CO₂ en CO, H₂, CH₄ y C₂H₄ con Cu-Al desaleado a diferentes densidades de corriente y con Cu y Cu poroso a 600 mA·cm⁻²; b, Eficiencia faradaica de la reducción de CO₂ a CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₅OH, fórmico, n-propanol con Cu-Al desaleado; c, Actividad de reducción de CO₂ de Cu-Al desaleado a 600 mA·cm⁻²; d, Imágenes SEM, TEM y EDX de Cu-Al desaleado antes y después de 5 horas de reacción RR de CO₂.

Figura 7: a-b, Espectros de estructura de borde cercano de absorción de rayos X in situ (XANES) del catalizador de Cu-Al desaleado antes, durante y después de pruebas de electrorreducción de CO₂ y espectros XANES ex situ de láminas de Cu, Cu₂O, CuO. c-d, Espectros de estructura de borde cercano de absorción de rayos X in situ

(XANES) del catalizador de Cu puro antes y durante el CO₂ Ensayos de electroreducción y espectros XANES ex-situ de láminas de Cu.

Figura 8: Esquema para la síntesis de diferentes catalizadores sobre capas de difusión de gas. a, Cu evaporado. b, Al-sobre-Cu implantado con iones. c, Al-sobre-Cu grabado por evaporación. d, catalizadores de Cu-Al desaleados.

Figura 9: Morfologías de catalizadores de Cu evaporado sobre capas de difusión de gas. a, Imágenes SEM de vista superior antes de electroreducción de CO₂. b, Imágenes SEM de vista superior después de 5 horas de electroreducción de CO₂ en KOH 1 M a una densidad de corriente aplicada de 600 mA·cm⁻² en una celda de flujo.

Figura 10: Morfologías de catalizadores de Al-sobre-Cu implantados con iones en capas de difusión de gas. a, Imágenes SEM de vista superior antes de electroreducción de CO₂. b, Imágenes SEM de vista superior después de 5 h electroreducción de CO₂ en KOH 1 M a una densidad de corriente aplicada de 600 mA·cm⁻² en una celda de flujo.

Figura 11: Morfologías de muestras de Al-sobre-Cu evaporadas y grabadas por evaporación en capas de difusión de gas. a, Imágenes SEM de vista superior de las muestras de Al-sobre-Cu evaporadas. b, Imágenes SEM de vista superior del catalizador de Al-sobre-Cu grabado evaporado antes de electroreducción de CO₂, c

Figura 12: Esquema del lado del cátodo en una configuración de celda de flujo.

Figura 13: Rendimientos de electroreducción de CO₂ sobre catalizadores de Cu, Al-sobre-Cu implantados con iones y Al-sobre-Cu grabados por evaporación. a, Eficiencias faradaicas de productos gaseosos en Cu puro, Al-sobre-Cu implantado con iones y grabado por evaporación obtenido de pruebas de cronopotenciometría a una densidad de corriente aplicada de 600 mA·cm⁻². b, Densidad de corriente parcial de producción de C₂H₄ frente al potencial en Cu puro, Al-sobre-Cu implantado con iones y grabado por evaporación.

Figura 14: Análisis espectroscópico de electrones Auger de un catalizador de Al-sobre-Cu implantado con iones, a, Imagen microscópica de electrones secundarios Auger. b, Espectros espectroscópicos Auger de barrido estrecho. c, Concentraciones de Cu y Al.

Figura 15: Análisis espectroscópico de electrones Auger de un catalizador de Al-sobre-Cu grabado por evaporación.

a, Imagen microscópica de electrones secundarios Auger. b, Espectros espectroscópicos Auger de barrido estrecho.

c, Concentraciones de Cu y Al.

Figura 16: Diagramas de Pourbaix. Diagramas de Pourbaix de a, Cu y b, Al a concentraciones iónicas de 1 μM. Los potenciales frente al electrodo de hidrógeno estándar (V frente a SHE) se pueden convertir a la escala de electrodo de hidrógeno reversible (V frente a RHE) de acuerdo con la ecuación de Nernst, V frente a

RHE = V frente a SHE + 0,059 × pH.

Figura 17: Análisis EDX de una muestra de Al-sobre-Cu implantada con iones tal como se preparó antes de electroreducción de CO₂. a, Concentraciones elementales.

Figura 18: Análisis EDX de una muestra de Al-sobre-Cu implantada con iones después de 5 horas de electroreducción de CO₂. a, Concentraciones elementales. Se observa potasio en la superficie después de la reacción.

Figura 19: Análisis EDX de una muestra de Al-sobre-Cu grabada por evaporación antes de electroreducción de CO₂. a, Mapeo EDX. b, Concentraciones elementales. Se observa cloro en la superficie debido al uso de solución de HCl en el proceso de grabado.

Figura 20: Análisis EDX de una muestra de Al-sobre-Cu grabada por evaporación después de 5 horas de electroreducción de CO₂. a, Mapeo EDX. b, Concentraciones elementales. Se observó potasio en la superficie después de la reacción.

Figura 21: Análisis EDX de un catalizador de Cu puro después de media hora de electroreducción de CO₂ en KOH 1 M con Al(OH)₄⁻ 1 mM. a, Mapeo EDX. b, Concentraciones elementales. El flúor procedía de la capa de PTFE/carbono en el electrodo de difusión de gas. Al fue electrodepositado sobre Cu a una densidad de corriente aplicada de 600 mA·cm⁻². Por consiguiente, se evitó disolver Al en la solución.

Figura 22: Análisis espectroscópico de electrones Auger de un catalizador de Cu puro después de 0,5 horas de electroreducción de CO_2 a 600 mA cm^{-2} en KOH 1 M con Al(OH)_4^- 1 mM. a, Imagen microscópica de electrones secundarios Auger. b, Espectros espectroscópicos Auger de barrido estrecho. c, Concentraciones de Cu y Al.

5 **Figura 23:** Rendimientos de electroreducción de CO_2 . Eficiencias Faradaicas para productos gaseosos con un catalizador de Cu puro a una densidad de corriente constante de 600 mA cm^{-2} en KOH 1 M con la presencia de Al(OH)_4^- 1 mM obtenido a partir de pruebas de cronopotenciometría.

10 **Figura 24:** Análisis EDX de un Cu puro después de sumergirlo en KOH 1 M con Al(OH)_4^- 1 mM durante 0,5 horas. a, Mapeo EDX. b, Concentraciones elementales. La invención seleccionó manualmente Al y el software EDX (Esprit 2.1) lo marcó automáticamente en rojo con un gran error del 43,81 %, indicando que Al estaba realmente fuera del límite de detección de EDX. Como se muestra en la imagen SEM en la Figura 19a, la morfología también cambió drásticamente. La mayor parte del Cu se disolvió en KOH 1 M dejando una fina Cu(OH)_2 nanocables para ser disueltos.

15 **Figura 25:** Imágenes SEM de vista superior del catalizador de Cu-Al desaleado con diferentes aumentos.

20 **Figura 26:** Análisis EDX en TEM de catalizadores de Cu-Al desaleados. a, catalizador de Cu-Al desaleado tal como se preparó, b, catalizador de Cu-Al desaleado después de 5 horas electroreducción de CO_2 en KOH 1 M a 600 mA cm^{-2} en una configuración de celda de flujo.

25 **Figura 27:** Análisis EDX en SEM del catalizador de Cu-Al desaleado tal como se preparó antes del electroreducción de CO_2 . a, Mapeo EDX. b, Concentraciones elementales. Se detectó cloro debido al uso de una solución de HCl al 5 % en peso en el proceso de grabado para preparar un catalizador de Cu-Al desaleado.

30 **Figura 28:** Análisis EDX en SEM de un catalizador de Cu-Al desaleado después de 5 horas de electroreducción de CO_2 . a, Mapeo EDX. b, Concentraciones elementales. Se detectó potasio debido al uso de electrolito KOH en electroreducción de CO_2 .

35 **Figura 29:** Imagen STEM-ADF del catalizador Cu-Al desaleado. La observación se realizó en la misma zona donde se realizó el estudio de análisis EELS

40 **Figura 30:** Análisis espectroscópico de electrones Auger de un catalizador de Cu-Al sin aleación tal como se preparó. a, Imagen microscópica de electrones secundarios Auger. b, Espectros espectroscópicos Auger de barrido estrecho. c, Concentraciones de Cu y Al.

45 **Figura 31:** Análisis espectroscópico de electrones Auger de un catalizador de Cu-Al desaleado después de 5 horas de electroreducción de CO_2 a 600 mA cm^{-2} . a, Imagen microscópica de electrones secundarios Auger. b, Espectros espectroscópicos Auger de barrido estrecho. c, Concentraciones de Cu y Al.

50 **Figura 32:** Diagrama de reacción de energía libre de Gibbs. Diagrama de reacción de energía libre de Gibbs del CO_2 absorbido a OC_2H_4 , un intermedio a C_2H_4 , y a CHOCH_3 , un intermedio a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, en la superficie de Cu (111) puro (líneas azules) y ML predijeron un 12 % de Al incorporado en la superficie de Cu (111) (líneas rojas). La estructura predicha por ML de Cu (111) con 12 % de Al incorporado se inserta en la parte inferior izquierda.

55 **Figura 33:** Diagrama de reacción de energía libre de Gibbs. Diagrama de reacción de energía libre de Gibbs del CO_2 absorbido a OC_2H_4 , un intermedio a C_2H_4 , y a CHOCH_3 , un intermedio a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, en la superficie de Cu (100) puro (líneas azules) y ML predijeron un 4 % de Al incorporado en la superficie de Cu (100) (líneas rojas). La estructura predicha por ML de Cu (111) con 4 % de Al incorporado se inserta en la parte inferior izquierda.

60 **Figura 34:** Cu-Al desaleado con diferentes concentraciones superficiales de Al. a, Imágenes SEM de Cu-Al desaleado con diferente tiempo de grabado. b, Concentraciones de Al en superficies determinadas por análisis espectroscópico de electrones Auger sensibles a la superficie. Las concentraciones de Al en la superficie se pueden variar aproximadamente entre un 4 % y un 28 % controlando el tiempo de grabado. c, Eficiencias faradaicas de la relación C_2^+ y C_2^+/C_1 con catalizadores desaleados a diferentes concentraciones superficiales de Al.

65 **Figura 35:** Eficiencias de conversión de energía de electricidad a etileno de media celda con catalizador de Cu-Al desaleado representado en diferentes densidades de corriente. La invención estima la eficiencia de conversión de potencia de media celda usando la ecuación:

$$\text{Eficiencia de conversión de potencia de media celda} = V_{\text{teórico}} \times \eta_{\text{eficiencia faradaica}} / V_{\text{real}},$$

donde

$$V_{\text{teórico}} = 1,15 \text{ (V)} \text{ y } V_{\text{real}} = (1,23 - V_{\text{aplicado}}) \text{ (V)}.$$

Figura 36: Imágenes SEM de un catalizador de Cu-Al sin aleación empapado en CuCl_2 10 mM durante 10 minutos. 10 minutos es un tiempo óptimo que la invención usó para mantener aproximadamente la nanoporosidad mientras reemplazaba la superficie Cu con Al por la reacción de desplazamiento de $2\text{Al} + 3\text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Cu}$. La invención también encontró que los nanoporos fueron bloqueados gradualmente por el Cu precipitado con un tratamiento con un tratamiento prolongado de CuCl_2 .

Figura 37: Análisis espectroscópico de electrones Auger de un catalizador de Cu-Al sin aleación empapado en solución de CuCl_2 10 mM durante 0,5 horas. a, Imagen microscópica de electrones secundarios Auger. b, Espectros espectroscópicos Auger de barrido estrecho. c, Concentraciones de Cu y Al. La concentración de Al calculada a partir del espectro de barrido estrecho de Al ya está cerca del límite de detección de AES.

Figura 38: Rendimientos de electroreducción de CO_2 . Eficiencias faradaicas para todos los productos a una densidad de corriente aplicada de $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ obtenido con un catalizador de Cu-Al desaleado después de empapar en solución de CuCl_2 10 mM durante 10 minutos.

Descripción detallada

Las técnicas descritas en el presente documento se relacionan con materiales catalizadores mejorados que se pueden usar para CO electroquímico $_2$ reducción y la producción de compuestos multicarbonados, y también a métodos de fabricación de dichos materiales catalizadores.

La Figura 1 destaca que Cu-Al muestra una energía de unión de CO mejorada para una mejor dimerización de C-C. La Figura 5 revela que la implantación de iones de Al en Cu muestra un mejor rendimiento de electrólisis de CO_2 que el del Cu puro. La Figura 6 muestra que los catalizadores de Cu-Al desaleados tienen un mejor rendimiento de electrólisis de CO_2 que el del Cu puro.

El electrocatalizador

La invención proporciona un electrocatalizador para la reducción de CO_2 para producir compuestos multicarbonados. Según la invención, el electrocatalizador comprende un material multimetálico que comprende un material catalizador primario y un material potenciador. El material potenciador se selecciona para modificar la coordinación del material catalizador primario con el fin de potenciar la dimerización C-C. Los compuestos multicarbonados preferentemente comprenden, o consisten en, etileno.

Según la invención, el material catalizador primario es cobre (Cu); y/o el material potenciador es aluminio (Al).

Por consiguiente, el electrocatalizador comprende, o consiste en, un material de Cu-Al multimetálico. De hecho, los nuevos materiales electrocatalizadores a base de Cu - Al según la invención demuestran una gran actividad para la reducción electroquímica de dióxido de carbono a productos químicos (por ejemplo, etileno).

En una realización preferida, en el material multimetálico, el material catalizador primario, preferentemente que comprende Cu o que consiste en Cu, es predominante. Así pues, el material multimetálico comprende del 70 % en peso al 97 % en peso del material catalizador primario, basado en el peso total del material multimetálico.

En una realización preferida, el material multimetálico el material potenciador, preferentemente que comprende Al o que consiste en Al, está presente en un porcentaje en peso que es inferior al porcentaje en peso del material catalizador primario. Así pues, el material multimetálico comprende del 3 % en peso al 30 % en peso del material potenciador, basado en el peso total del material multimetálico.

En otra realización, el material multimetálico se forma como una capa catalítica. Por consiguiente, la invención proporciona un electrocatalizador que comprende una capa catalítica y una membrana de difusión de gas; en donde la capa catalítica tiene un grosor que oscila entre 10 nm y 5000 nm según se determina mediante microscopía electrónica de barrido de sección transversal; preferentemente, de 2 nm a 2500 nm; más preferentemente de 3 nm a 1000 nm. Con preferencia, la capa catalítica se forma directamente sobre la membrana de difusión de gas.

La membrana de difusión de gas comprende un material a base de carbono y/o es hidrófoba. En una realización, la membrana de difusión de gas incluye un soporte a base de polímero hidrofóbico tal como politetrafluoroetileno o polímeros similares.

En una realización, el electrocatalizador descrito en el presente documento se puede usar como una capa de catalizador en un electrocatalizador multicapa compuesto (CME) que incluye una capa de difusión de gas basada en polímero, una estructura de colección actual y la capa de catalizador, intercalada en el medio. La estructura de recogida actual puede incluir una capa de nanopartículas de carbono aplicada contra la capa de catalizador y una capa de grafito aplicada contra la capa de nanopartículas. En una posible implementación del CME, este incluye un soporte basado en polímero hidrofóbico, tal como politetrafluoroetileno (PTFE); un Cu-Al u otro material catalizador multimetálico

depositado en la parte superior; una capa de nanopartículas (NP) basadas en carbono encima del catalizador; y una capa resultante de grafito como capa conductora de electrones. En esta configuración, la capa de PTFE, que puede ser PTFE sustancialmente puro o un polímero similar, actúa como una capa de difusión de gas hidrófobo más estable que evita la inundación del catalizador; las NP de carbono y el grafito estabilizan la superficie del catalizador metálico; la capa de grafito sirve tanto como soporte global como colector de corriente. En una implementación alternativa, el CME incluye una capa basada en polímero hidrófobo; el electrocatalizador multimetálico depositado encima; y luego una capa de material conductor tal como grafito depositada encima de la capa de catalizador. En esta configuración, el material de estabilización (por ejemplo, nanopartículas de carbono) no está presente como una capa diferenciada entre las capas de grafito y catalizador. Otras características del CME y métodos CO₂RR relacionados como se describe en el artículo Cao-Thang Dinh y al. "CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface" Science 18 May 2018 Vol. 360, Número 6390, pp. 783-787 (DOI: 10.1126/science.aas9100) se puede usar en combinación con el electrocatalizador y los métodos descritos en el presente documento.

De acuerdo con una realización preferida, el material multimetálico es un material desaleado. Así pues, es un material de Cu-Al desaleado.

La estructura del material multimetálico puede ser la siguiente:

- el material multimetálico comprende poros terminados en material potenciador; o
- el material potenciador se implanta iónicamente en el material catalizador primario; o
- el material potenciador está presente en el material catalizador primario como el material potenciador que se ha evaporado en el material catalizador primario y permanece después del grabado químico

En una realización, el electrocatalizador está estratificado y comprende una región interna y una región superficial. La región interna puede consistir en el material catalítico primario o tanto en el material catalítico primario como en el material potenciador. Si la región interna consta de materiales primarios y mejorados, sus porcentajes de peso pueden variar del 1 % al 99 % para cada uno.

La región de la superficie del electrocatalizador tiene preferentemente un grosor que oscila entre 1 nm y 3 nm según lo determinado por espectroscopía electrónica Auger, variando preferentemente de 1,5 a 2.5 nm.

En una realización preferida, al menos en la parte de la superficie del material multimetálico, el material catalizador primario, que comprende Cu o que consiste en Cu, es predominante. Así pues, al menos la parte de la superficie del material multimetálico comprende del 50 % en peso al 99 % en peso del material catalizador primario, basado en el peso total de la porción superficial del material multimetálico, preferentemente del 60 % en peso al 98 % en peso del material catalizador primario, más preferentemente del 65 % en peso al 97 % en peso del material catalizador primario, aún más preferentemente del 70 % en peso al 96 % en peso del material catalizador primario.

En una realización preferida, al menos en la parte de la superficie del material multimetálico, el material potenciador, que comprende Al o que consiste en Al, está presente en un porcentaje en peso que es inferior al porcentaje en peso del material catalizador primario. Así pues, al menos la parte de la superficie del material multimetálico comprende del 1 % en peso al 50 % en peso del material potenciador, basado en el peso total de la porción superficial del material multimetálico, preferentemente del 2 % en peso al 40 % en peso del material potenciador, más preferentemente del 3 % en peso al 35 % en peso del material potenciador, incluso más preferentemente del 4 % en peso al 30 % en peso del material potenciador.

En una realización preferida, al menos la región superficial comprende un contenido de Al del 1 % en peso al 50 % en peso y un contenido de Cu del 50 % en peso al 99 % en peso, o comprende un contenido de Al del 3 % en peso al 30 % en peso y un contenido de Cu del 70 % en peso al 97 % en peso.

En una realización preferida, al menos la región superficial consiste en Cu y Al; con preferencia, el material multimetálico consiste en Cu y Al.

En una realización preferida, al menos la región superficial del material multimetálico es nanoporosa. En otra realización, al menos el 50 % en peso del material multimetálico es nanoporoso en función del peso total del material multimetálico, preferentemente el 95 % en peso del material multimetálico es nanoporoso.

El material multimetálico comprende poros que tienen un diámetro de poro que oscila entre 1 nm y 100 nm según lo determinado por análisis HRTEM y HAADF, preferentemente, de 2 nm a 80 nm; más preferentemente de 3 nm a 60 nm, incluso más preferentemente de 4 nm a 40 nm y, lo más preferentemente, de 5 a 20 nm.

En una realización preferida, al menos la región superficial tiene una distribución homogénea de Al y Cu, lo que significa que al menos el Al en la región de la superficie se distribuye uniformemente dentro del material de Cu-Al, es decir, no hay nanocluster de Al metálico agregado u otra nanomorfología de Al metálico en la superficie.

En una realización, el Cu en al menos la región superficial es Cu (100); con preferencia, el contenido de Al en el Cu

(100) es de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso

En otra realización, el Cu en al menos la región superficial es Cu (111); con preferencia, el contenido de Al en el Cu (111) es de aproximadamente 8 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, o de aproximadamente 11 % en peso a aproximadamente 13 % en peso.

Método para fabricar el electrocatalizador

El electrocatalizador se fabrica preferentemente mediante deposición física de vapor y procesos de grabado químico. En otra realización, el electrocatalizador se fabrica mediante implantación de iones.

Se han desarrollado métodos de fabricación de electrocatalizadores a base de Cu-Al y, en algunas implementaciones, utilizar procesos físicos de deposición de vapor y grabado químico, que facilita la fabricación escalable de catalizadores de Cu-Al nanoporosos. Cuando se fabrican mediante deposición de vapor y procesos de grabado químico, el método comprende las siguientes etapas:

- producir un material metálico, es decir, un material multimetálico, que comprende Cu y Al; y
- someter el material metálico; es decir, un material multimetálico, al grabado químico para eliminar una parte del Al de una región de la superficie de la aleación metálica para producir un material de Cu-Al multimetálico sin alea.

La etapa de producir un material metálico, es decir, un material multimetálico, que comprende Cu y Al preferentemente comprende la deposición en fase de vapor de Al sobre una superficie de Cu; tales como la evaporación de Al sólido y la formación de una capa de Al depositada en la superficie de Cu para formar un material de Al-sobre-Cu evaporado, en donde la capa de Al depositada tiene un grosor que varía de 20 a 200 nm según lo determinado por microscopía electrónica de barrido de sección transversal, preferentemente de 50 nm a 150 nm, más preferentemente de 60 a 100 nm.

Con preferencia, la etapa de evaporación del Al sólido se realiza a una velocidad de evaporación que oscila entre 1 y 10 nm s⁻¹, preferentemente de 1 a 5 nm s⁻¹, más preferentemente de 1 a 2 nm s⁻¹.

Más preferentemente, la etapa de evaporación del Al sólido se realiza bajo una presión base que oscila entre 10⁻⁵ a 10⁻⁸ Torr, es decir, 133,32 × 10⁻⁵ a 133,32 × 10⁻⁸ Pa.

Según la invención, el grabado químico consiste en sumergir el material de Al sobre Cu evaporado en una solución ácida para eliminar el Al.

Con preferencia, la solución ácida comprende solución de ácido clorhídrico; preferentemente, la solución de ácido clorhídrico comprende del 1 al 20 % en peso de ácido clorhídrico basado en el peso total de la solución de ácido clorhídrico, preferentemente del 1 al 18 % en peso, más preferentemente, del 1 al 15 % en peso, incluso más preferentemente del 1 al 12 % en peso, lo más preferentemente del 1 al 10 % en peso, incluso lo más preferentemente del 1 al 8 % en peso o de 1 a 5 % en peso de ácido clorhídrico.

Preferentemente, el método comprende, después del grabado químico, lavado con agua para eliminar la solución ácida; con preferencia, el método comprende adicionalmente, después del lavado, secado al aire para eliminar el agua.

En una realización preferida, el método comprende adicionalmente, antes de producir la aleación metálica que comprende Cu y Al, depositar Cu sobre una capa de difusión de gas (GDL); con preferencia, el Cu se deposita por evaporación térmica en la GDL

Preferentemente, el Cu forma una capa de Cu depositada sobre la GDL; en donde la capa de Cu depositada tiene un grosor que varía de 300 a 1000 nm según lo determinado por microscopía electrónica de barrido de sección transversal, preferentemente de 350 nm a 800 nm, más preferentemente de 400 a 600 nm, e incluso más preferentemente de 450 a 550 nm.

En una realización, la etapa de producir un material multimetálico que comprende Cu y Al comprende la evaporación conjunta de Al y Cu para formar una aleación de Cu-Al; con preferencia, el material multimetálico que comprende Cu y Al forma una capa que tiene un grosor que varía de 200 a 1000 nm según lo determinado por microscopía electrónica de barrido de sección transversal, preferentemente de 250 nm a 800 nm, más preferentemente de 300 a 500 nm.

Con preferencia, el método comprende además depositar una capa de la aleación de Cu-Al sobre una capa de difusión de gas (GDL) antes del grabado químico; más preferentemente, el método comprende enfriar la aleación de Cu-Al depositada antes del grabado químico.

Con preferencia, el grabado químico comprende sumergir la aleación de Cu-Al en una solución ácida para eliminar el Al; con preferencia, la solución ácida comprende solución de ácido clorhídrico. Más preferentemente, después del grabado químico, lavado con agua para eliminar la solución ácida.

En otra realización, el método de fabricación de un electrocatalizador para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados, comprendiendo el método implantar iones de Al en Cu. Es decir, una capa de catalizador de Cu se hace con un grosor deseado en una capa de difusión de gas primero, y luego, Al se implanta con iones en Cu para formar una superficie de Cu-Al.

En algunas implementaciones, los electrocatalizadores a base de Cu-Al permiten una producción altamente selectiva de etileno con una eficiencia faradaica de CO₂-a-C₂H₄ récord del 80 % con una densidad de corriente aplicada sin precedentes de 600 mA·cm⁻² (-1,8 a -2,1 V frente a RHE) en un sistema de celda de flujo. Este resultado mejora enormemente la selectividad y estabilidad de CO₂-a-C₂H₄ con una eficiencia de conversión de energía de electricidad a etileno de media celda bastante alta del 30 % que cumple fácilmente con los requisitos de operación práctica. Las realizaciones de los catalizadores de Cu-Al nanoporosos desaleados logran una eficiencia faradaica de CO₂-a-C₂H₄ del 80 % con una densidad de corriente aplicada de 600 mA·cm⁻² con un potencial catódico aplicado entre -1,8 y -2,1 V frente a RHE (correspondiente a una tensión de celda completa de 3,03 a 3,33 V en el caso ideal considerando 1,23 V en el lado OER).

El rápido aumento de la demanda mundial de energía y la necesidad de reemplazar los combustibles fósiles con fuentes renovables requieren un gran almacenamiento químico de electricidad solar y eólica intermitente. La reducción electroquímica de CO₂ a valiosas materias primas químicas representa un medio prometedor de utilizar CO₂ y energías renovables combinadas. Hasta ahora, el cobre ha sido el electrocatalizador predominante para la producción de productos multicarbonados, pero tiene ciertos inconvenientes.

Se realizó un descubrimiento acelerado de catalizadores potenciales. Los resultados sugirieron que las aleaciones de Cu-Al ricas en cobre proporcionan múltiples sitios y orientaciones de superficie que exhiben energías de adsorción de CO óptimas cerca de la parte superior de la gráfica de actividad volcánica para la reducción de CO₂. Experimentalmente, la invención demostró que la incorporación, por ejemplo, 4-28 %, de Al en superficies de Cu aumenta su eficiencia Faradaica (FE) en C₂H₄ electroproducción desde alrededor del 35 % (con Cu puro) hasta más del 60 % (con Al Cu incorporado).

La invención desarrolló además un proceso escalable de deposición física de vapor y grabado químico para fabricar catalizadores de Cu-Al nanoporosos que reducían electroquímicamente el CO₂ a C₂H₄ con una FE récord del 80 % a una densidad de corriente de 600 mA·cm⁻² (-1,8 a -2,1 V frente a RHE) en electrolito KOH 1 M en un sistema de celda de flujo. Se obtuvo un C₂H₄ FE promedio del 75 % ± 4 % en 17 muestras distintas de Cu-Al desaleadas bajo la misma densidad de corriente de 600 mA·cm⁻².

La absorción de rayos X *in situ* reveló cómo Cu y Al permiten un entorno de coordinación de Cu favorable que mejora la dimerización C-C. Los hallazgos sugieren nuevas vías mediante las cuales se pueden diseñar sistemas multimetálicos que van más allá de las limitaciones de los electrocatalizadores convencionales de un solo metal.

Se apreciará de la descripción general y la sección de experimentación en particular que los materiales catalizadores, así como los métodos descritos en el presente documento, puede tener una serie de características opcionales, variaciones y aplicaciones.

EJEMPLOS Y EXPERIMENTACIÓN

La presente invención permitió el descubrimiento acelerado de motivos Cu-Al para electrorreducción activa de CO₂ en etileno.

Si bien el cobre ha sido el electrocatalizador predominante para la producción de productos multicarbonados, los análisis que utilizan la Teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) seleccionaron materiales catalíticos potenciales y sugirieron que las aleaciones de Cu-Al ricas en cobre proporcionan múltiples sitios y orientaciones de superficie que exhiben energías de adsorción de CO óptimas cerca de la parte superior de la gráfica de actividad del volcán para reducción de CO₂. Experimentalmente, la invención muestra que la incorporación de 4-28 % de Al en superficies de Cu aumenta su eficiencia faradaica en electroproducción de C₂H₄. La invención desarrolló además un proceso escalable de deposición física de vapor y grabado químico para fabricar catalizadores de Cu-Al nanoporosos que reducían electroquímicamente el CO₂ a C₂H₄ con una eficiencia faradaica récord del 80 % a una densidad de corriente de 600 mA·cm⁻² (-1,8 a -2,1 V frente a RHE) en electrolito KOH 1 M en un sistema de celda de flujo. La absorción de rayos X *in situ* revela cómo Cu y Al permiten un entorno de coordinación de Cu favorable que mejora la dimerización C-C. Los hallazgos también sugieren nuevas vías mediante las cuales se pueden diseñar sistemas multimetálicos que van más allá de las limitaciones de los electrocatalizadores convencionales de un solo metal.

La invención preparó experimentalmente un conjunto de catalizadores modelo para implementar estas instrucciones recomendadas: Al-sobre-Cu implantado con iones y Al-sobre-Cu grabado por evaporación (véase la sección Métodos y la Figura 8). Cada catalizador muestra una morfología similar a la de un catalizador de Cu puro evaporado (véase la Figura 9-11).

En comparación con el catalizador de Cu puro, que obtuvo una eficiencia faradaica (FE) de C₂H₄ del 35 % a una densidad de corriente de 600 mA·cm⁻² en un electrolito de KOH 1 M en una configuración de celda de flujo (véase la Figura 12), tanto los catalizadores de Al-sobre-Cu implantados con iones como los de grabado por evaporación exhibieron una FE de C₂H₄ más alta ~60 % en las mismas condiciones de prueba. Las FE de CO en ambos catalizadores de Cu-Al se suprimieron a ~10 %, un tercio de la obtenida usando Cu puro (véase la Figura 13). La incorporación de Al en Cu aumentó así la selectividad hacia C₂H₄. Laderas de Tafel de la producción de C₂H₄ (véase la Figura 13) para Cu puro, Al-sobre-Cu implantado con iones y grabado por evaporación son 180, 147 y 145 mV dec⁻¹, respectivamente, destacando aún más la cinética de dimerización C-C más rápida con catalizadores Al-sobre-Cu.

Para estimar cuantitativamente la cantidad de Al incorporada cerca de la superficie de Cu, la invención usó análisis espectroscópico de electrones Auger (AES) sensible a la superficie (véanse las Figuras 14, 15). AES generalmente proporciona información de composición en los 1-3 nm superiores de las muestras y lo hace en un área relativamente grande (100 μm² en los experimentos). La invención estimó concentraciones de Al en superficies del 4.5 % y el 25 % para el Al-sobre-Cu implantado con iones y grabado por evaporación, respectivamente.

Los diagramas de Pourbaix (véase la Figura 16) muestran que tanto el Cu como el Al están protegidos catódicamente a potenciales más negativos que sus potenciales de oxidación de -1,4 V frente a RHE en un electrolito de pH 14. Esto debería permitir su uso estable como electrocatalizadores en electrolitos alcalinos.

La invención realizó electrólisis de CO₂ y logró una densidad de corriente notablemente alta de 600 mA cm⁻² a un potencial catódico de -1,8 frente a RHE. Las FE de C₂H₄ de los catalizadores de Al-sobre-Cu implantados con iones y grabados por evaporación se mantuvieron estables en ~60 % durante períodos operativos de 5 horas antes de que fallara el electrodo de difusión de gas debido a la inundación mecánica. Los análisis SEM y EDX no confirmaron cambios importantes de morfologías y concentraciones de Al antes y después de 5 horas de reacción (véase la Figura 10, 11, 17-20; y la Figura 21-24).

Luego, la invención buscó desarrollar un catalizador robusto y optimizado que combinara Cu y Al. La invención exploró la deposición en fase de vapor seguida de grabado químico en el que los inventores sintetizarían catalizadores de Cu-Al nanoporosos sin aleación. Como se muestra en las imágenes de espectroscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro angular de ángulo alto (HAADF-STEM) en la Figura 2b y la Figura 25, se formó una estructura nanoporosa con diámetros de poro de 5-20 nm. En comparación con los catalizadores de Al-sobre-Cu implantados con iones y grabados por evaporación, los catalizadores nanoporosos de Cu-Al sin aleación pueden ofrecer más sitios catalíticamente activos para la adsorción y la electrorreducción de CO₂. Después de 5 horas electrorreducción de CO₂ a una densidad de corriente de 600 mA·cm⁻², la morfología se mantuvo similar, lo que indica un catalizador y una estructura estables (Fig. 2b). El tamaño de grano del catalizador aumentó después de la reacción, potencialmente debido a la reconstrucción superficial de Cu y Al en el electrolito durante la reacción. Análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) en TEM y SEM, espectros de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) y mapeo elemental en STEM, todos confirmaron una distribución homogénea de Al y Cu en los catalizadores desaleados antes y después de 5 horas de reacción (Figura 2c y Figura 26-28). La invención realizó un análisis HAADF-STEM y encontró que se observaron facetas de Cu (111) y (200) con espacios interplanares de 0,211 y 0,182 nm (Figura 29). El análisis AES reveló además ~9 % de Al en la superficie después de la reacción, respectivamente (Figura 30, 31).

Dada la presencia de superficies de Cu (111) y (100), la invención analizó además cómo la proporción de Al a Cu en estas superficies afecta a ΔE_{co} (Figura 1). Las distribuciones resultantes (Fig. 3a y 3b) muestran que agregar ~12 % Al a la superficie de Cu (111) maximiza la densidad de sitios con ΔE_{co} valores cercanos al óptimo de -0,67 eV y que la adición de 4-12 % de Al maximiza la densidad de sitios óptimos para la superficie de Cu (100).

La invención realizó cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) sobre las mejores estructuras predichas de ML para caracterizar los cambios en las barreras de energía en los pasos principales durante la reducción de CO₂. La energía de reacción en el paso determinante de la velocidad de formación de enlaces C-C disminuyó de 1,6 eV a 0,9 eV en Cu (111) y de 0,7 eV a 0,4 eV en Cu (100) con el beneficio de la incorporación de Al (véase la figura 32 a figura 33). Esto es consistente con las predicciones de ML de una mayor producción de C₂⁺ con Cu que contiene Al.

Los resultados de DFT mostraron además que la barrera de energía de reacción para formar HO(CH)CH, un intermedio de etanol, es más alto que el de la formación de CCH, un intermedio de C₂H₄ con Cu que contiene Al. El agua cerca de los átomos de Al puede actuar como donante de protones para la reducción por deshidratación electroquímica de HOCCH a CCH en lugar de la hidrogenación de HOCCH a HO(CH)CH. Así pues, el alcohol de producción frecuente se suprime y se promueve la producción de C₂H₄.

La invención probó la actividad de electrorreducción CO₂ de catalizadores de Cu-Al desaleados con diferentes concentraciones de Al en las superficies. Se obtuvo una alta relación C₂/C₁ de ~30 con ~10 % de Al en la superficie, lo que está en línea con las predicciones de ML y DFT (Fig. 34).

La invención luego evaluó el rendimiento de electrorreducción de CO₂ de los catalizadores de Cu-Al desaleados con

- ~10 % Al en las superficies a densidades de corriente de 200 a 800 mA·cm⁻² en KOH 1 M en celdas de flujo (Figura 4a y 4b). Para cuantificar las FE para cada producto, la invención llevó a cabo electroreducción de CO₂ en modo cronopotenciometría. Como se muestra en la Figura 4a, la invención logró FE de C₂H₄ del 80 % con una densidad de corriente de 600 mA·cm⁻². Este es un aumento de 2 veces en comparación con el 35 % FE de Cu puro medido en las mismas condiciones. Se logró una eficiencia de conversión de potencia (PCE) de electricidad a etileno de media celda del 30 % (Fig. 35), que es similar a la PCE de media celda más alta publicada anteriormente de ~30 % utilizando un electrocatalizador de cobre activado por plasma con una C₂H₄ FE del 60 % obtenido con una densidad de corriente aplicada de ~12 mA·cm⁻².
- 10 Se obtuvo una FE de C₂H₄ promedio del 75 % ± 4 % en 17 muestras distintas de Cu-Al desaleadas (~10 % Al en las superficies) bajo la misma densidad de corriente de 600 mA·cm⁻². El producto total de C₂+ fue del 85 % al 90 % cuando la invención usó el catalizador a base de Al desaleado, apreciablemente más alto que el 55-60 % usando el catalizador plano de Cu (Figura 4b y Figura 13).
- 15 Los mejores catalizadores de Cu-Al exhibieron potenciales estables entre -1,8 y -2,1 V frente a RHE y una FE de C₂H₄ del 75 % durante 5 horas de funcionamiento continuo a 600 mA·cm⁻² (Figura 4e).

Para adquirir información de coordinación local durante electroreducción de CO₂, la invención realizó análisis de estructura de borde cercano *in situ* de absorción de rayos X de sincrotrón (XANES) en estas mismas condiciones de prueba. El enlace Cu-O fue observable a través de ambos *ex situ* y *en el lugar* XANES analiza con el catalizador Cu-Al desaleado antes, durante y después de la reacción. La intensidad del pico de Cu-O *in situ* es más pequeño que las de *ex situ*, lo que indica que Cu-O en el catalizador de Cu-Al desaleado se redujo parcialmente a Cu durante la reacción. Por el contrario, no se observaron enlaces Cu-O obvios para el Cu puro durante el análisis *ex-situ* y *in situ* en las mismas condiciones de prueba (véase la Figura 7). Se propone que se formó una mezcla de Cu-Cu y Cu-O en los catalizadores de Cu-Al desaleados durante la reacción. Esto puede contribuir al entorno de coordinación favorable que acelera la dimerización C-C, como se predijo a través de DFT.

La invención diseñó catalizadores de control (Cu nanoporoso con una cantidad muy limitada de Al en la superficie y con una nanoporosidad similar a la del catalizador de Cu-Al desaleado) para aclarar el papel de la morfología (Figura 36). El análisis AES reveló que la superficie de Al disminuyó del 10 % al 2-3 % (Figura 37). Considerando la profundidad de penetración de 1-3 nm en el AES, la concentración de Al en la superficie del Cu nanoporoso debe ser inferior al 2-3 %. La FE de C₂H₄ se redujo al 53 % con la misma corriente de 600 mA cm⁻² (Fig. 4a y Fig. 38). Las curvas de voltametría de barrido lineal (LSV) para Cu evaporado, Cu nanoporoso y Cu desaleado no mostraron picos de reducción obvios (Figura 4c), lo que indica que todos los catalizadores eran estables y no se reducían a otras especies con potenciales negativos. El análisis Tafel de Cu evaporado y Cu nanoporoso dio pendientes de 180 mV dec⁻¹ y 175 mV dec⁻¹ para la producción de C₂H₄, respectivamente, que eran ambos más grandes que 120 mV dec⁻¹ con el de Cu-Al desaleado (Fig. 4d). Se puede concluir de la invención que la incorporación de Al en la superficie de Cu es crucial para promover producción de C₂H₄.

40 La invención desarrolló así un nuevo catalizador de Cu-Al desaleado para electroreducción de CO₂ a C₂H₄ altamente selectiva. Los hallazgos sugieren vías para los catalizadores multimetálicos que superan a los catalizadores de un solo componente al utilizar una estrategia de optimización de unión intermedia para la producción multicarbonados a través de electroreducción de CO₂.

45 **Métodos**

Cálculos DFT. Los cálculos de DFT se realizaron utilizando un paquete VASP en el marco de gradiente generalizado formulado por Perdew *et al.*, incluido el sabor PBE de DFT y el método de onda aumentada del proyector (PAW) para tener en cuenta las interacciones de valencia central. El límite de energía cinética para expansiones de ondas planas se fijó en 400 eV y el espacio recíproco se muestreó mediante el esquema Monkhorst-Pack centrado en Γ con una cuadrícula de 2 por 2 por 1. Las losas de superficie de Cu (111) y (100) se construyeron con tres capas de Cu utilizando ASE (Entorno de simulación atómica) utilizando el parámetro de red optimizado por PBE con una capa de vacío de al menos 15 Å.

55 Las contribuciones de las energías de punto cero (ZPE), entalpía y entropía a las energías libres a temperatura ambiente (298,15 K) se calcularon a partir de los modos de vibración de las especies superficiales utilizando derivadas numéricas de seis puntos en VASP y ASE. Tenga en cuenta que en algunos casos se obtuvieron modos de muy baja frecuencia porque las moléculas de agua explícitas no están restringidas adecuadamente por la red de enlaces de hidrógeno que se presenta en el agua a granel. Tales modos de baja frecuencia pueden causar contribuciones de entropía no físicamente grandes, por lo que se reajustaron a un valor umbral de 60 cm⁻¹ y frecuencias excluidas más pequeñas que el umbral, correspondiente al modo de traslación acústica de los anillos de seis miembros en agua a granel.

65 Para la reacción superficial (es decir, $A^* \rightarrow B^*$), el cambio en la energía libre de Gibbs a temperatura T y 1 presión atmosférica viene dado por:

$$\Delta G_{A^* \rightarrow B^*}(T, P^0) = \Delta E_{rxn} + \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T, P^0)$$

donde ΔE_{rxn} es la energía de reacción calculada de $A^* \rightarrow B^*$. $\Delta H^0(T)$ y $\Delta S^0(T, P^0)$ son las diferencias de entalpía y entropía entre los estados inicial y final. Adicionalmente, $\Delta H^0(T)$ da la energía de punto cero y la dependencia de la temperatura del cambio de entalpía a una presión estándar de 101 kPa (1 atm) para la adsorción de la molécula A (aquí, la temperatura ambiente es de 25 °C (298,15 K)), que viene dada por:

$$\Delta H^0(T) = H_{trans}^A + H_{rot}^A + H_{vib}^A - H_{vib}^{A^*}$$

$$\Delta S^0(T) = S_{trans}^A + S_{rot}^A + S_{vib}^A - S_{vib}^{A^*}$$

donde $H_{trans}^A, H_{rot}^A, H_{vib}^A$ y $H_{vib}^{A^*}$ es la entalpía a la temperatura T y una presión estándar de 1 atm para los modos traslacionales, rotatorios, vibratorios de A. $S_{trans}^A, S_{rot}^A, S_{vib}^A$ y $S_{vib}^{A^*}$ son contribuciones de entropía de los modos 3-D traslacionales, 2-D rotatorios y vibratorios.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de Cu evaporado sobre capas de difusión de gases (GDL).

El Cu se evaporó en el GDL (Fuel Cell Store, Sigracet 39 BC) mediante un proceso de evaporación térmica. La GDL está hecha de politetrafluoroetileno (PTFE) cepillado con aire sobre una capa de nanopartículas de carbono como capa conductora e hidrófoba sobre una capa de fibra de carbono como capa conductora y de soporte. Se colocaron láminas de cobre de 0,5 g en un crisol dentro de la cámara de evaporación (evaporador térmico Edwards AUTO 360). Se depositó una fina capa de Cu (~ 500 nm) a una tasa de evaporación de aproximadamente 1-2 nm s⁻¹ bajo una presión base de 10⁻⁶ Torr. Las GDL se mantuvieron girando a una velocidad lenta de 50 rpm durante la evaporación.

Ejemplo 2: Preparación de Al-sobre-Cu implantado con iones en GDL.

Las muestras de Cu evaporado en GDL se usaron como sustratos y se colocaron en una cámara de implantación de iones (50 keV de implantación de aluminio en la Universidad de Western). Se instala una varilla de aluminio (Al) de pureza del 99,999 % en un objetivo de cobre en la fuente de pulverización catódica de cesio (Cs). Se producen moléculas de Al₂⁻ 100keV en el inyector fuente de pulverización catódica, seleccionado por el imán del inyector e inyectado en el acelerador Tandetron. Se prefiere Al₂⁻ porque tiene seis veces el flujo de Al⁻. Para implantes de iones por debajo de 100 keV, la bomba terminal Tandetron y el gas separador están apagados. El Tandetron se utiliza como una lente grande para enfocar un haz negativo en la cámara del implante. El imán de alta energía dirige el Al₂⁻ por la línea de luz con la cámara del implante. A medida que el haz viaja por la línea de luz, pasa a través de NEC Electrostatic Raster/Scanner que barre el haz en la dirección X a 517 Hz y 64 Hz en la dirección Y sobre una abertura que define el área del implante en la etapa de implante. La molécula de Al₂⁻ se rompe en Al, cada una con una energía de 50 keV después de las colisiones con la muestra. La etapa de implante tiene 4 lados. Cada lado se puede girar para mirar hacia la viga para la implantación. La etapa de implante en la Cámara de Implantes está suspendida en una jaula de Faraday para suprimir los electrones secundarios. La carga de iones se recoge de la etapa de implante y se alimenta a un integrador de corriente Ortec 439. La carga se convierte en pulsos que son contados por una computadora para determinar la dosis. Para evitar daños sustanciales inducidos por haz de iones y sobrecalentamiento de las muestras, el ion de los inventores implantó 2 % en peso de Al (una concentración en comparación con el total de Cu) en Cu que correspondía a 6 × 10¹⁵ iones cm⁻². Fueron necesarios 112 minutos terminar este experimento. El análisis espectroscópico de electrones Auger determinó que la concentración molar de Al/(Al + Cu) en la superficie es ~4,5 %. Los inventores implantaron 5 % en peso y 10 % en peso de Al en Cu y les tomó 180 y 360 minutos, respectivamente. Se determina que las concentraciones de Al en la superficie son del 5 % y el 5,5 %, lo que indica que hacer más Al en la superficie de Cu es difícil mediante el método de implantación de iones. Esto puede deberse al daño inducido por el haz de iones y al efecto de calentamiento. Al puede migrar gradualmente al bulto a una dosis de implantación grande.

Ejemplo 3: Preparación de Al-sobre-Cu grabado evaporado en GDL.

El Al-sobre-Cu grabado por evaporación se sintetizó mediante un proceso de dos etapas de evaporación y grabado. En primer lugar, se colocaron láminas de aluminio de 0,3 g en un crisol dentro de la cámara de evaporación. Se depositó una capa delgada de Al (~ 100 nm) sobre muestras de Cu-sobre-GDL evaporadas a una tasa de evaporación de aproximadamente 1-2 nm s⁻¹ bajo una presión base de 10⁻⁶ Torr. La muestra de Al sobre Cu evaporada se sumergió luego en una solución de ácido clorhídrico al 5 % en peso para eliminar el exceso de Al. La solución se mantuvo en agitación a una velocidad baja de 250 rpm durante los 5 minutos de grabado. Se usó agua desionizada para lavar el ácido clorhídrico restante y otros iones residuales de la superficie de la muestra. Se utilizó un aerógrafo para secar las muestras.

Ejemplo 4: Preparación de Cu-Al desaleado y Cu nanoporoso en GDL.

El Cu-Al desaleado se sintetizó mediante un proceso de evaporación y grabado. En primer lugar, se colocaron 0,5 g de láminas de Cu y 0,25 g de láminas de Al en un crisol dentro de la cámara de deposición. Se fundieron bajo una presión base de 10^{-6} Torr durante 2 minutos para formar aleaciones de Cu-Al grisáceas. Entonces, se depositó una capa delgada de aleación de Cu-Al (~ 500 nm) sobre GDL a una tasa de evaporación de aproximadamente $1-2 \text{ nm s}^{-1}$ bajo una presión base de 10^{-6} Torr. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente de forma natural, la aleación de Cu-Al evaporada en muestras de GDL se transfirió a una solución de ácido clorhídrico al 5 % en peso para fabricar un catalizador de Cu-Al sin aleación a una velocidad de agitación suave de 250 rpm. Se usó agua desionizada para lavar el ácido clorhídrico restante y otros iones residuales de la superficie de la muestra. Se utilizó un aerógrafo para secar cuidadosamente las muestras.

Se prepararon muestras de Cu nanoporosas sumergiendo catalizadores de Cu-Al desaleados en solución de CuCl_2 10 mM durante 10 minutos con una velocidad de agitación suave de 50 rpm. Entonces, las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron cuidadosamente con aerógrafo.

Caracterizaciones. Las morfologías de las muestras preparadas se investigaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) en un Hitachi SU 5000 VPSEM, microscopio electrónico de transmisión (TEM) en un instrumento Hitachi HF-3300 con un voltaje de aceleración de 200 kV y microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF-STEM) en un STEM con corrección de Cs (JEOL, JEM-ARM200F) en una tensión de aceleración de 200 kV. Las composiciones de las muestras preparadas se estudiaron utilizando espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) en un Bruker Quantax EDX en SEM y TEM, respectivamente, y análisis elemental de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) por GIF Quantum 965. Las concentraciones de Al en las superficies de las muestras preparadas se midieron usando espectroscopía electrónica Auger (AES) en un instrumento 710 Scanning Auger Nanoprobe (Ulvac-PHI, Chigasaki, Japón). Los ajustes del haz utilizados para la adquisición son 10 keV y 10 nA. Los análisis AES se realizaron en diferentes lugares de la superficie para cada muestra para rastrear las concentraciones de Al y la homogeneidad. Los inventores descubrieron que la implantación de iones proporcionaba distribuciones bastante uniformes de Al en las superficies. Por el contrario, las concentraciones de Al en esas muestras grabadas químicamente pueden variar $\pm 5-10$ %, especialmente para aquellas muestras con altas concentraciones de Al, lo que indica que la condición de grabado químico utilizando soluciones de HCl podría optimizarse aún más.

Los espectros de absorción de rayos X *ex situ* e *in situ* de absorción de rayos X en Cu K-grabado en catalizadores y referencias estándar se recopilaron en la línea de luz de 1W1B de la instalación de radiación de sincrotrón de Beijing, China. El anillo de almacenamiento de electrones se hizo funcionar a 2,5 GeV con una corriente media de 200 mA. Se utilizó un cristal doble de Si (111) como monocromador y los datos de absorción se recogieron en modo de fluorescencia. La energía de los espectros de absorción se calibró midiendo la espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES) de una lámina metálica de Cu. Los datos obtenidos fueron procesados por métodos establecidos con el paquete de software ATHENA. La espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos X extendida normalizada (EXAFS) se convirtió de energía a espacio k y se ponderó por k^3 . Estos datos fueron luego transformados por Fourier a espacio R.

Para mediciones *in situ*, una celda de flujo de construcción propia que consta de dos cámaras para CO_2 se utilizó difusión (cámara I) y retención del líquido de reacción (cámara II). La muestra se intercala entre las dos cámaras con espaciadores de teflón prensados (tamaño de muestra: $1,2 \times 1,2 \text{ cm}^2$; grosor: ~ 500 nm). El gas CO_2 se introduce en la cámara I con el controlador de gas y se difunde y pasa a través de las muestras y finalmente llega al líquido para participar en la reacción. El grosor del líquido se puede controlar de 1000 a 200 μm . Después de llenar la celda de líquido con KOH acuoso 1,0 M, se hacen fluir 30 ml de solución de KOH con la misma concentración en la celda de líquido a 0,5 ml/min utilizando una jeringa de bomba automática. La medición del borde K de Cu se inicia simultáneamente con la parada del flujo.

Ejemplo 5: Reducción electroquímica de CO_2 .

Los experimentos de electrólisis de CO_2 se realizaron utilizando una configuración de tres electrodos en una configuración de celda de flujo conectada a una estación de trabajo electroquímica (Autolab PGSTAT302N). Como electrodo de referencia y contraelectrodo se utilizó un Ag/AgCl (en solución saturada de KCl) y un alambre de platino, respectivamente. Se usó KOH 1 M como electrolito. Para cuantificar las FE para cada producto, la electrólisis de CO_2 se realizó en un modo de cronopotenciometría. Para el análisis de Tafel, la electrólisis de CO_2 se realizó en un modo de cronopotenciometría. Para análisis de voltamograma de barrido lineal (LSV), el LSV se cicló hasta que estuvo estable.

La cámara catódica se separó de la cámara de gas mediante un electrodo de difusión de gas (GDE) de $1,5 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$. Los GDE estaban hechos de catalizadores en GDL como se discutió en detalle anteriormente. Se coloca una placa de plástico con una ventana de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ entre el GDE y la cámara del cátodo. La cámara catódica fue separada de la cámara anódica por una membrana de intercambio aniónico (Fumasep FAA-3-PK-130). Se colocaron espaciadores de goma entre las diferentes cámaras para evitar la mezcla de electrolitos o productos gaseosos.

El gas CO_2 se suministró a la cámara de gas a una velocidad de 56 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm)

y se dirigió a un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer Clarus 680) para cuantificar los productos gaseosos. Los productos líquidos se cuantificaron por RMN (espectrómetro Agilent DD2 de 600 MHz), en el que el electrolito se mezcló con D2O (agua deuterada) y dimetilsulfóxido (DMSO, Sigma, 99,99 %) se utilizó como estándar interno.

- 5 Las eficiencias faradaicas (FE) para diferentes productos se pueden calcular de la siguiente manera: $FE = F \times m \times n/Q = F \times m \times n/(I \times t)$, donde F es la constante de Faraday, m es el número de electrones necesarios para un CO₂ reducción de moléculas al producto deseado y n es la cantidad del producto deseado (en moles).

10 Ejemplo 6: La estabilidad de Al para electrorreducción de CO₂ en nuestras condiciones de prueba

10 Para probar más a fondo la estabilidad electroquímica de Al, la invención realizó un experimento de control de electrorreducción de CO₂ usando un catalizador de Cu puro en una solución de KOH 1 M en presencia de aniones de Al(OH)₄⁻ 1 mM. El análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) mostró ~4 % Al después de 15 30 minutos de electrorreducción de CO₂ a 600 mA cm⁻² (Figura 21). El análisis AES confirmó más del 80 % de Al en la superficie, indicando la electrodeposición de Al (Fig. 22). Así pues, la reacción inversa de disolver Al en la solución para formar Al(OH)₄⁻ se evitaron los aniones. Sin embargo, la actividad de producción de C₂H₄ sufrió a expensas de un aumento dramático de la producción de H₂ (Fig. 23) destacando la importancia de realizar una distribución homogénea de Al en la superficie de Cu. Como otro control, se sumergió un electrodo de Cu puro en la misma solución de KOH 1 M y Al(OH)₄⁻ 1 mM durante media hora sin aplicar polarización eléctrica. La concentración de Al estuvo por 20 debajo del límite de detección de EDX (Figura 24).

Ejemplo 7: Estudios de absorción de rayos X *in situ* y *ex situ*.

25 Una gran cantidad de enlace Cu-O era visible continuamente en el *ex situ* y *en el lugar* XANES analiza con el catalizador Cu-Al desaleado antes, durante y después de la reacción (Figura 7). Los espectros de estructura fina de absorción de rayos X *in situ* extendidos por transformada de Fourier (FT EXAFS) de los catalizadores de Cu-Al desaleados, juntos con espectros de referencia *ex situ* de lámina de Cu, Cu₂O y CuO, dio información precisa de coordinación. La invención observó un pico prominente a ~2,2 Å de la contribución de Cu-Cu, que concuerda con el pico prominente de Cu-Cu en láminas de Cu, y un pico débil en ~ 1,5 Å, que concuerda con el pico prominente de Cu-O en Cu₂O y CuO. Por otra parte, la intensidad máxima de Cu-O se mantuvo casi igual durante la medición de sincrotrón *in situ*. Es menor que el obtenido con la misma muestra sin electrorreducción de CO₂ (Figura 7), lo que indica que el Cu-O en los catalizadores de Cu-Al sin aleación se redujo parcialmente a Cu. Se estableció un equilibrio estable de Cu-Cu y Cu-O en el catalizador desaleado en poco tiempo justo después de iniciar el electrorreducción de CO₂. Como control, la invención midió *en el lugar* XANES *in situ* con Cu puro sobre GDL en las mismas condiciones. No se 35 observó un estado de oxidación obvio de Cu (Figura. 7).

Los datos, hallazgos e información de la presente invención también se presentan en las Figuras y en las siguientes tablas:

- 40 Tabla 1: Energía de punto cero y calor específico de diferentes reactivos, intermedios y productos en la superficie de Cu (111) con Al incorporado.

Estructura	E_ZPE(eV)	Cv_trans(0->T)(eV)	Cv_rot(0->T)(eV)	Cv_vib(0->T)(eV)	H(eV)
<i>Intial</i>	2,17E+00	3,90E-02	3,90E-02	3,30E-01	2,61E+00
<i>Final_a</i>	2,62E+00	3,90E-02	3,90E-02	4,30E-01	3,16E+00
<i>Final_b</i>	2,15E+00	3,90E-02	3,90E-02	3,77E-01	2,63E+00

Tabla 2: Entropía y energía libre de Gibbs de diferentes reactivos, intermedios y productos en la superficie de Cu (111) con Al incorporado.

Estructura	S_trans(eV/K)	S_rot(eV/K)	S_vib(eV/K)	S(eV/K)	TS(eV)
<i>Intial</i>	2,19E-03	2,04E-03	2,08E-03	6,32E-03	1,88E+00
<i>Final_a</i>	2,19E-03	2,00E-03	2,78E-03	6,97E-03	2,08E+00
<i>Final_b</i>	2,19E-03	2,03E-03	6,68E-03	6,68E-03	1,99E+00

- 45 Tabla 3: Energía de punto cero y calor específico de diferentes reactivos, intermedios y productos en la superficie de Cu (100) con Al incorporado.

Estructura	E_ZPE(eV)	Cv_trans(0->T)(eV)	Cv_rot(0->T)(eV)	Cv_vib(0->T)(eV)	H(eV)
<i>Intial</i>	2,15E+00	3,90E-02	3,90E-02	1,88E-01	2,44E+00
<i>Final_a</i>	2,43E+00	3,90E-02	3,90E-02	1,82E-01	2,71E+00
<i>Final_b</i>	1,97E+00	3,90E-02	3,90E-02	1,76E-01	2,25E+00

Tabla 4: Entropía y energía libre de Gibbs de diferentes reactivos, intermedios y productos en la superficie de Cu (100) con Al incorporado.

Estructura	S _{trans} (eV/K)	S _{rot} (eV/K)	S _{vib} (eV/K)	S(eV/K)	TS(eV)
Intial	2,17E-03	1,87E-03	1,17E-03	5,21E-03	1,55E+00
Final _a	2,17E-03	1,87E-03	1,11E-03	5,14E-03	1,53E+00
Final _b	2,17E-03	1,87E-03	1,08E-03	5,12E-03	1,53E+00

La siguiente es una lista de referencias:

- 5
- Jain, A. *et al.* APL Materials 1, 1-11 (2013).
 - Hjorth Larsen, A. *et al.* J. Phys. Condens. Matter 29, 273002 (2017).
 - Ong, S. P. *et al.* Comp. Mater. Sci. 68, 314-319 (2013).
 - Kresse, G. y Hafner, J. Phys. Rev. B 47, 558-561 (1993).
 - 10 • Kresse, G. y Hafner, J. Phys. Rev. B 49, 14251-14269 (1994).
 - Kresse, G. y Furthmüller, J. Comp. Mater. Sci. 6, 15-50 (1996).
 - Kresse, G. y Furthmüller, J. Phys. Rev. B 54, 11169-11186 (1996).
 - Bernhardsson, E. y Freider, E. Luigi, a Python package that builds complex pipelines of batch jobs (2012).
 - Jain, A. *et al.* Concurr Comp-Pract E 22, 685-701 (2010).
 - 15 • Olson, R. S. *et al.* En Proc. of the European Conference on the Applications of Evolutionary Computation. Springer International Publishing 123-137 (2016).
 - Hammer, B., Hansen, L. B. y Nørskov, J. Phys. Rev. B 59, 7413-7421 (1999).
 - Nørskov, J. K., Studt, F., Abild-Pedersen, F. y Bligaard, T. Angew. Chem. In. Ed. 54, 10404-10405 (2015).
 - Liu, X. *et al.* Nat. Commun. 8, 15438 (2017).
 - 20 • Studt, F. *et al.* Catal. Lett. 143, 71-73 (2013).
 - Abild-Pedersen, F. y Andersson, M. P. Surf. Sci. 601, 1747-1753 (2007).
 - Wellendorff, J. *et al.* Phys. Rev. B 85, 32-34 (2012).
 - Tran, K. & Ulissi, Z. Active learning across intermetallics to guide discovery of electrocatalysts for CO₂ reduction and H₂ evolution. Presentado (2018).
 - 25 • Pedregosa, F. *et al.* J. Mach. Learn. Res. 12, 2825-2830 (2012).
 - van der Maaten, L. 15, 3221-3245 (2014).
 - Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
 - Kresse, G. y Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
 - 30 • Kresse, G. y Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
 - Perdew, J. P., Burke, K. y Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
 - Larsen, A. H. *et al.* The atomic simulation environment-a Python library for working with atoms. J. Phys. Condens. Matter 29, 273002 (2017).
 - 35 • Monkhorst, H. J. y Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
 - Xiao, H. *et al.* Atomistic mechanisms underlying selectivities in C1 and C2 products from electrochemical reduction of CO on Cu(111). J. Am. Chem. Soc. 139, 130-136 (2017).
 - Lin, S. *et al.* Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water. Science 349, 1208-1213 (2015).
 - 40 • Schreier, M. *et al.* Solar conversion of CO₂ to CO using Earth-abundant electrocatalysts prepared by atomic layer modification of CuO. Nat. Energy 2, 17087 (2017).
 - Dinh, C. *et al.* Sustained high-selectivity CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated catalysis at an abrupt reaction interface, presentado (2018).
 - 45 • Li, C. *et al.* Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. Nature 508, 504-507 (2014).
 - Qi, L. *et al.* A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. Nat. Commun. 5, 3242 (2014).
 - Gao, S. *et al.* Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. Nature 529, 68-71 (2016).
 - 50 • Li, Y. C. *et al.* Electrolysis of CO₂ to syngas in bipolar membrane-based electrochemical cells. ACS Energy Lett. 1, 1149-1153 (2016).
 - Jeanty, P. *et al.* Upscaling and continuous operation of electrochemical CO₂ to CO conversion in aqueous solutions on silver gas diffusion electrodes. J. CO₂ Util. 24, 454-462 (2018).
 - Hori, Y. *et al.* Selective formation of C2 compounds from electrochemical reduction of CO₂ at a series of copper single crystal electrodes. J. Phys. Chem. B 106, 15-17 (2002).
 - 55 • Yano, H. *et al.* Selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides. J. Electroanal. Chem. 565, 287-293 (2004).
 - Peterson, A. A. *et al.* How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. Energy Environ. Sci. 3, 1311-1315 (2010).
 - 60 • Kortlever, R. *et al.* Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide. J. Phys.

- Chem. Lett. 6, 4073-4082 (2015).
- Mistry, H. *et al.* Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat. Commun.* 7, 12123 (2016).
 - 5 • Li, Y. *et al.* Structure-sensitive CO₂ electroreduction to hydrocarbons on ultrathin 5-fold twinned copper nanowires. *Nano Lett.* 17, 1312-1317 (2017).
 - Lum, Y. *et al.* Optimizing C-C coupling on oxide-derived copper catalysts for electrochemical CO₂ reduction. *J. Phys. Chem. C* 121, 14191-14203 (2017).
 - De Luna, P. *et al.* Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon dioxide reduction. *Nat. Catalysis* 1, 103-110 (2018).
 - 10 • Liu, X. *et al.* Understanding trends in electrochemical carbon dioxide reduction rates. *Nat. Commun.* 8, 15438 (2017).
 - Tran, K. *et al.* Active learning across intermetallics to guide discovery of electrocatalysts for CO₂ reduction and H₂ evolution. Submitted (2018)
 - van der Maaten, L. Accelerating t-SNE using tree-based algorithms. *J. Mach. Learn. Res.* 15, 3221-3245 (2014).
 - 15 • Davis, L. E. *et al.* Handbook of Auger electron spectroscopy. Physical Electronics Industries; 2^a edición (1976).
 - Persson, K. A. *et al.* Prediction of solid-aqueous equilibria: Scheme to combine first-principles calculations of solids with experimental aqueous states. *Phys. Rev. B* 85, 235438 (2012).
 - Montoya, J. H. *et al.* A high-throughput framework for determining adsorption energies on solid surfaces. *npj Computational Materials* 3, 14 (2017).
 - 20 • Xiao, H. *et al.* Atomistic mechanisms underlying selectivities in C1 and C2 products from electrochemical reduction of CO on Cu (111). *J. Am. Chem. Soc.* 139, 130-136 (2016).
 - Xiao, H. *et al.* Cu metal embedded in oxidized matrix catalyst to promote CO₂ activation and CO dimerization for electrochemical reduction of CO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114, 6685-6688 (2017).

REIVINDICACIONES

1. Un electrocatalizador para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados, **caracterizado por que** el electrocatalizador comprende un material multimetálico que comprende un metal primario que es cobre y al menos un metal potenciador que es aluminio, por lo tanto, el electrocatalizador comprende un material de Cu-Al multimetálico que se forma como una capa catalítica y comprende una región superficial que tiene un grosor entre 1 nm y 3 nm según lo determinado por espectroscopia electrónica Auger y **por que** al menos la región de la superficie es nanoporosa y comprende un contenido de Al del 3 % en peso al 30 % en peso y un contenido de Cu del 70 % en peso al 97 % en peso.
2. El electrocatalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material de Cu-Al multimetálico es un material desaleado.
3. El electrocatalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el material multimetálico Cu-Al:
- comprende del 1 % en peso al 50 % en peso de Al basado en el peso total del material de Cu-Al multimetálico, preferentemente del 3 % en peso al 30 % en peso; y/o
 - comprende del 50 % en peso al 99 % en peso de Cu basado en el peso total del material de Cu-Al multimetálico, preferentemente del 70 % en peso al 97 % en peso de Cu.
4. El electrocatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el electrocatalizador comprende una membrana de difusión de gas.
5. El electrocatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la capa catalítica tiene un grosor entre 10 nm y 5000 nm determinado por microscopía electrónica de barrido de sección transversal.
6. El electrocatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que:**
- el material de Cu-Al multimetálico comprende poros terminados en Al; o
 - el Al se implanta iónicamente en el Cu.
7. El electrocatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el Al está presente en el Cu como Al que se ha evaporado en el Cu y permanece después del grabado químico; con preferencia, al menos la región superficial tiene poros que tienen diámetros de poros que oscilan entre 1 nm y 100 nm según lo determinado por análisis HRTEM y HAADF, o entre 5 nm y 20 nm.
8. El electrocatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** al menos la región superficial tiene una distribución homogénea de Al y Cu; y/o al menos la región superficial consiste en Cu y Al.
9. El electrocatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el Cu en al menos la región superficial es Cu (111); con preferencia, el contenido de Al en el Cu (111) es de aproximadamente 8 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, o de aproximadamente 11 % en peso a aproximadamente 13 % en peso.
10. El electrocatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el Cu en al menos la región superficial es Cu (100); con preferencia, el contenido de Al en el Cu (100) es de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 15 % en peso.
11. Uso del electrocatalizador según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la reducción electro catalítica de CO₂ en al menos un compuesto multicarbonado; con preferencia, la reducción electrocatalítica de CO₂ se realiza en una celda de flujo de tres electrodos.
12. Un proceso para la producción electroquímica de un compuesto multicarbonado a partir de CO₂, que comprende:
- poner en contacto gas CO₂ y un electrolito con un electrodo que comprende el electrocatalizador como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, tal que el CO₂ contacta con el electrocatalizador;
 - aplicar una tensión para proporcionar una densidad de corriente para causar que el gas CO₂ entre en contacto con el electrocatalizador para convertirse electroquímicamente en el compuesto multicarbonado; y
 - recuperar el compuesto multicarbonado.
- con preferencia, el compuesto multicarbonado objetivo es etileno o un alcohol.
13. Un sistema para electrorreducción de CO₂ para producir hidrocarburos multicarbonados para su uso en un proceso

de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende:

- una celda electrolítica configurada para recibir un electrolito líquido y gas CO₂;
 - un ánodo;
 - 5 - un cátodo que comprende un electrocatalizador como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; y
 - una fuente de tensión para proporcionar una densidad de corriente para causar que el gas CO₂ entre en contacto con el electrocatalizador para convertirse electroquímicamente en el hidrocarburo multicarbonado, que es opcionalmente etileno o un alcohol.
- 10 14. Un método de fabricación de un electrocatalizador para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados, comprendiendo el método:
- producir un material multimetálico que comprende Cu y Al; y
 - 15 - someter el material multimetálico a grabado químico para eliminar una parte del Al de una región superficial de la aleación metálica para producir un material de Cu-Al desaleado.

en el que el electrocatalizador es según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

- 20 15. Un método de fabricación de un electrocatalizador para la reducción de CO₂ para producir compuestos multicarbonados, comprendiendo el método implantar iones de Al en Cu en el que el electrocatalizador es según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

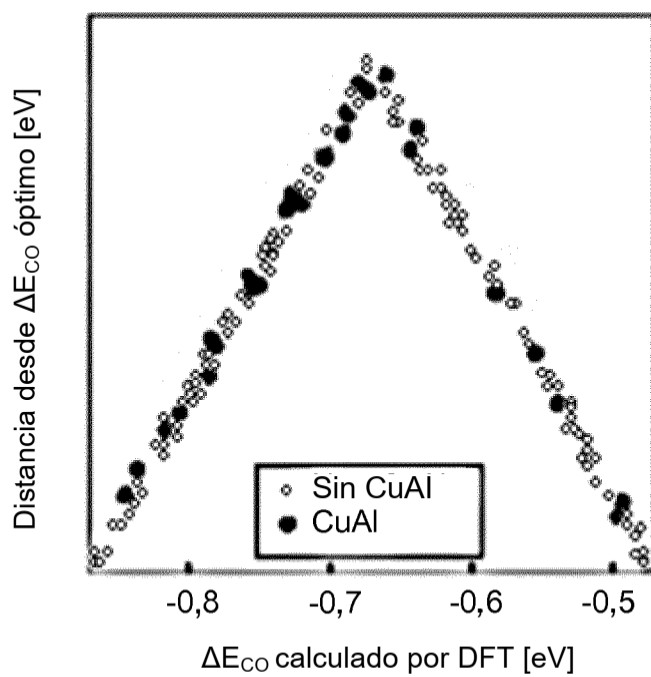


Figura 1a

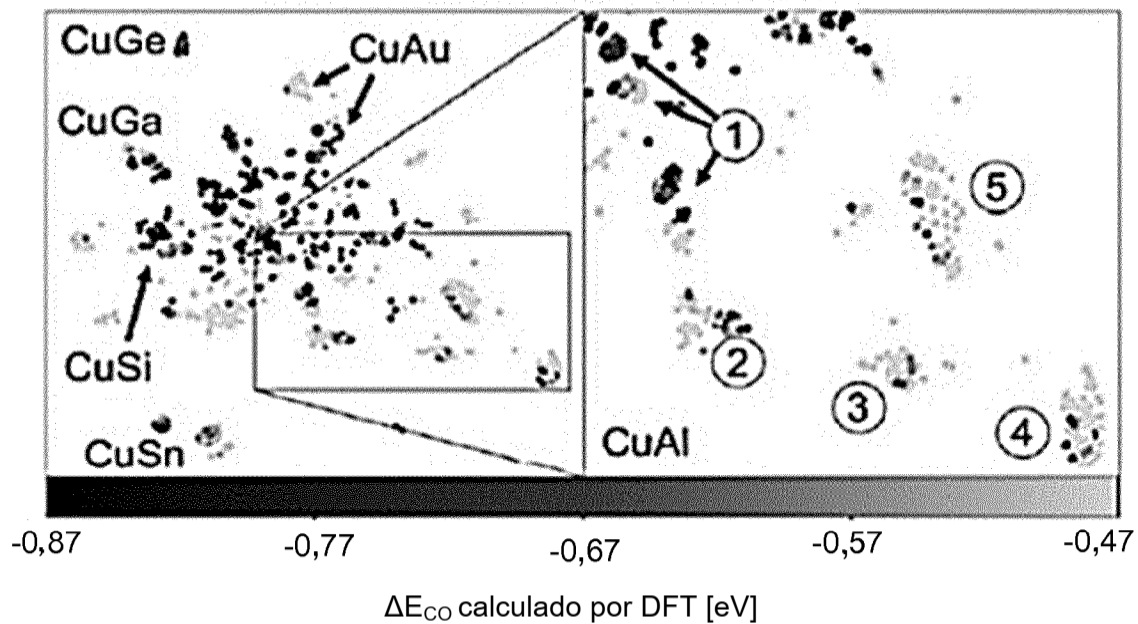


Figura 1b

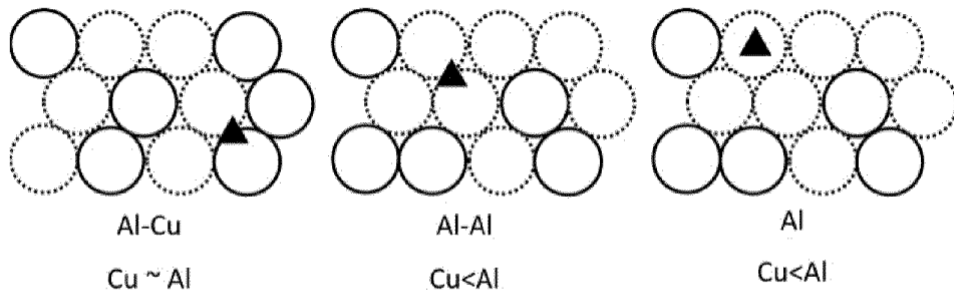
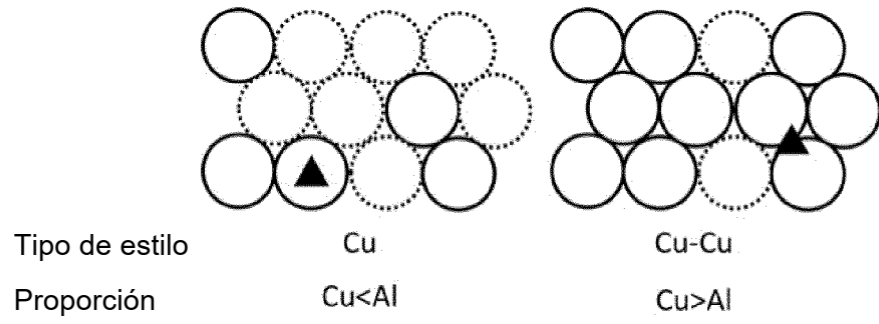


Figura 1c

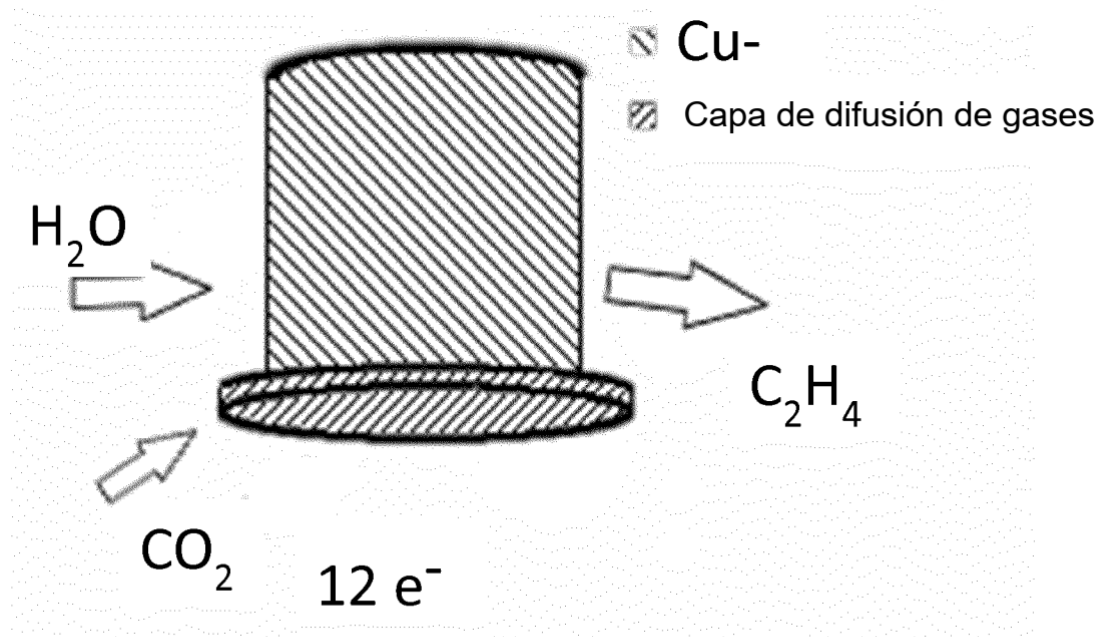


Fig 2a

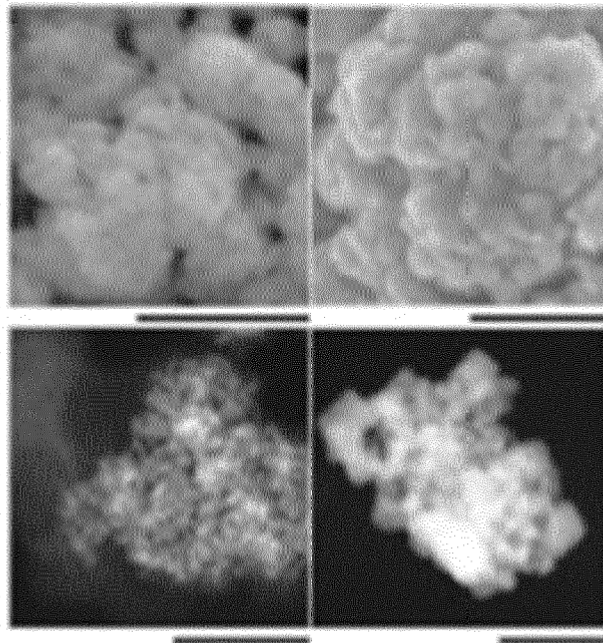


Fig 2b

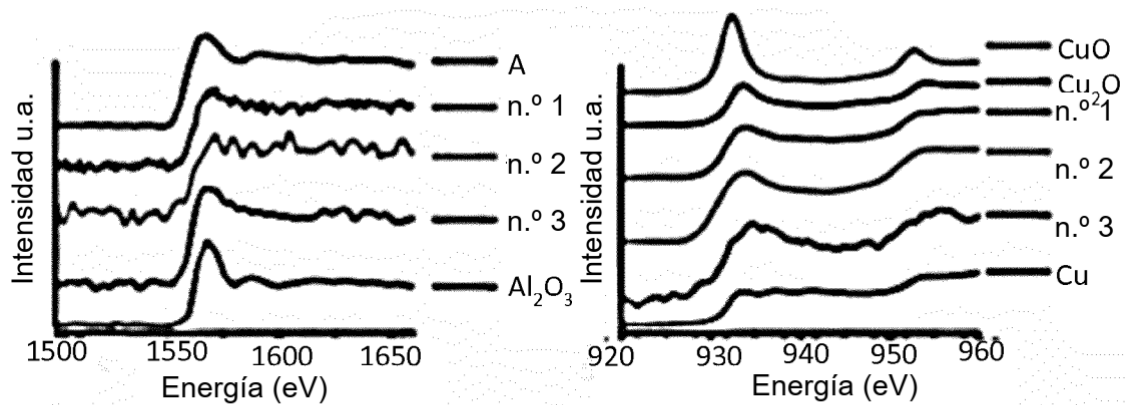
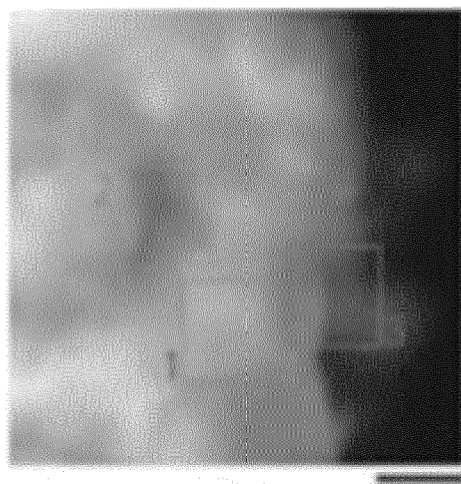


Fig 2c

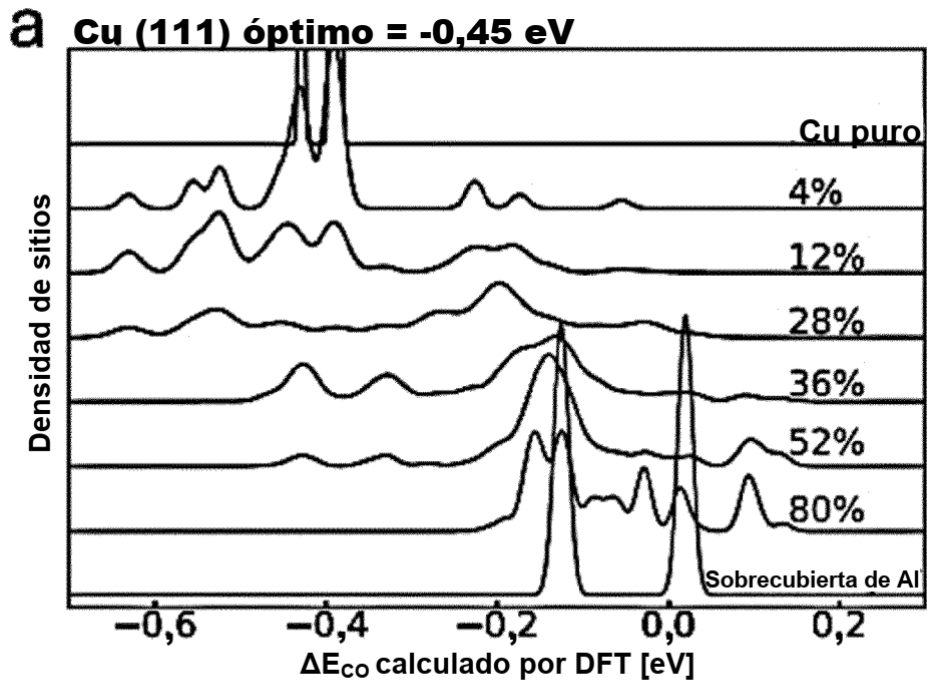


Figura 3a

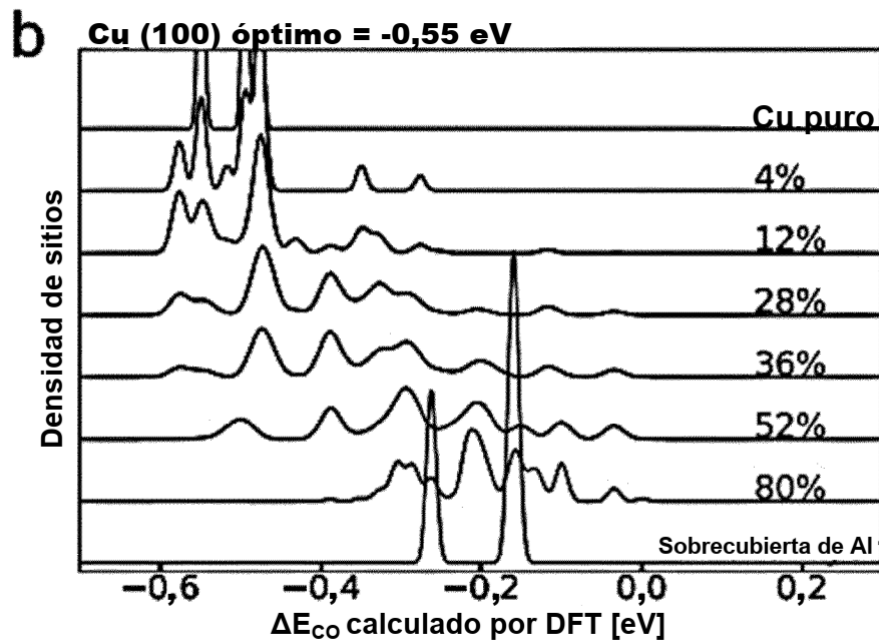


Figura 3b

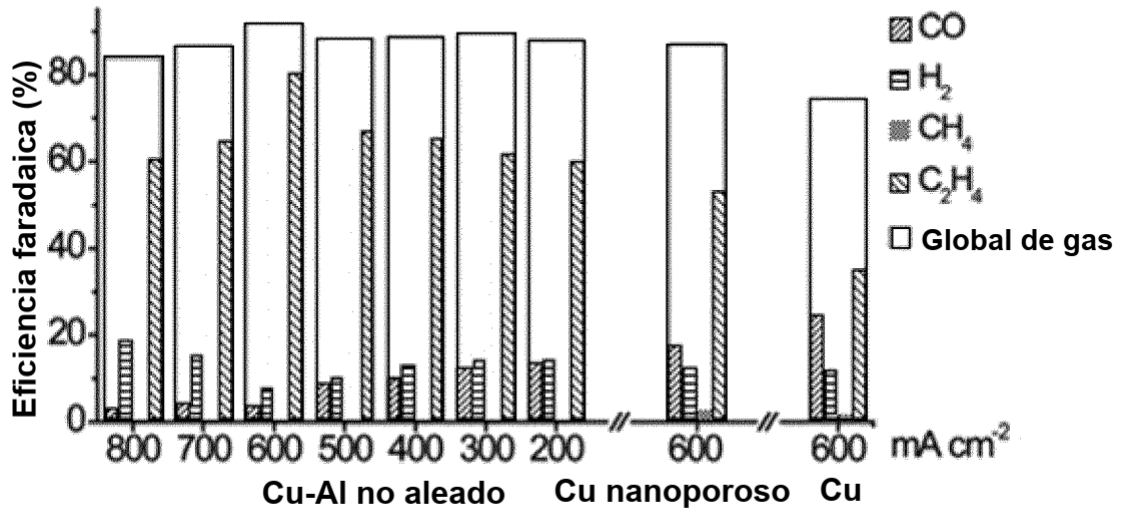


Figura 4a

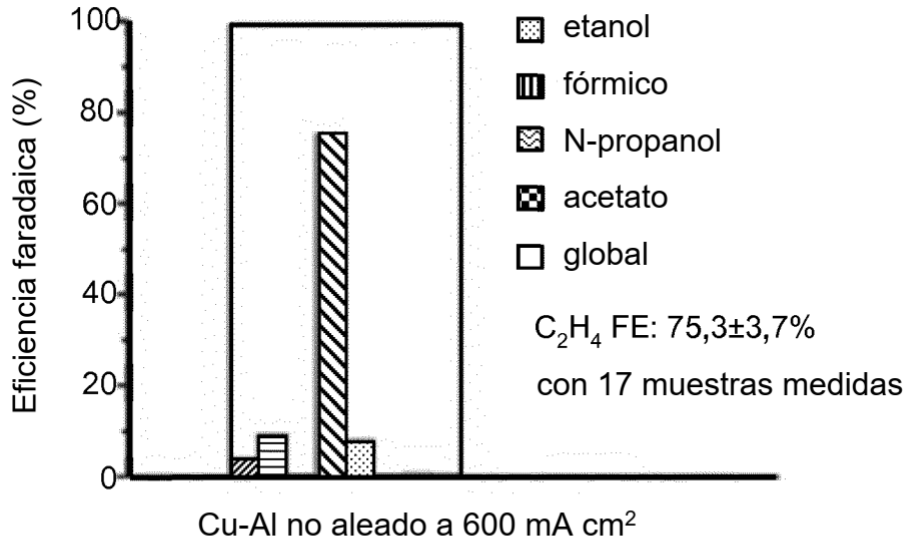


Figura 4b

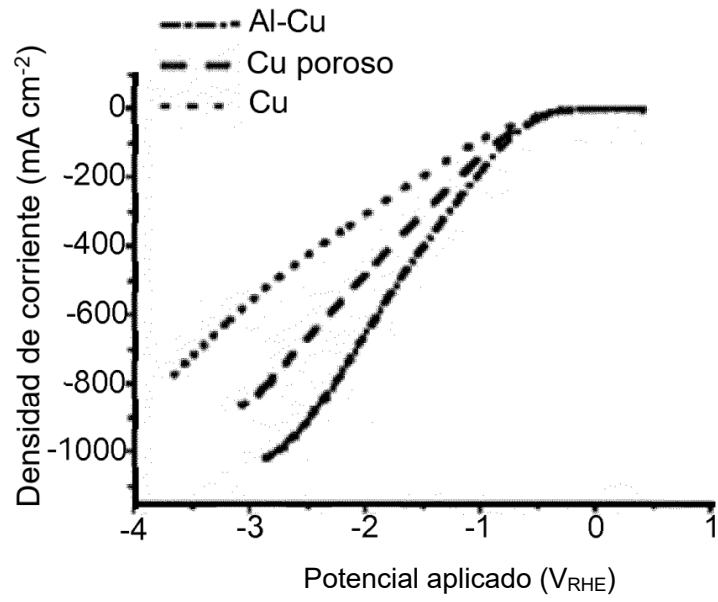


Figura 4c

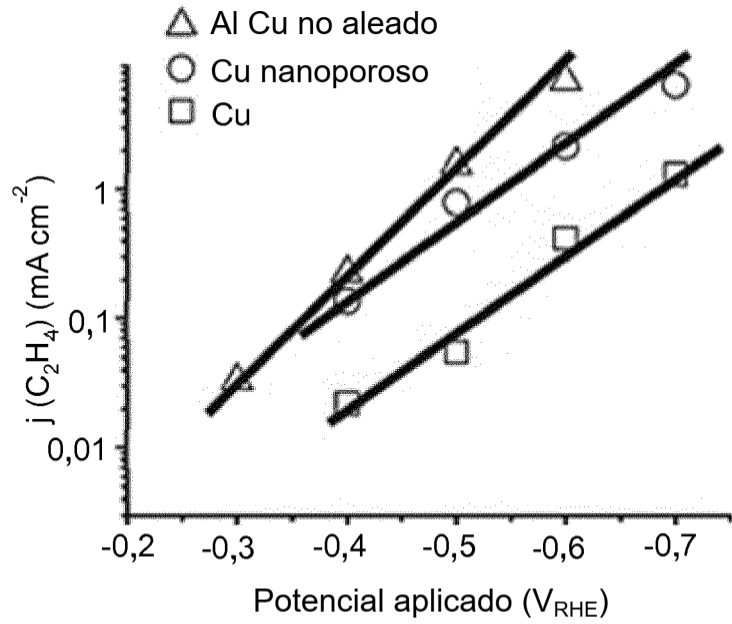


Figura 4d

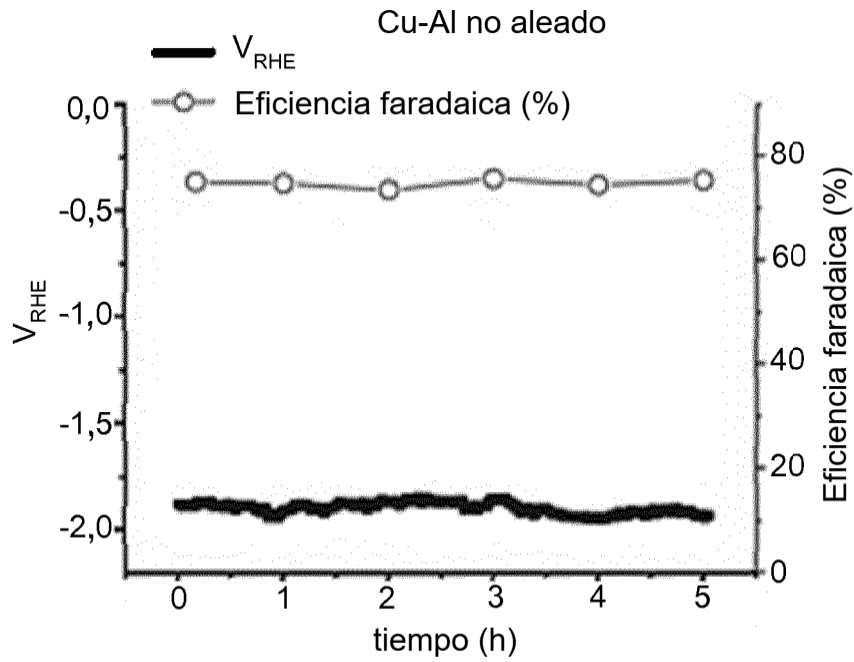


Figura 4e

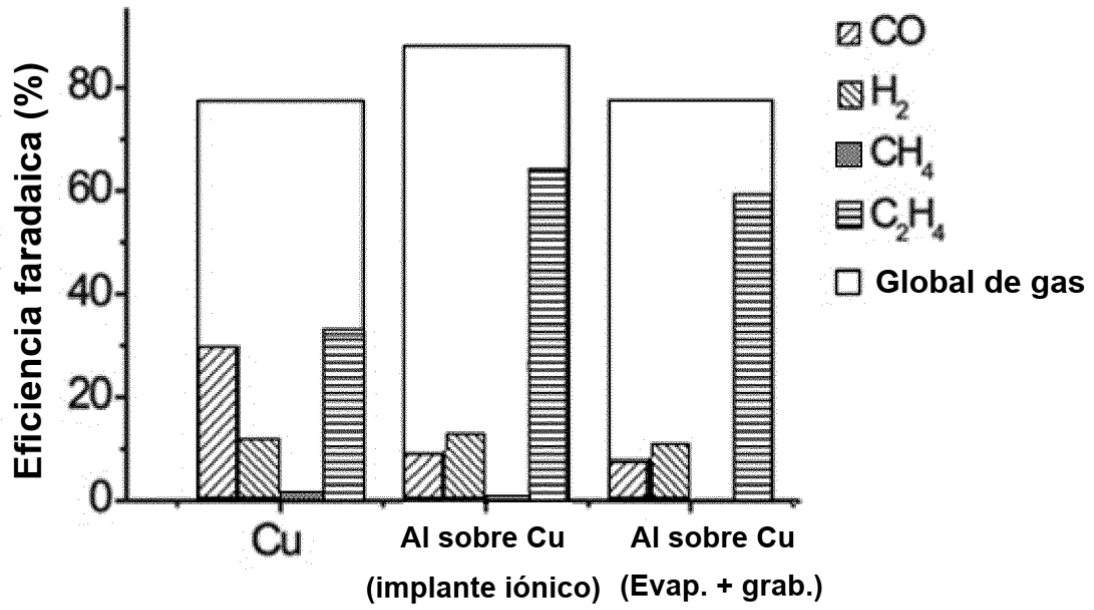


Figura 5a

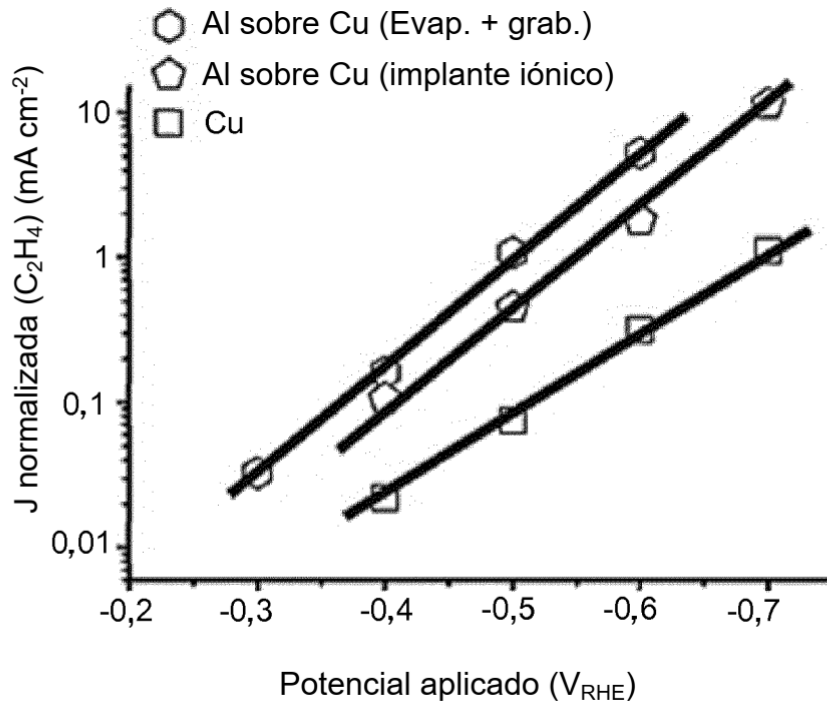


Figura 5b

c

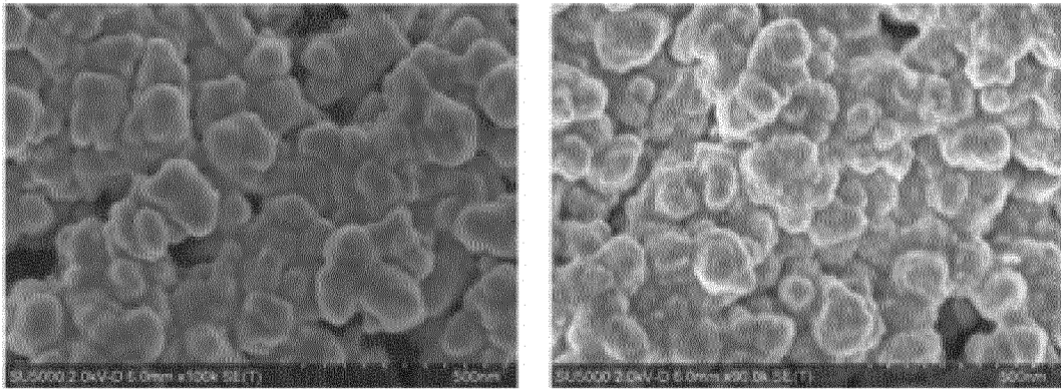


Figura 5c

d

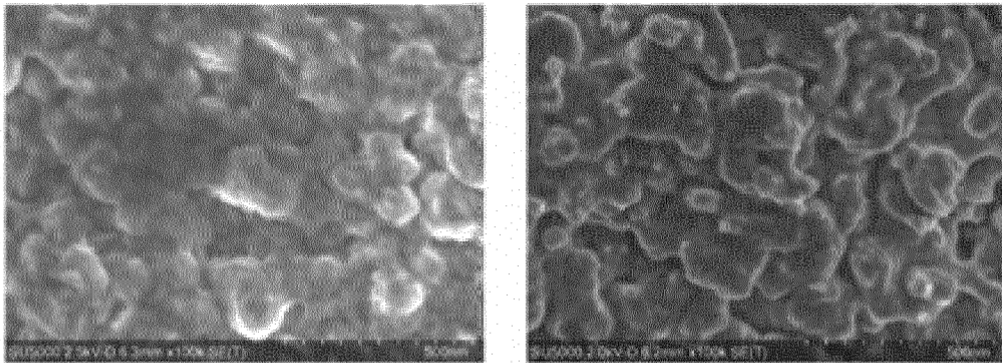


Figura 5d

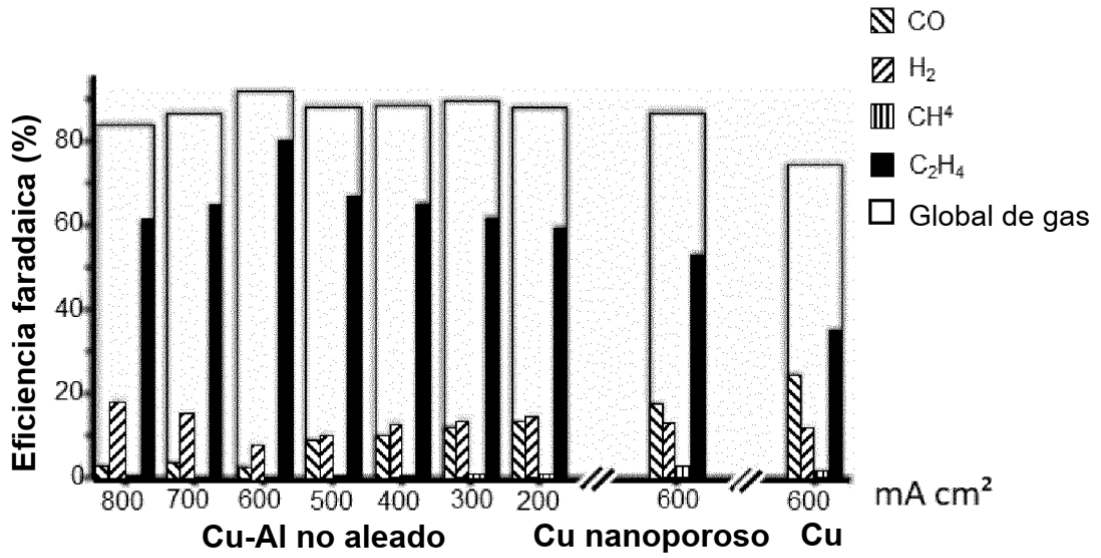


Figura 6a

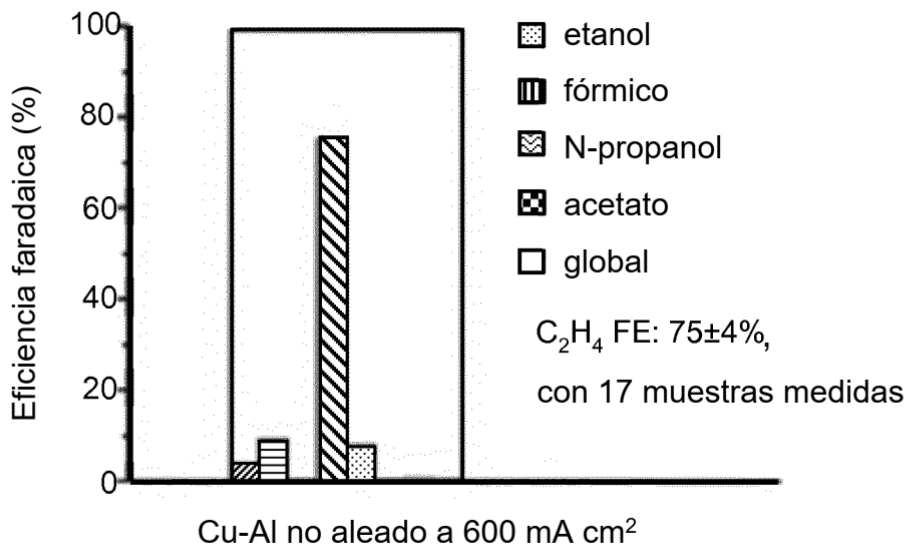


Figura 6b

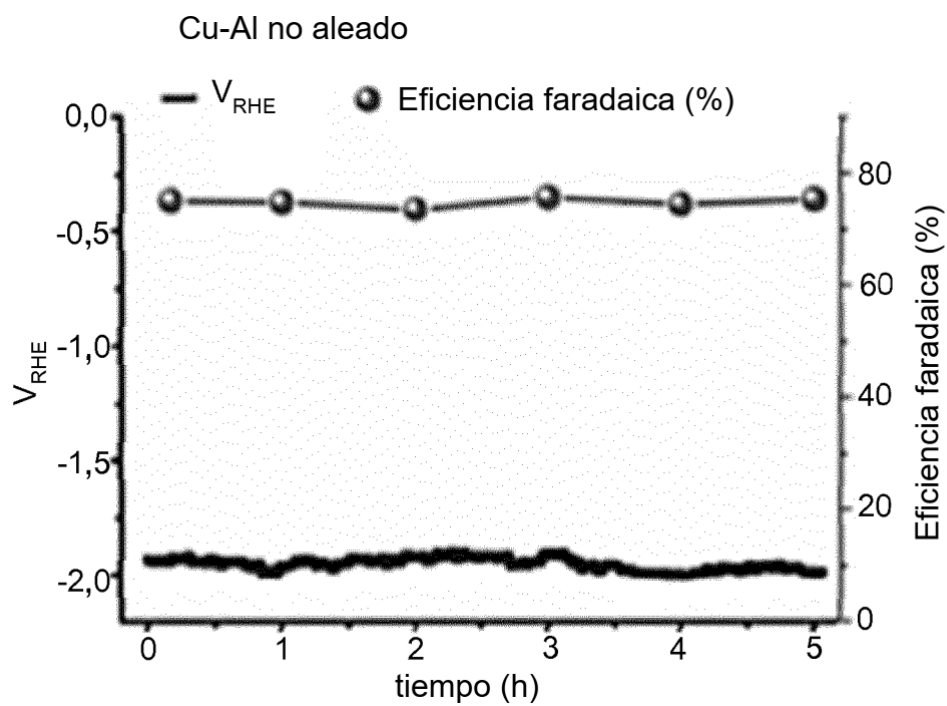


Figura 6c

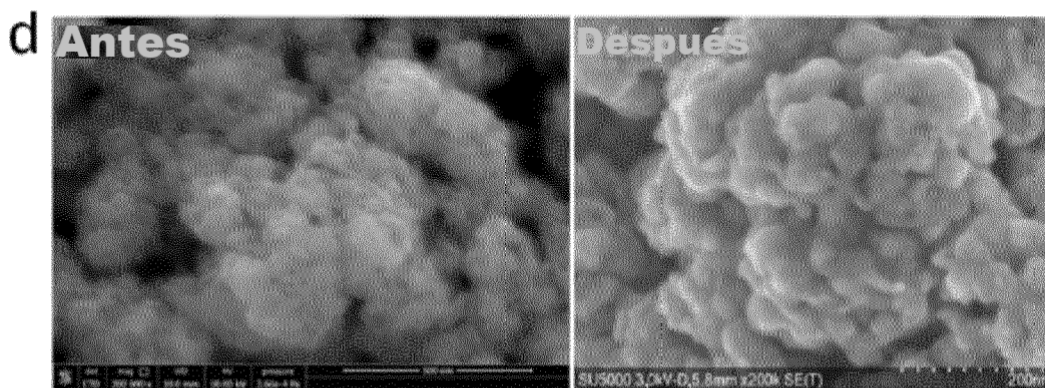


Figura 6d

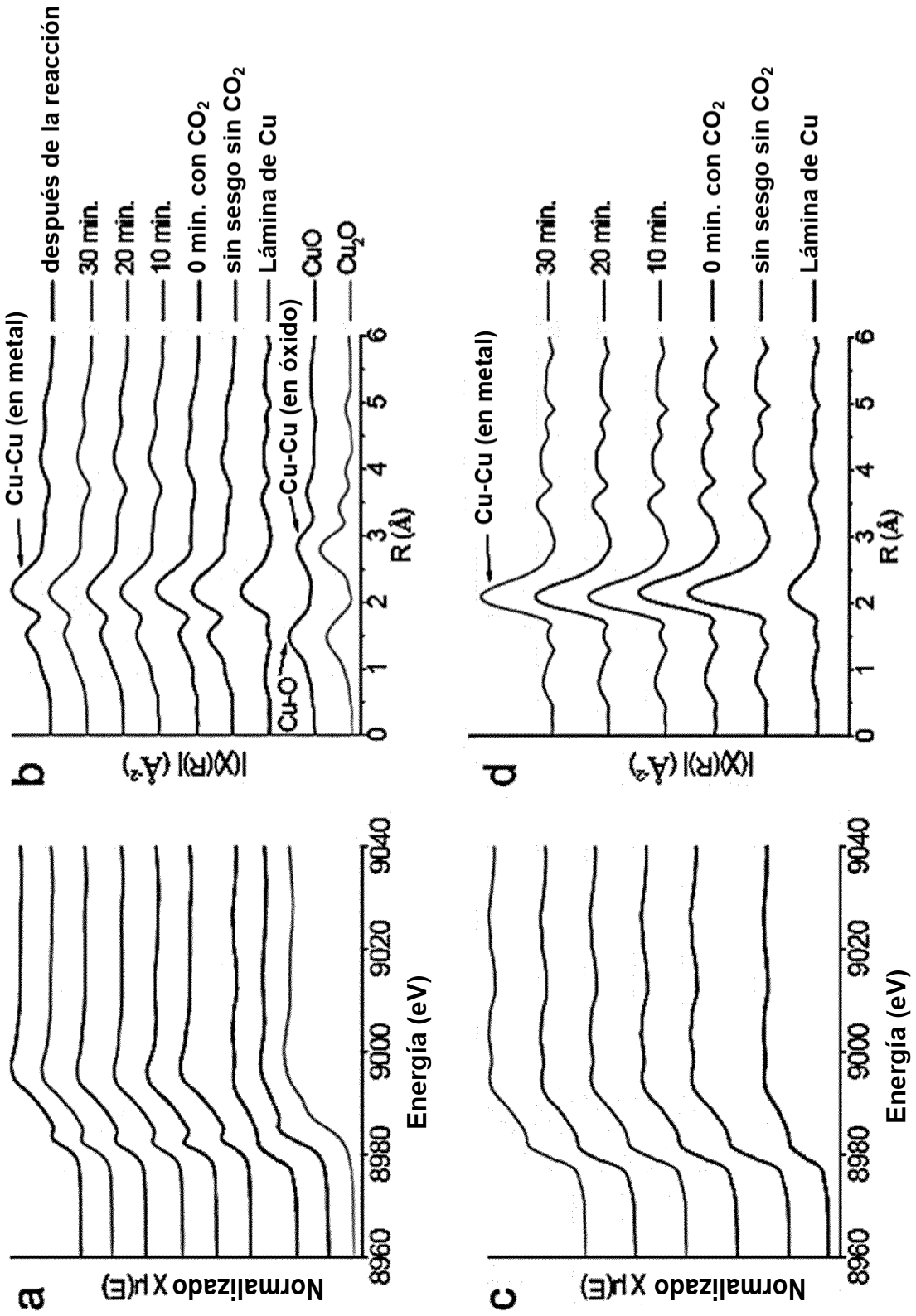


Figura 7

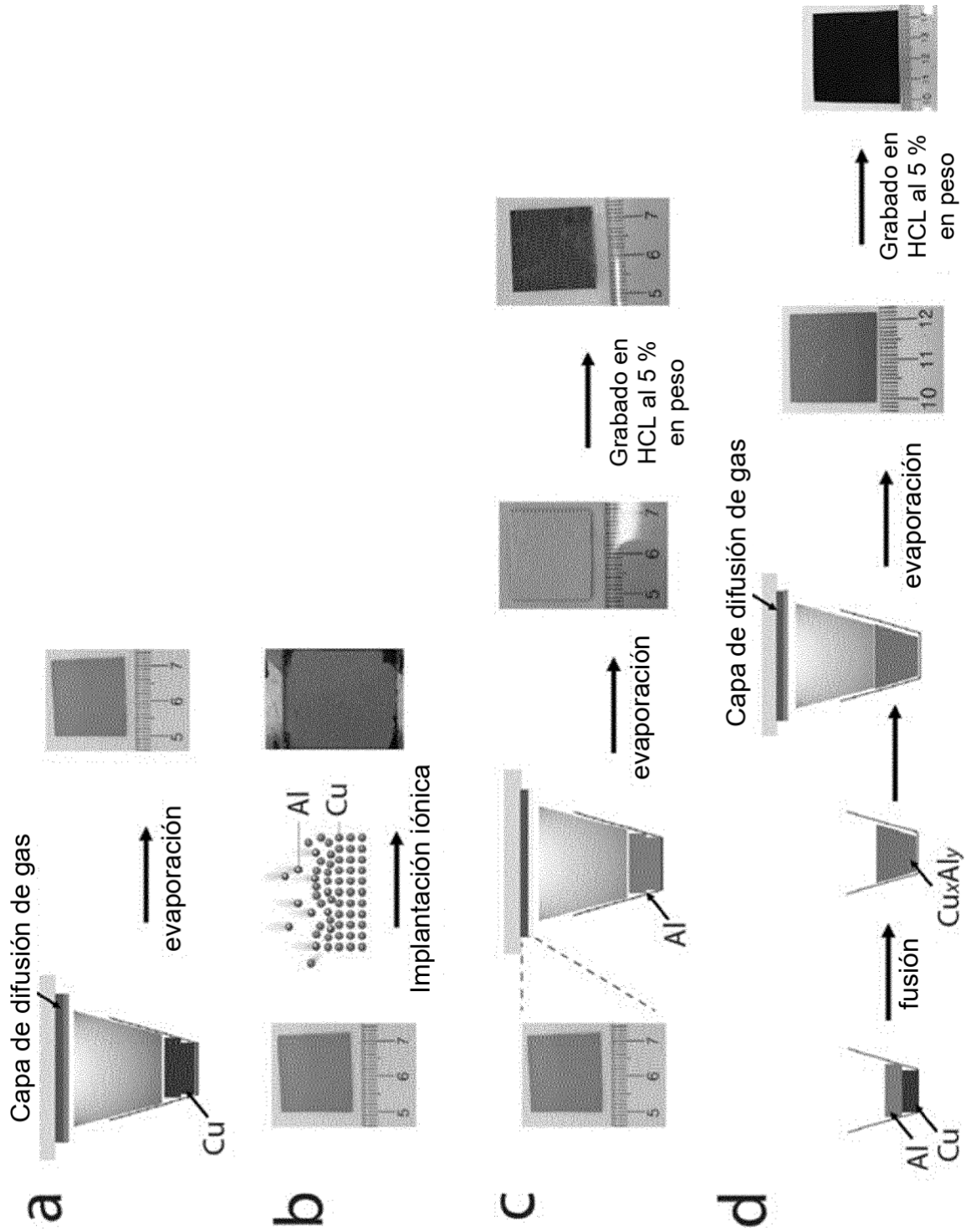


Figura 8

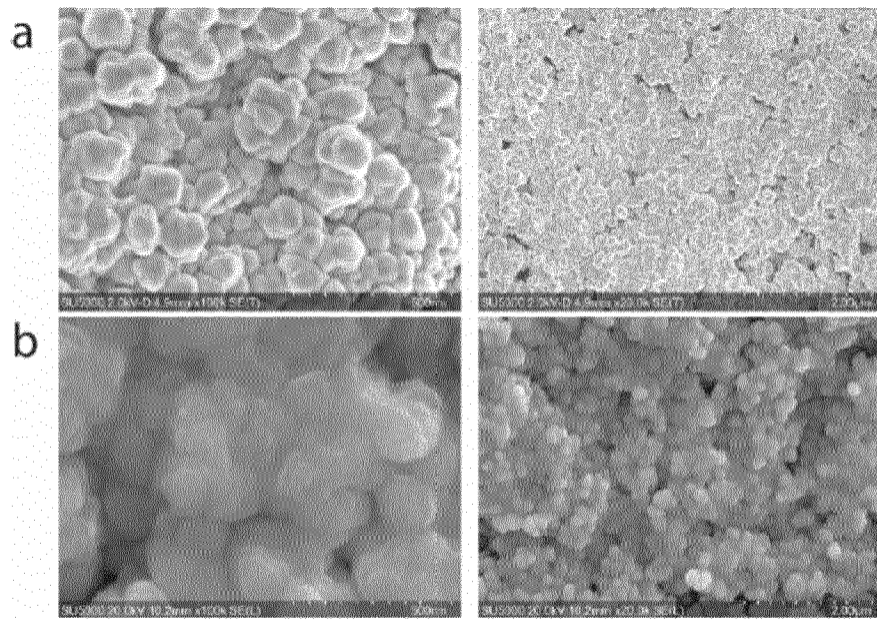


Figura 9

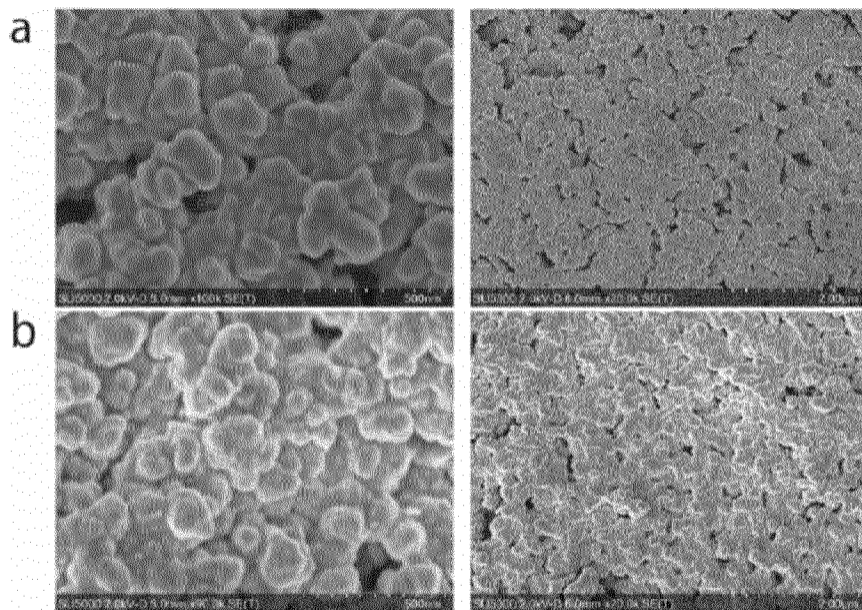


Figura 10

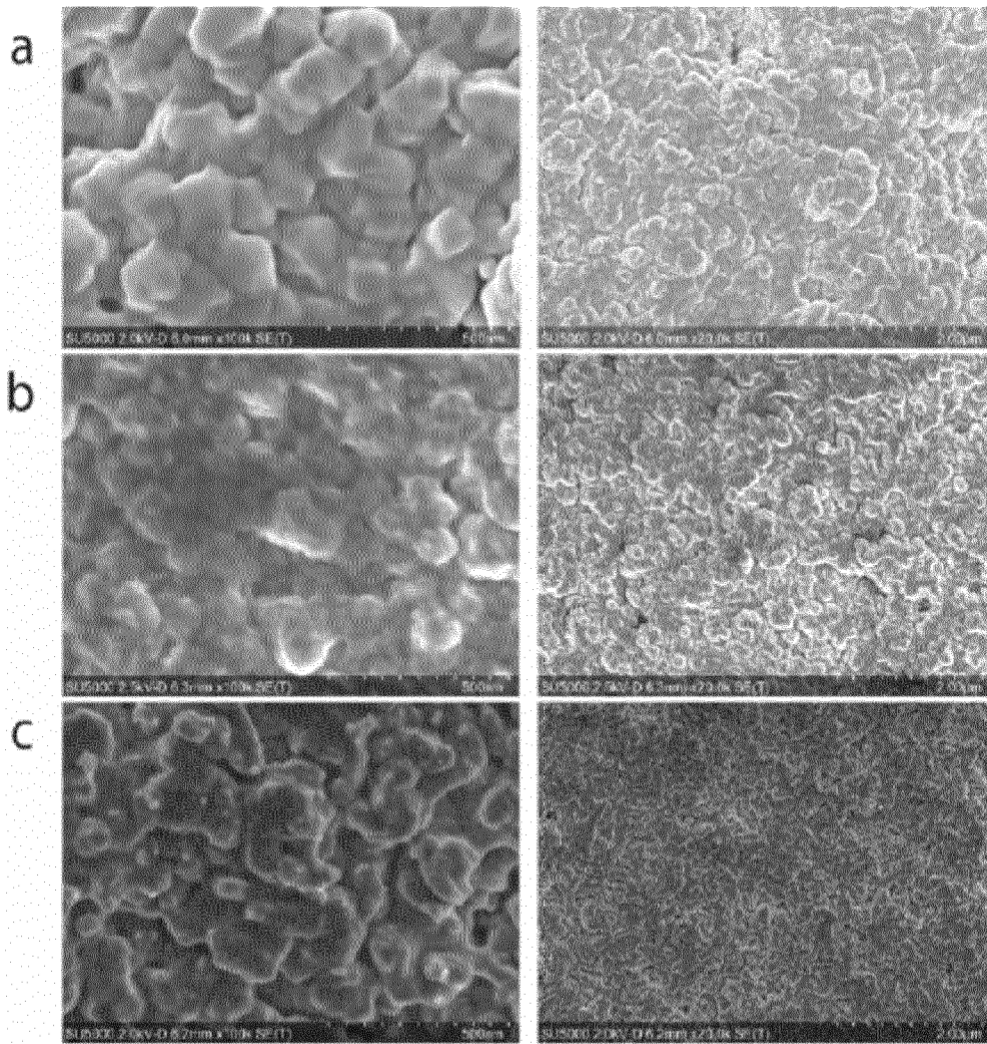


Figura 11

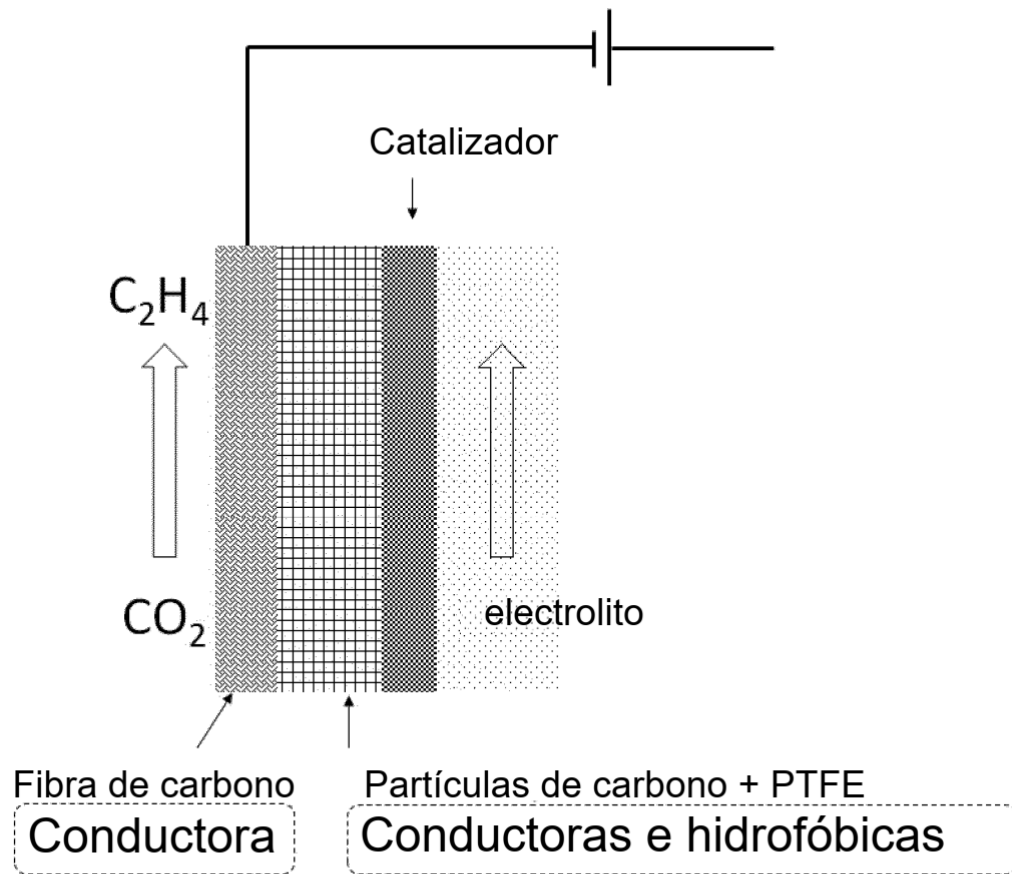


Figura 12

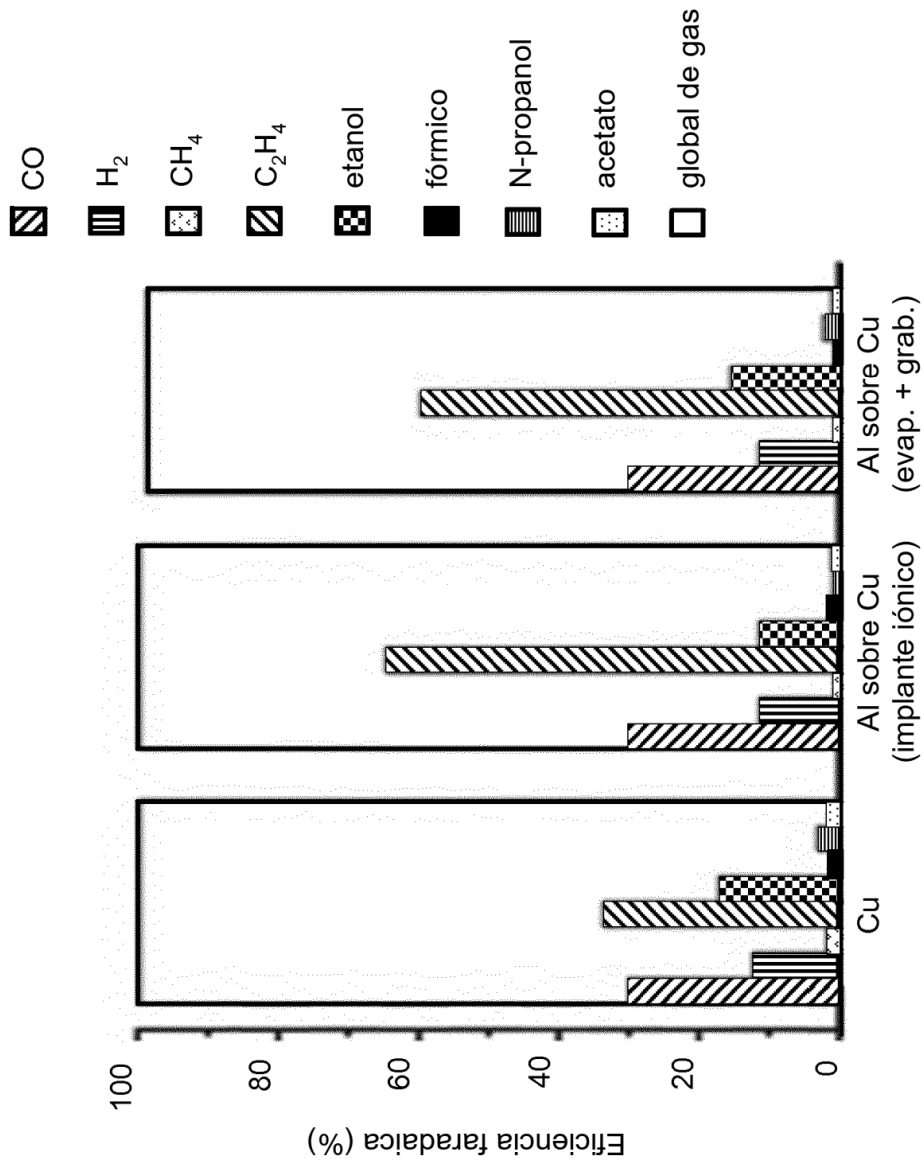


Figura 13a

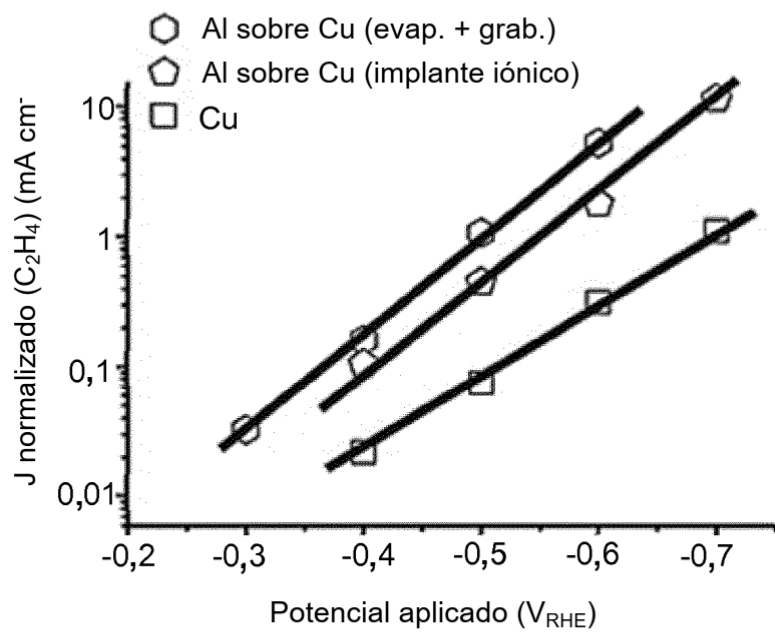


Figura 13b

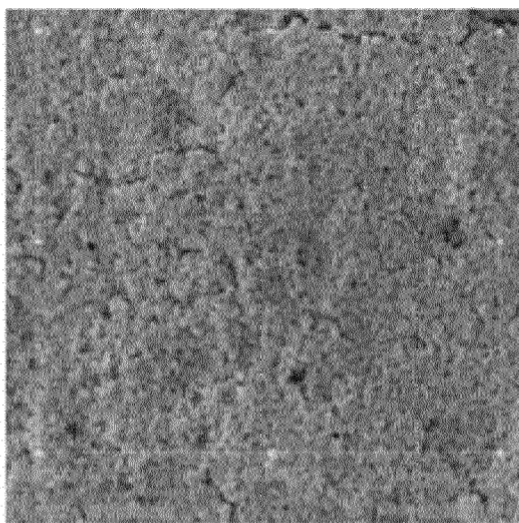


Figura 14a

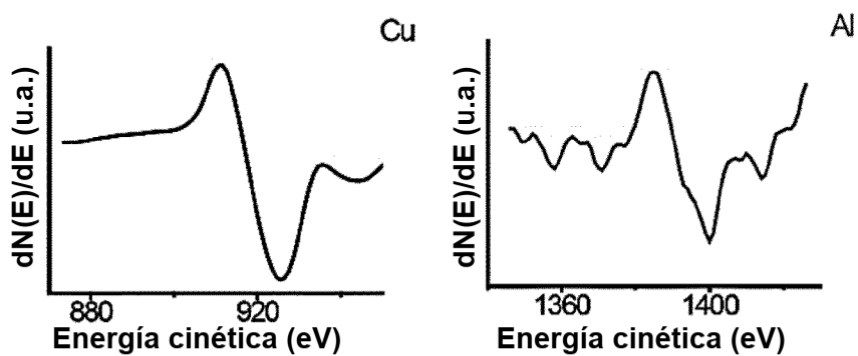


Figura 14b

Tabla de concentración atómica (%)

Al	Cu
4,53	95,47

Figura 14c

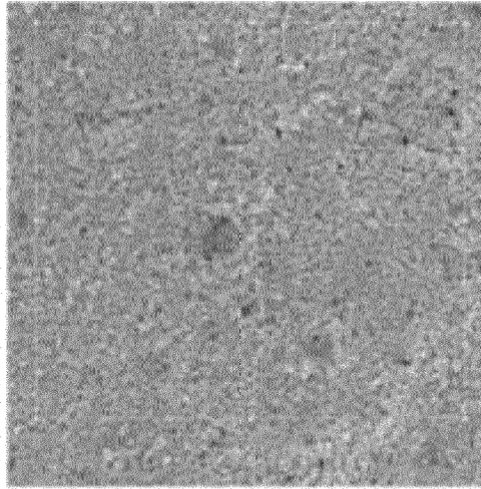


Figura 15a

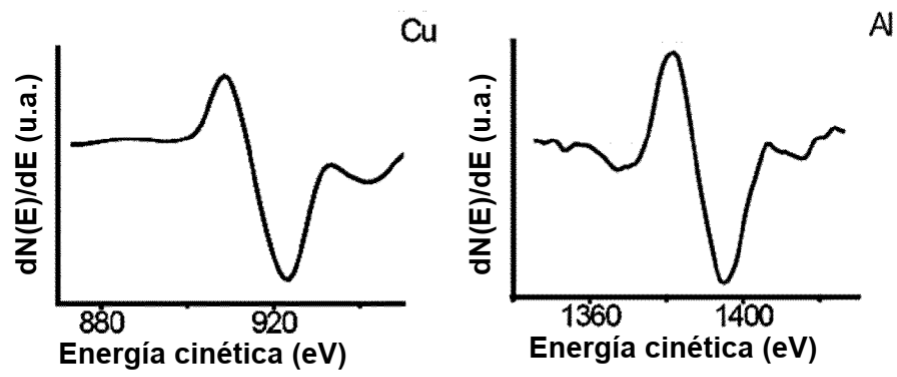


Figura 15b

C

 Tabla de concentración atómica (%)

Al	Cu
24,67	75,33

Figura 15c

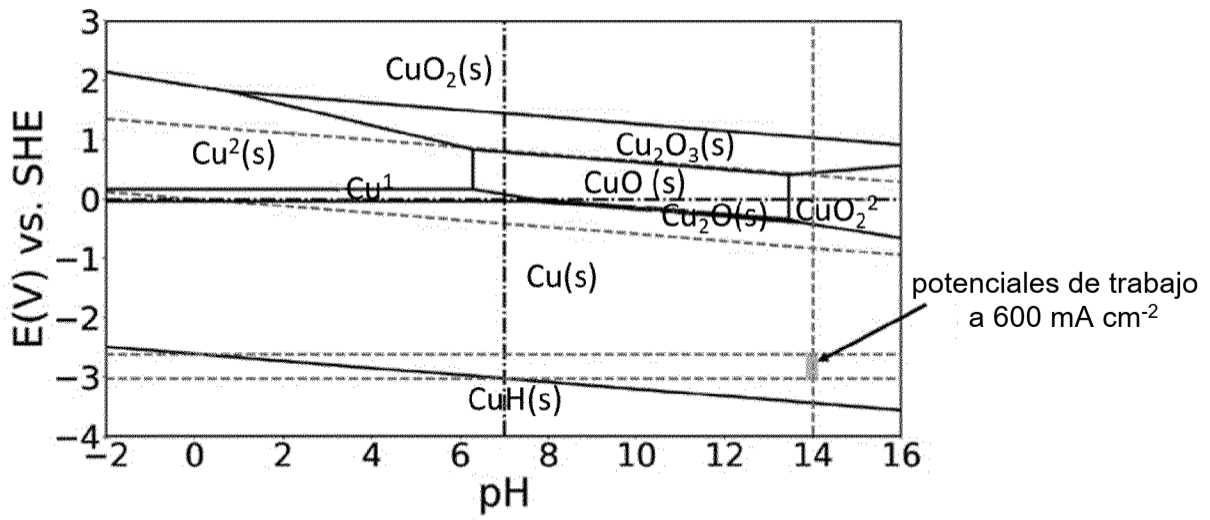


Figura 16a

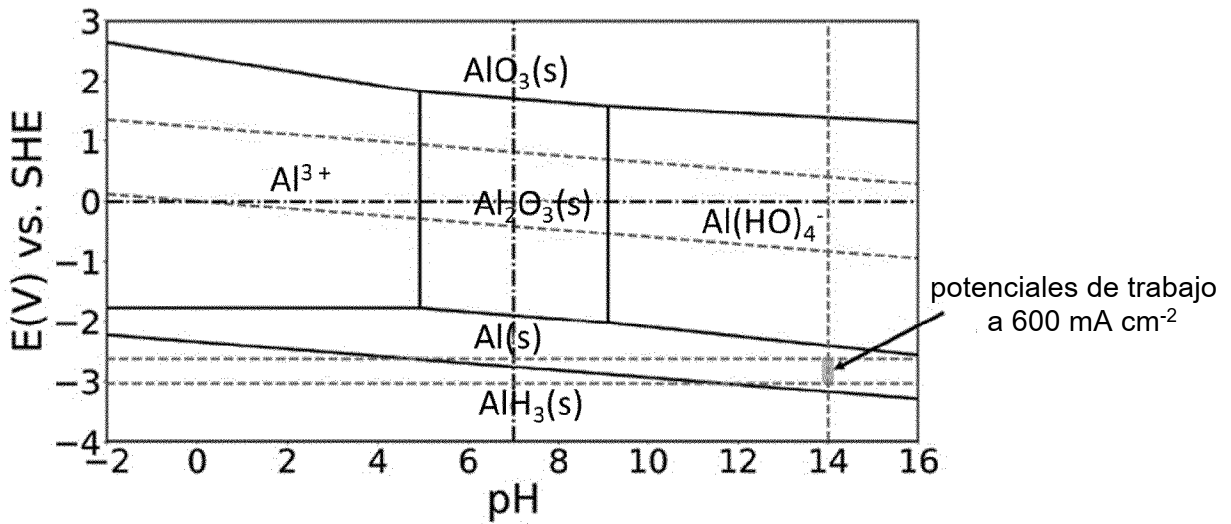


Figura 16b

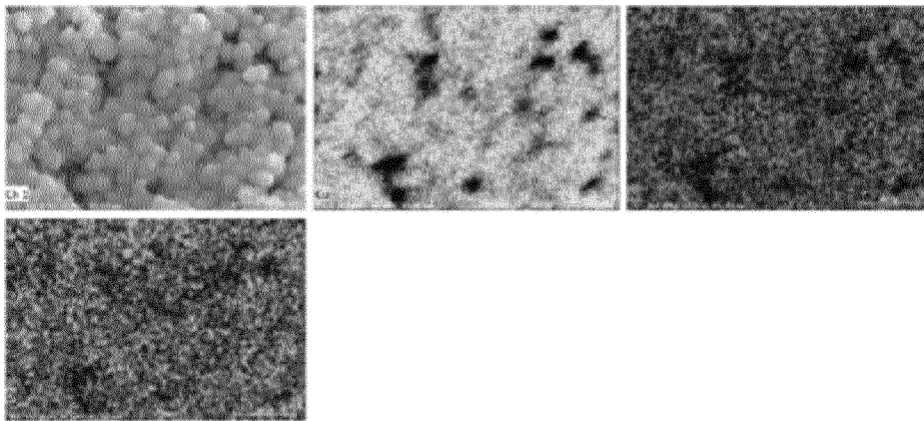


Figura 17a

Elemento	Nº. at.	Netto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atom [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Aluminio	13	17053	1,54	1,52	3,44	0,10	6,54
Cobre	29	463104	99,23	97,91	94,37	2,68	2,70
Oxígeno	8	2983	0,58	0,57	2,19	0,13	21,64
		Suma	101,34	100,00	100,00		

Figura 17b

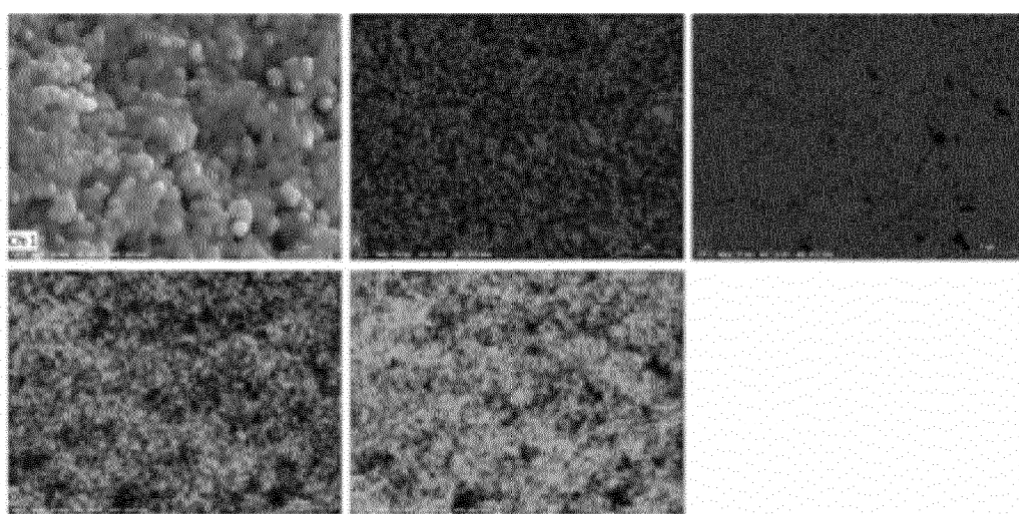


Figura 18a

Elemento	Nº. at.	Netto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atom [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Aluminio	8	20715	3,38	6,86	21,92	0,46	13,52
Potasio	19	39801	1,48	3,00	3,93	0,07	4,77
Cobre	29	253279	43,68	88,64	71,32	1,19	2,73
Oxígeno	13	15434	0,74	1,50	2,83	0,06	8,32
		Suma	49,27	100,00	100,00		

Figura 18b

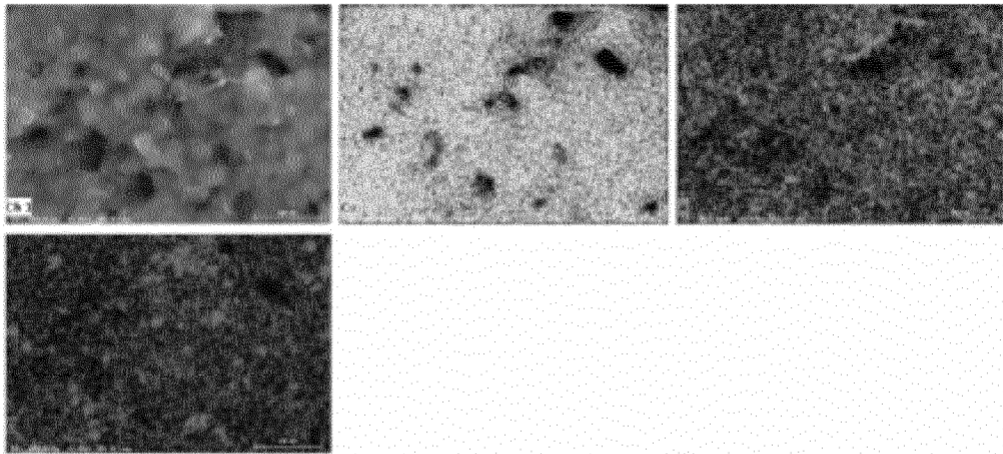


Figura 19a

Elemento	Nº. at.	Netto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atom [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Aluminio	13	35772	1,35	1,36	3,12	0,09	6,69
Cobre	29	1466727	97,75	98,20	96,10	2,63	2,69
Cloro	17	22834	0,44	0,45	0,78	0,04	9,09
		Suma	99,54	100,00	100,00		

Figura 19b

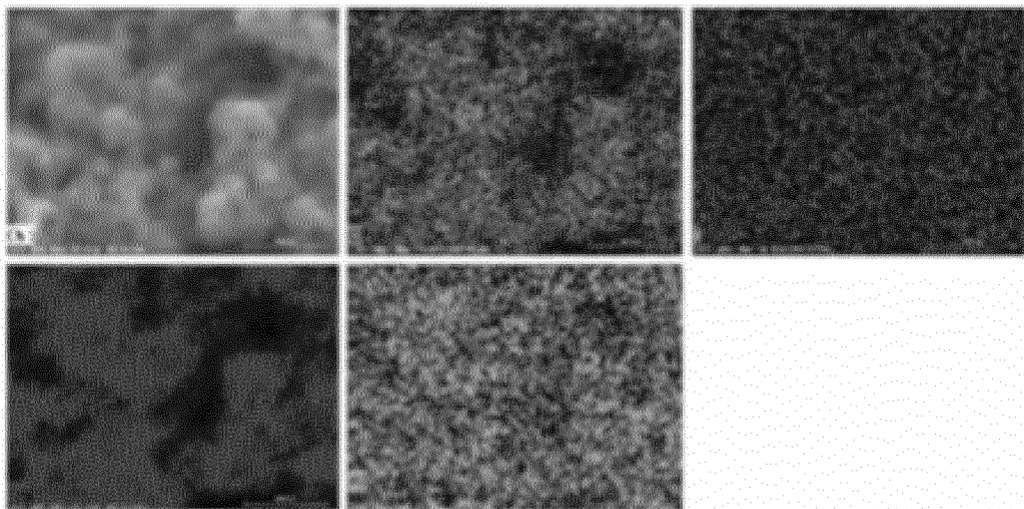


Figura 20a

Elemento	Nº. at.	Netto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atom [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Aluminio	8	92426	2,34	4,45	15,05	0,29	12,38
Potasio	19	269218	1,55	2,94	4,08	0,07	4,64
Cobre	29	1819307	47,83	90,91	77,46	1,30	2,72
Oxígeno	13	109292	0,89	1,70	3,41	0,07	7,58
		Suma	52,62	100,00	100,00		

Figura 20b

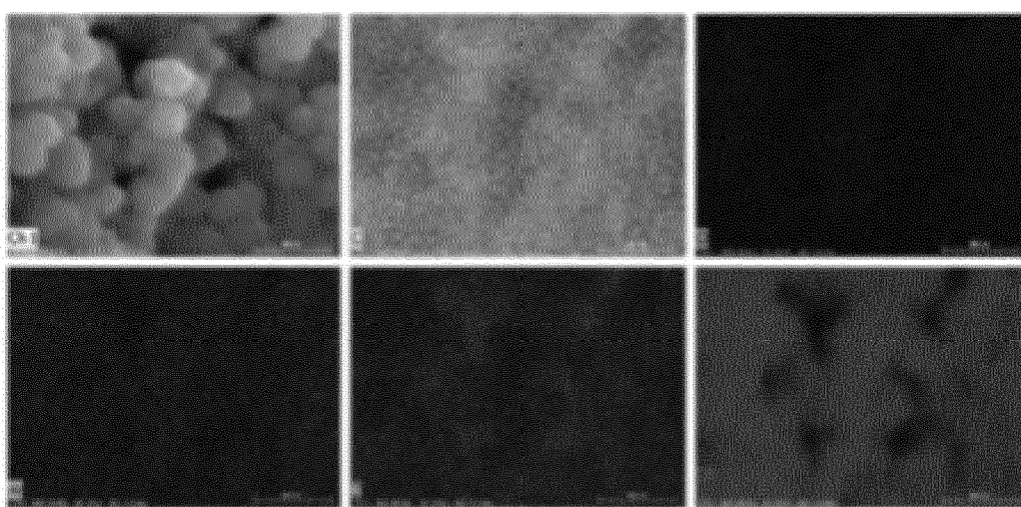


Figura 21a

Elemento	Nº. at.	Netto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atom [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Carbono	6	41873	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00
Oxígeno	8	25509	1,80	1,87	6,63	0,25	13,89
Aluminio	13	50583	1,83	1,90	3,99	0,11	6,18
Potasio	19	93234	1,96	2,03	2,95	0,08	4,33
Cobre	29	1202041	89,79	93,13	83,20	2,42	2,70
Flúor	9	24975	1,04	1,08	3,23	0,16	14,93
		Suma	96,42	100,00	100,00		

Figura 21b

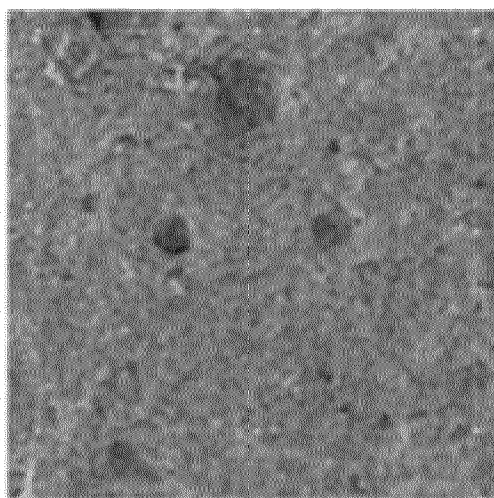


Figura 22a

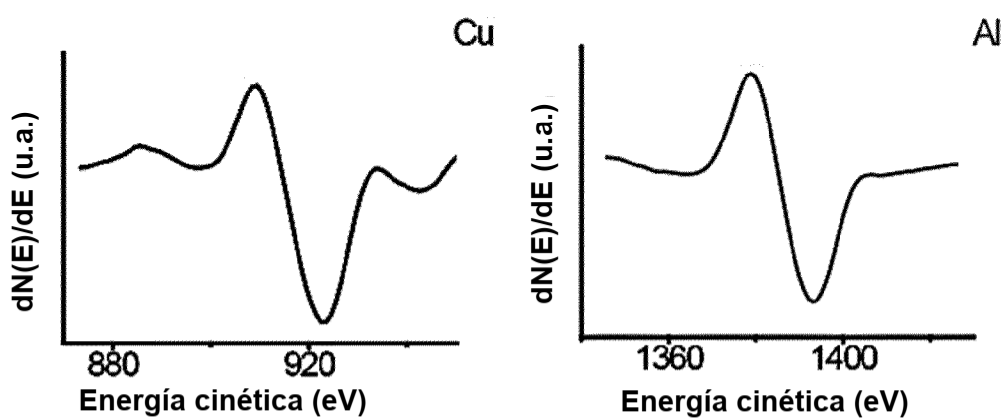


Figura 22b

C

Tabla de concentración atómica (%)

Al	Cu
80,82	19,18

Figura 22c

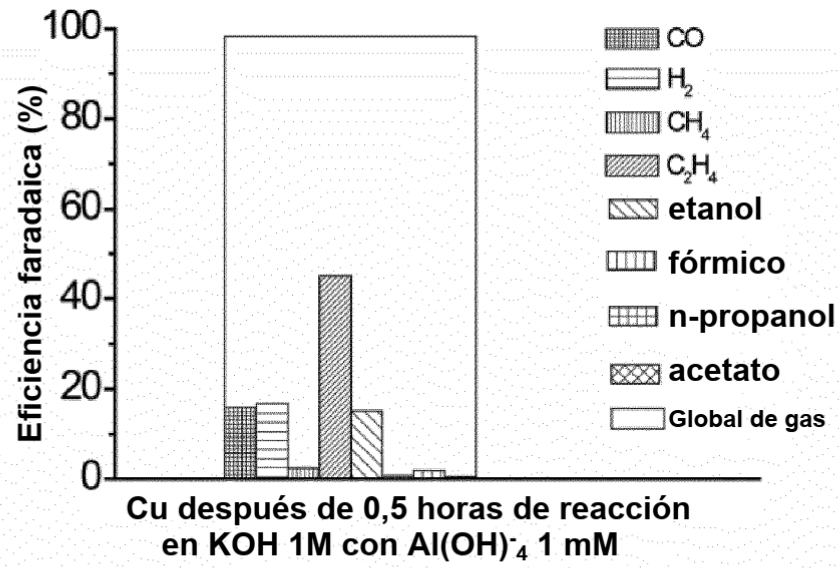


Figura 23

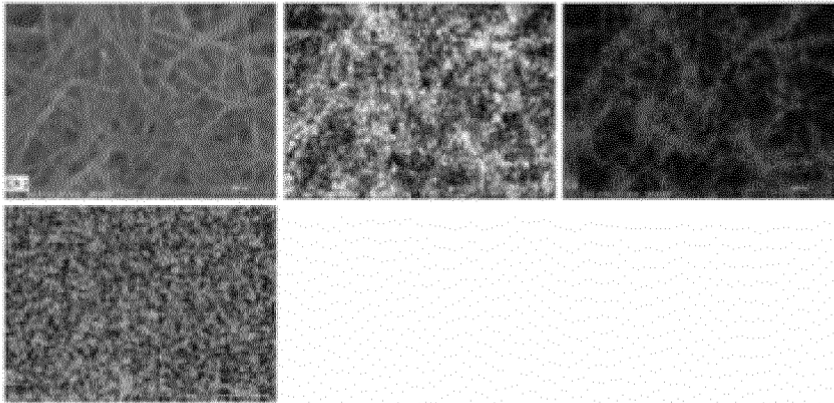


Figura 24a

Elemento	Nº. at.	Netto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atom [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Carbono	6	846382	80,53	80,53	89,75	8,34	10,47
Oxígeno	8	17384	5,12	5,12	4,29	0,69	13,52
Flúor	9	30720	4,48	4,48	3,15	0,57	12,84
Potasio	19	218163	5,37	5,37	1,84	0,19	3,50
Cobre	29	39800	4,44	4,44	0,94	0,15	3,29
Aluminio	13	2984	0,07	0,07	0,03	0,03	43,81
		Suma	100,00	100,00	100,00		

Figura 24b

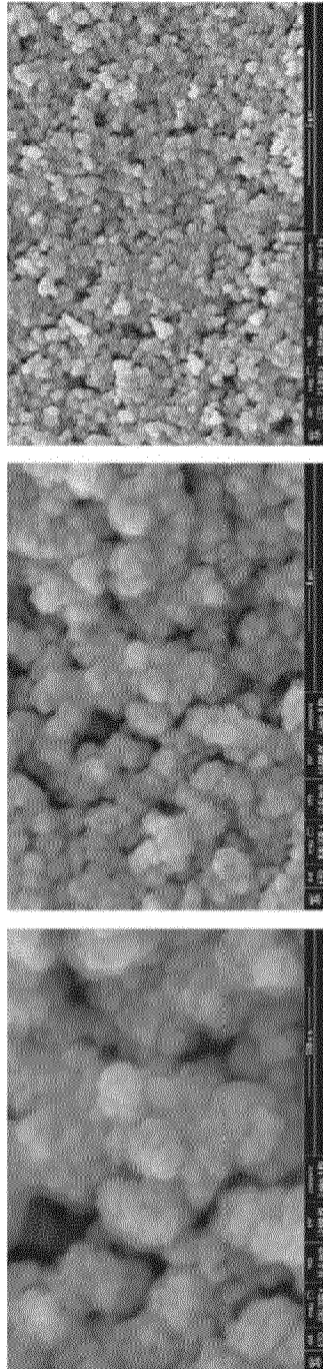


Figura 25

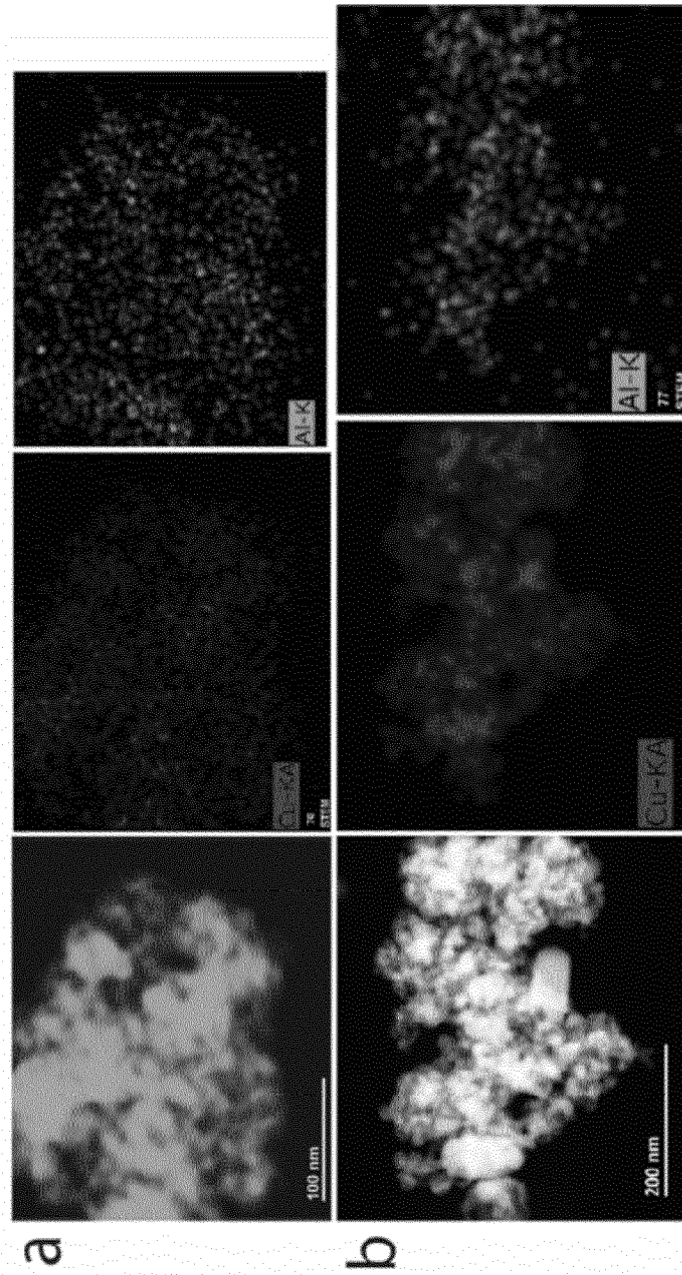


Figura 26

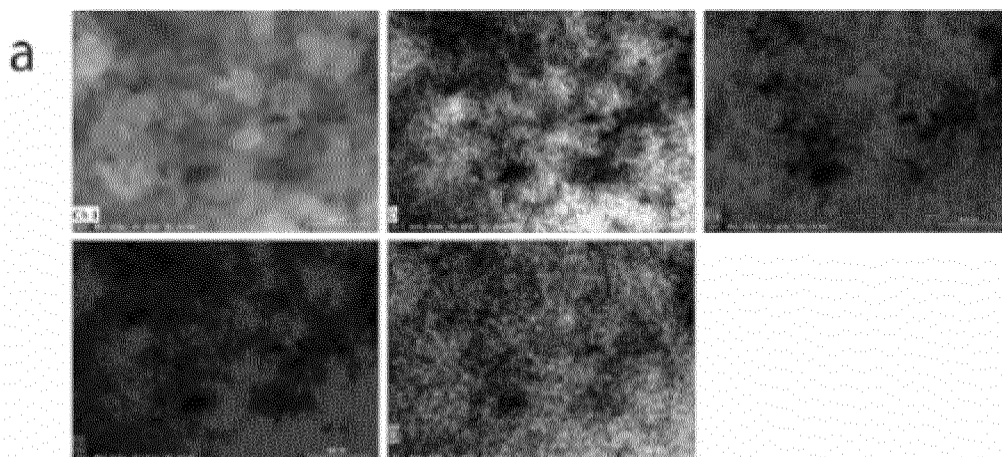


Figura 27a

Elemento	Nº. at.	Netto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atom [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Oxígeno	8	107765	12,72	18,26	41,28	1,45	11,41
Aluminio	13	277822	9,69	13,91	18,64	0,49	5,03
Cloro	17	74403	2,29	3,28	3,35	0,10	4,47
Cobre	29	310355	44,95	64,52	36,71	1,23	2,73
Potasio	19	548	0,02	0,03	0,02	0,00	5,74
		Suma	69,67	100,00	100,00		

Figura 27c

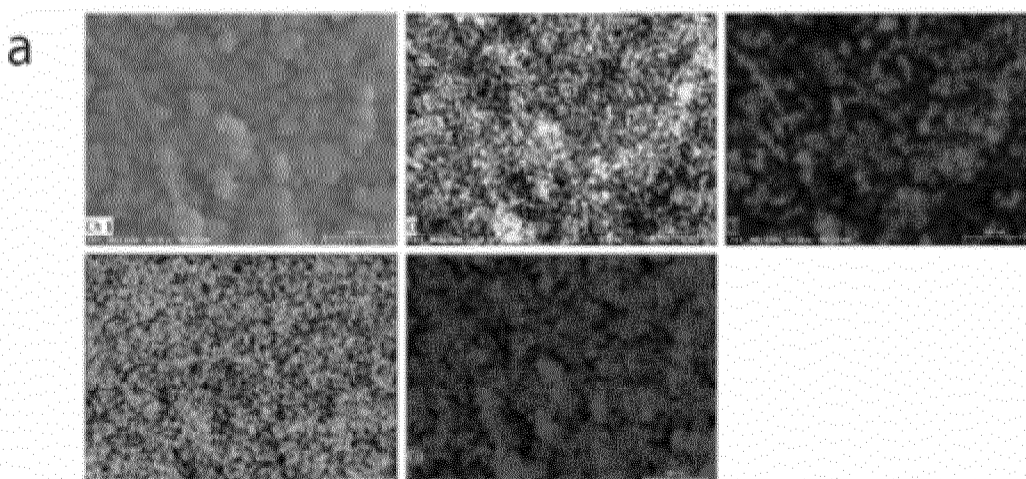


Figura 28a

Elemento	Nº. at.	Netto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atom [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Oxígeno	8	146245	3,31	5,15	14,91	0,39	11,80
Aluminio	13	1208215	7,24	11,29	19,36	0,37	5,11
Potasio	19	1581265	6,86	10,69	12,66	0,23	3,39
Cobre	29	2405097	46,77	72,87	53,08	1,27	2,72
		Suma	64,18	100,00	100,00		

Figura 28b

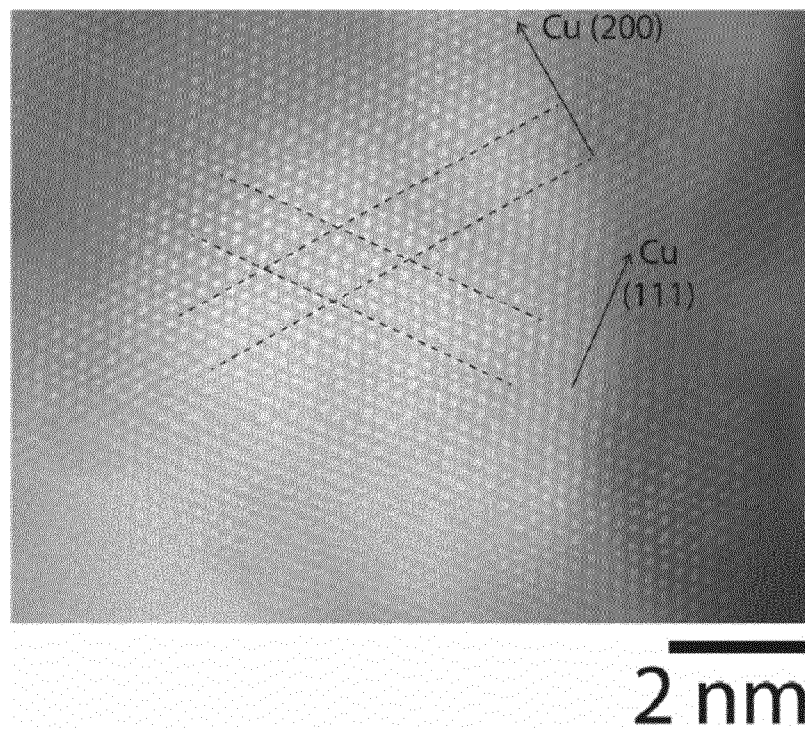


Figura 29

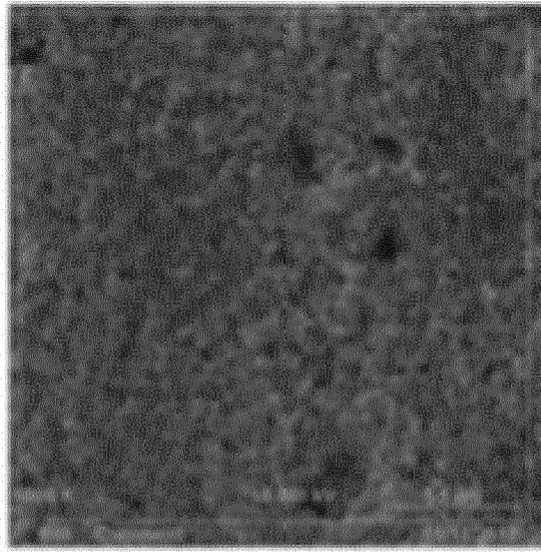


Figura 30a

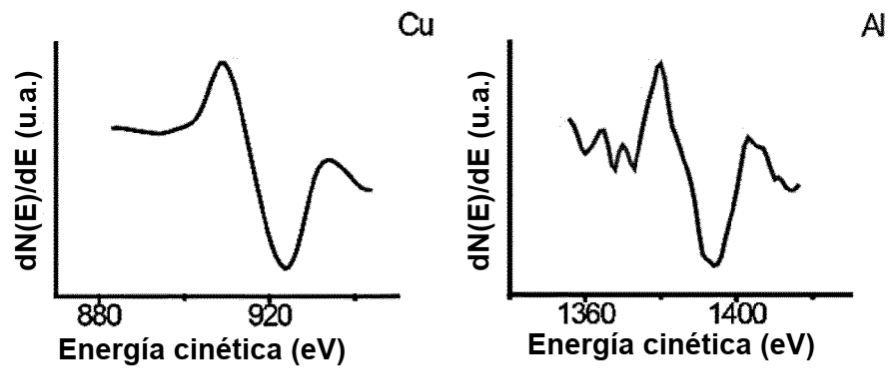


Figura 30b

 Tabla de concentración atómica (%)

Al	Cu
10,88	89,12

Figura 30c

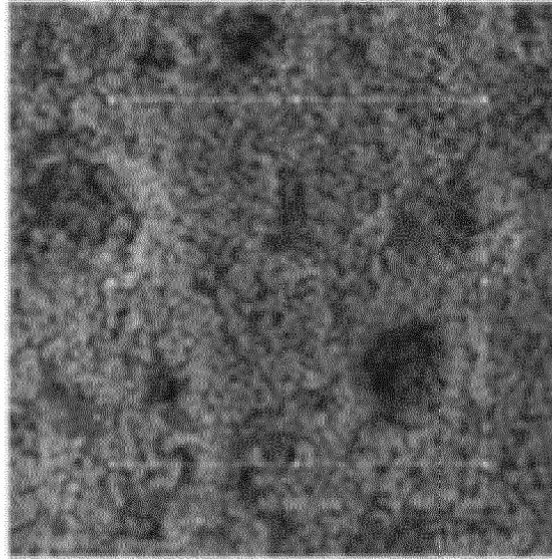


Figura 31a

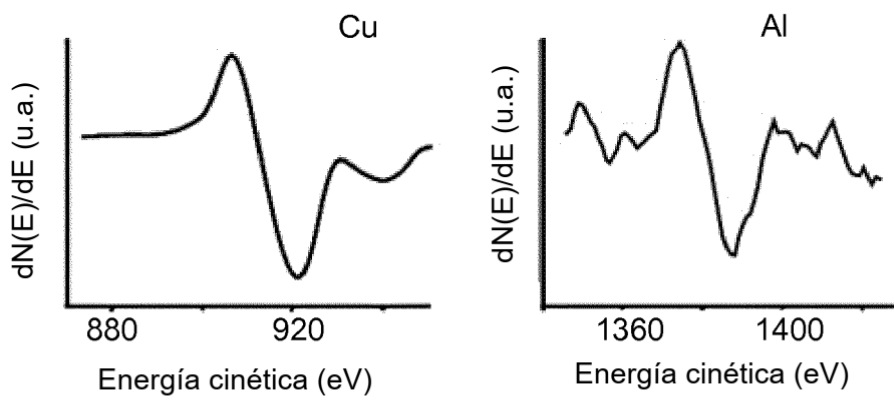


Figura 31b

Tabla de concentración atómica (%)	
Al	Cu
9,05	90,95

Figura 31c

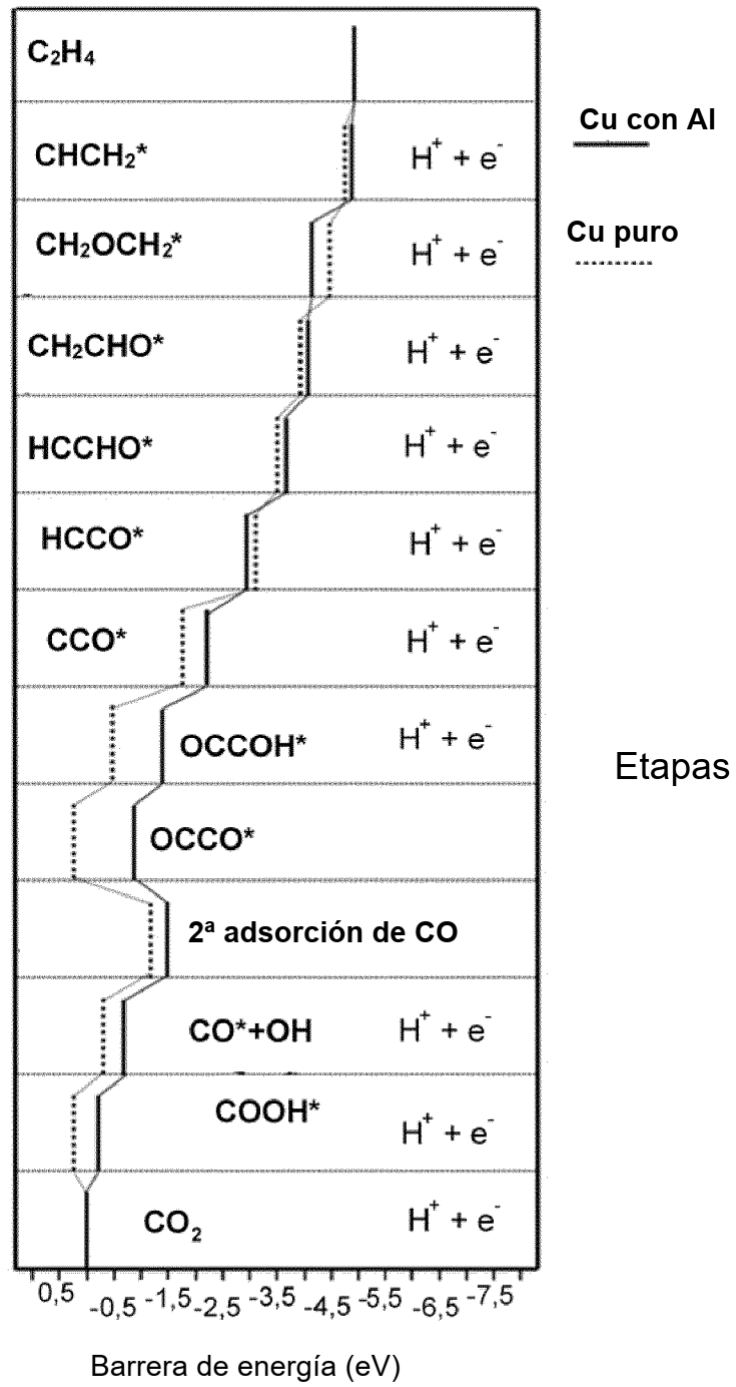


Figura 32

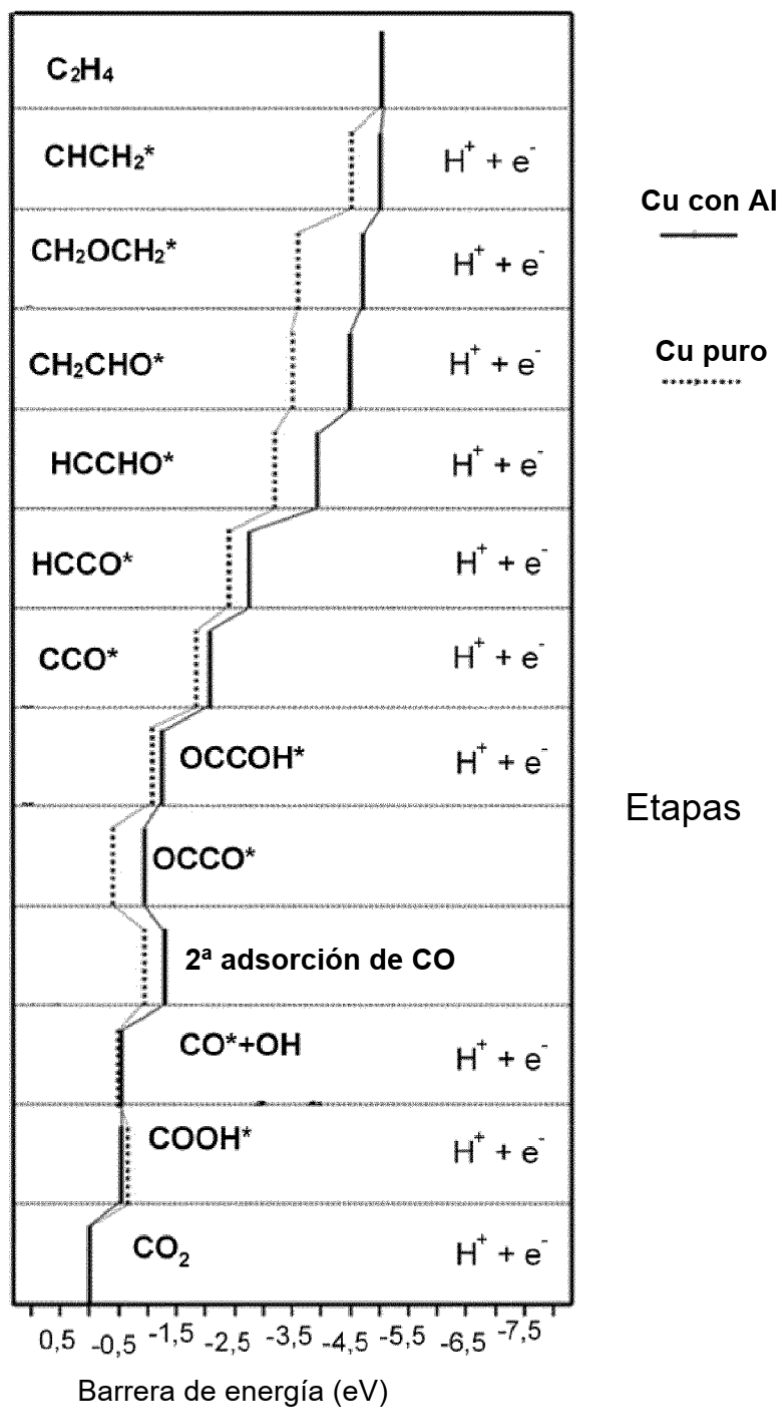
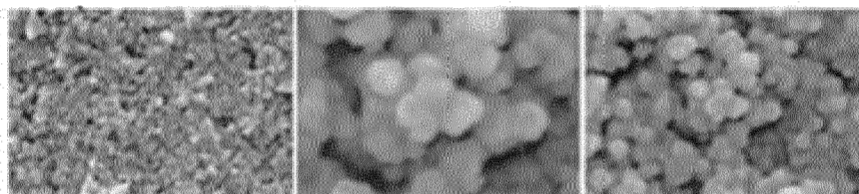


Figura 33

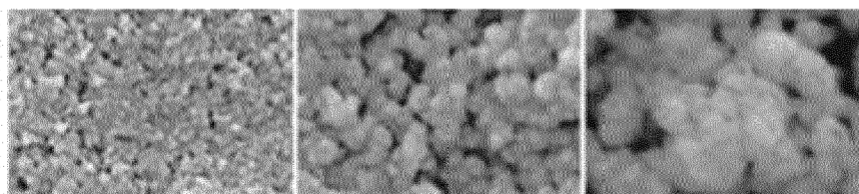
Muestra 1



Muestra 2



Muestra 3



Muestra 4

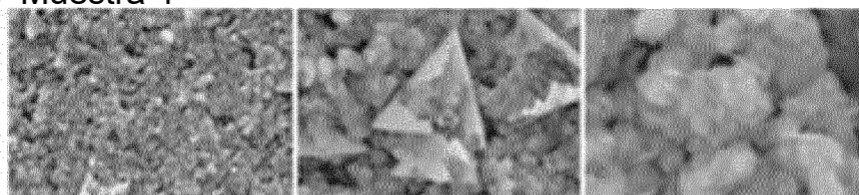


Figura 34a

Resultados espectroscópicos de Auger

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Al:Cu	~5:95	~10:90	~33:67	~48:52

Figura 34b

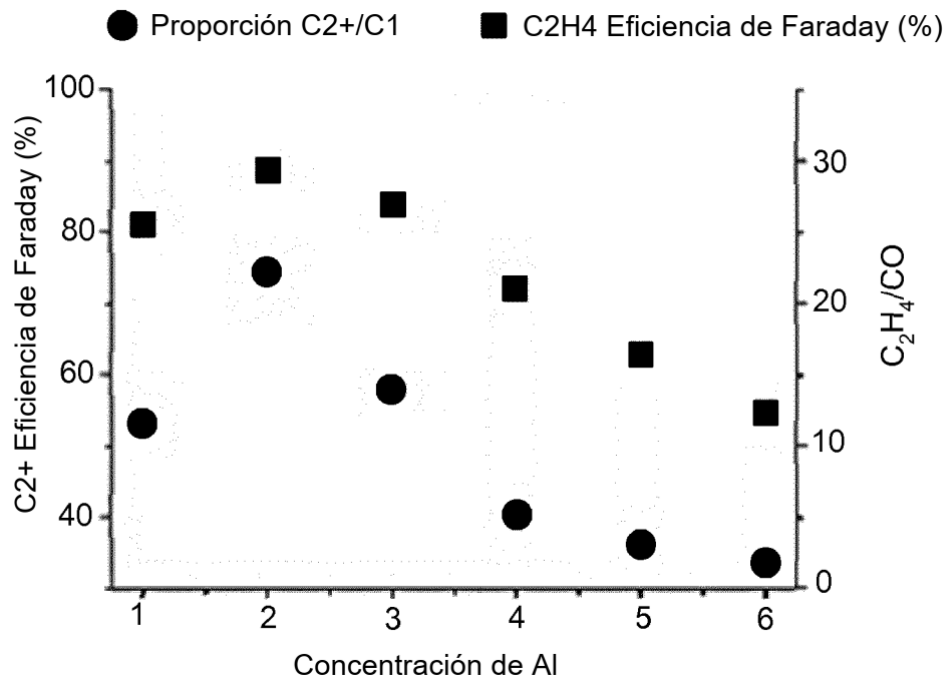


Figura 34c

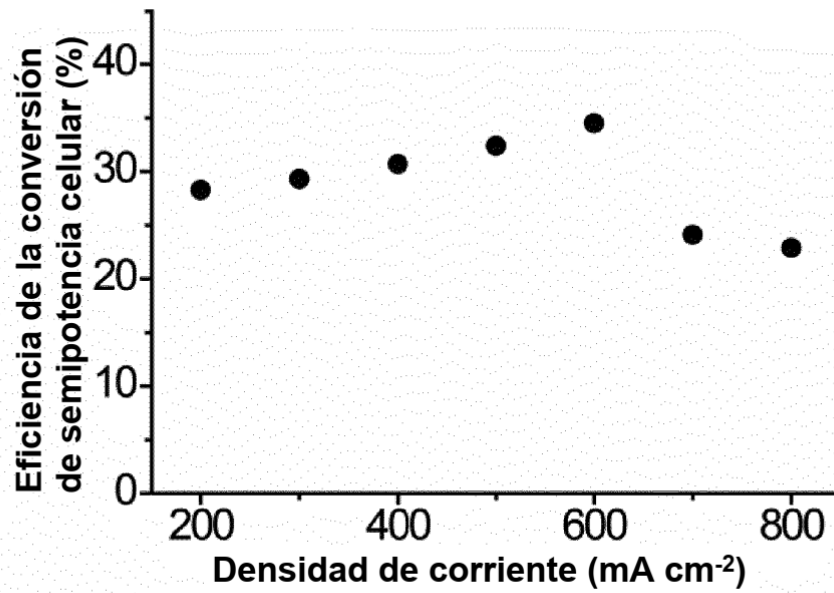


Figura 35

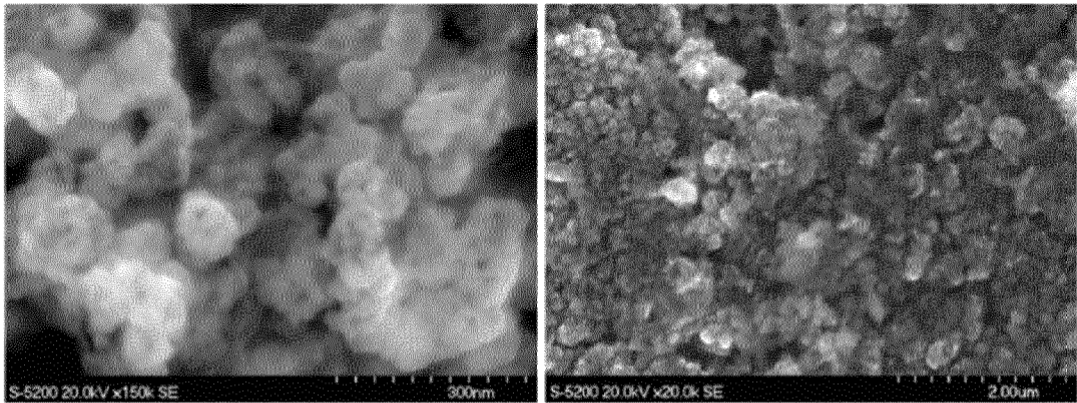


Figura 36

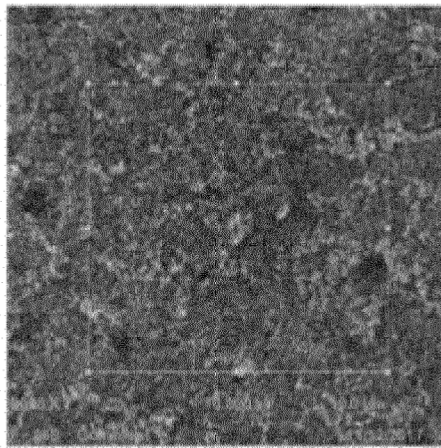


Figura 37a

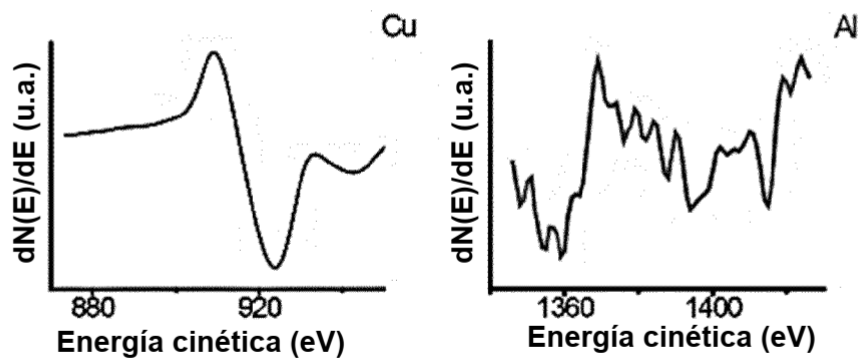


Figura 37b

C

 Tabla de concentración atómica (%)

Al	Cu
2,59	97,41

Figura 37c

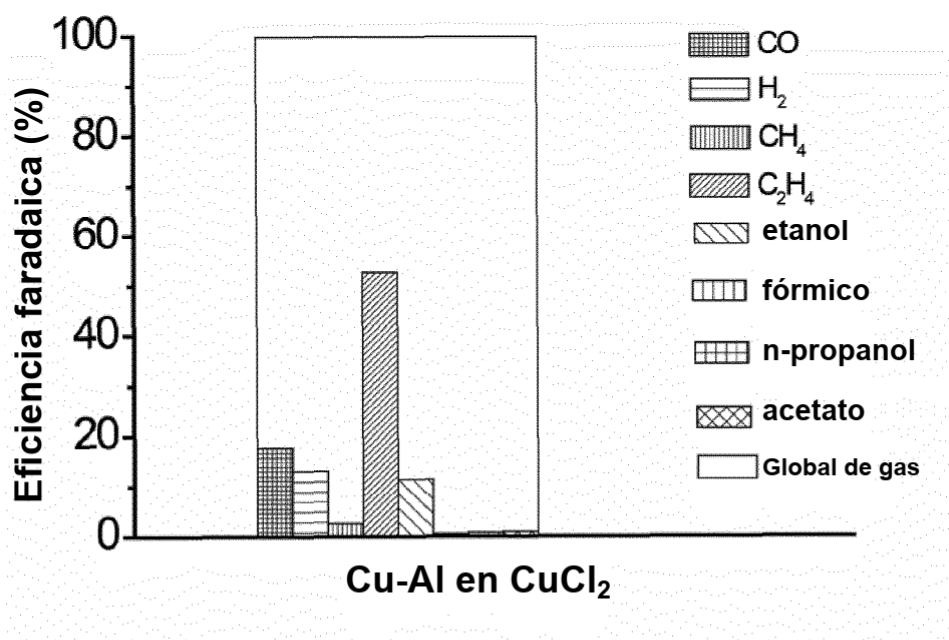


Figura 38