

Universidad de Cantabria

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular



"Electrorreducción de dióxido de carbono en fase gas para la producción de hidrocarburos"

"Gas-phase carbon dioxide electroreduction for the production of hydrocarbons"

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor por la Universidad de Cantabria

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos (BOE núm. 16, de 19 de enero de 2015. RUCT: 5601000)

Iván Merino García

Directores de Tesis:

Prof. Dr. Ángel Irabien Gulías Dr. Jonathan Albo Sánchez Santander, marzo 2018

La Tesis Doctoral se presenta como un resumen de trabajos previamente publicados en revistas científicas internacionales incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*, siguiendo la normativa existente en la Universidad de Cantabria y en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular relativa a la elaboración de Tesis Doctorales por compendio de artículos. Durante la elaboración de la presente Tesis Doctoral se ha realizado una estancia predoctoral de tres meses de duración (marzo-mayo 2017) en el *The PhotoCatalytic Synthesis (PCS) group - Faculty of Science and Technology - University of Twente*, bajo la supervisión del Prof. Dr. Guido Mul.

A continuación se listan las contribuciones científicas que componen la presente Tesis:

a) Artículos en revistas científicas:

1. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Albo, J., Irabien, A., Tailoring gas-phase CO₂ electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles. *Nanotechnology*, **2018**, 29, 014001. Índice de impacto: 3,440. Q1; Materials Science, Multidisciplinary 60/275.

 Merino-Garcia, I., Albo, J., Irabien, A., Productivity and selectivity of gas-phase CO₂ electroreduction to methane at copper nanoparticle-based electrodes. *Energy Technol.*, **2017**, 5, 922-928. Índice de impacto: 2,789. Q2; Energy & Fuels 36/92.

3. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Alvarez-Guerra, E., Albo, J., Irabien, A., Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 305, 104-120. Índice de impacto: 6,216. Q1; Chemical Engineering 6/135.

NANOTECHNOLOGY







b) Comunicaciones en congresos publicadas en libros con ISBN:

 <u>Merino-Garcia, I.</u>, Albo, J., Irabien, A., Materiales catalíticos basados en cobre para la electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos, II Jornadas Aportando valor al CO₂.
9-10 mayo 2017, Tarragona (España). <u>ISBN</u>: 978-84-697-2852-9. Comunicación póster.

2. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Albo, J., Irabien, A., Hydrocarbons production from gas phase CO₂ electrochemical reduction using copper-based gas diffusion electrodes, XXXVII Reunión del grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 17-20 julio 2016, Alicante (España). <u>ISBN</u>: 978-84-16724-13-0. Comunicación oral.

3. Casado-Coterillo, C., Marcos-Madrazo, A., <u>Merino-Garcia, I.</u>, Albo, J., Irabien, A., Preparation and characterization of ion exchange membranes for CO₂ electroreduction, XXXVII Reunión del grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 17-20 julio 2016, Alicante (España). <u>ISBN</u>: 978-84-16724-13-0. Comunicación póster.

4. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Alvarez-Guerra, E., Irabien, A., Electrochemical reduction of carbon dioxide to hydrocarbons, 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE10). 27 septiembre 2015 - 1 octubre 2015, Niza (Francia). <u>ISBN</u>: 978-2-910239-82-4. Comunicación póster.

5. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Alvarez-Guerra, E., Irabien, A., Carbon dioxide electrochemical reduction into hydrocarbons, XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. 19-23 julio 2015, A Coruña (España). <u>ISBN</u>: 978-84-606-9786-2. Comunicación póster.

6. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Alvarez-Guerra, E., Irabien, A., Carbon dioxide electrochemical reduction to hydrocarbons, XXXVI Reunión del grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 13-15 julio 2015, Vigo (España). <u>ISBN</u>: 978-84-8158-691-6. Comunicación oral.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España a través de los proyectos CTQ2013-48280-C3-1-R *"Desarrollo e Integración de Procesos con Membranas para la Captura y Valorización de Dióxido de Carbono" y* CTQ2016-76231-C2-1-R *"Diseño multiescala de procesos de captura y utilización de dióxido de carbono"*.

Durante la ejecución del presente trabajo, su autor, Iván Merino García, ha disfrutado de un contrato predoctoral para la formación de doctores del Ministerio de Economía y Competitividad de España concedido por resolución de 16 de marzo de 2015, con referencia BES-2014-070081. Asimismo, Iván Merino García ha disfrutado de una ayuda a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D, convocatoria 2016 del Ministerio de Economía y Competitividad de España concedida por resolución de 7 de junio de 2017, con referencia EEBB-I-17-12382, para la realización de una estancia de tres meses de duración en la *University of Twente* (Países Bajos).

Por todo ello, expresamos nuestro más sincero agradecimiento hacia la institución financiadora.

A mis padres,

porque sin su presencia y apoyo,

nada de esto hubiera sido posible.

Agradecimientos

Como dice el refrán, "es de bien nacido ser agradecido", por lo que ha llegado el momento de mostrar mi más sincera gratitud hacia todas aquellas personas que han hecho posible la realización del presente trabajo. ¡El mérito también es vuestro!

Para comenzar, me gustaría agradecer enormemente la labor desempeñada por el profesor Ángel Irabien a lo largo de estos años. Gracias Ángel por haber depositado tu confianza en mí, y por haberme inculcado parte de tu sabiduría, lo que me ha permitido formarme como investigador y como persona. Por otra parte, y no menos importante, quiero agradecer al doctor Jonathan Albo su inestimable ayuda prestada durante todo este tiempo. Por tu dedicación, paciencia, humildad y sencillez, muchas gracias de corazón, Jonathan. Tampoco quiero olvidarme del doctor Enrique Álvarez y su impecable ayuda en los comienzos de este trabajo. Por esas horas de bricolaje, muchas gracias Enrique.

También quiero dar las gracias a todos y cada uno de los miembros del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular por haber creado un ambiente de trabajo formidable. A todos mis compañeros y compañeras de batallas, a los cuales no hace falta que nombre porque necesitaría otra Tesis, muchas gracias a todos por vuestro cariño, ayuda y amistad eterna, sois geniales.

Al profesor Guido Mul, por darme la posibilidad de trabajar en su grupo de investigación y llevar a cabo una aventura en Holanda durante tres meses. Bedankt!

A todos mis amigos que han seguido este camino junto a mí, y en especial a Javi, Jose, Ricardo, Guillermo, Guille, Adri, Cristian y Jorge. Muchísimas gracias por estar siempre ahí y por poder disfrutar de vuestra amistad con el paso de los años. ¡Siempre presentes!

A Sandra T., Ana, Sandra F. y Sylvia, por todos hemos momentos graciosos que hemos compartido juntos y por lo que nos quedan por vivir.

A Saúl, Claudia, Bea, Ana, Lucía, Andrés, Raúl, Isa, Gema y Laura, por todas esas risas interminables que nos hacen llevar mejor el día a día. ¡No cambiéis nunca!

A Cude, porque siempre te has comportado como mi hermano mayor. $_{i}$ Muchas gracias por todo!

Y por último, a mi familia, y en especial a mis padres, Félix y Yolanda. Muchas gracias por todos vuestros sabios consejos, por todo vuestro cariño y por convertirme en la persona que soy a día de hoy. ¡Os quiero mucho!

Gracias a todos.

Índice

"La ciencia no es más que sentido común amaestrado y organizado"

Thomas Henry Huxley (1825-1895)

Biólogo, paleontólogo y filósofo británico

Índice

RESUMEN / ABSTRACT	1
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO	7
1.1. Utilización de CO ₂ para la mitigación del cambio climático	9
1.2. Reducción electroquímica de CO ₂	10
1.2.1. Reactores de membrana para la electrorreducción de CO ₂	12
1.2.2. Reducción electroquímica de CO2 en fase gas hacia hidrocarburos	21
1.3. Objetivos y estructura de la Tesis	22
1.4. Referencias del Capítulo 1	24
CAPÍTULO 2. DESARROLLO	31
2.1. Diseño y puesta a punto del sistema experimental para la electrorreducción de CO ₂ en fase gas hacia hidrocarburos	33
2.1.1. Electrodos de difusión de gases y ensamblaje membrana-electrodo	40
2.1.2. Método analítico	41
2.2. Materiales electrocatalíticos para la electrorreducción de CO ₂ hacia hidrocarburos	42
2.2.1. Nanopartículas de Cu	43
2.2.2. Nanopartículas bimetálicas de óxidos de Cu/ZnO	43
2.2.3. Fibras huecas porosas bimetálicas basadas en Cu	43
2.3. Caracterización de los materiales catalíticos utilizados	45
2.3.1. Caracterización físico-química	45
2.3.2. Caracterización electroquímica	46
2.4. Resultados	47
2.4.1. Estudio de la electrorreducción de CO ₂ en fase gas hacia hidrocarburos empleando nanopartículas de Cu	47

2.4.1.1. Caracterización electroquímica	47
2.4.1.2. Influencia de las condiciones de operación en celda	48
2.4.1.3. Control de la selectividad del proceso mediante la variación del tamaño de partícula	55
2.4.2. Estudio de materiales bimetálicos basados en Cu para la reducción de CO ₂ en fase gas hacia hidrocarburos	61
2.4.2.1. Nanopartículas bimetálicas de óxidos de Cu/ZnO	61
2.4.2.2. Fibras huecas porosas bimetálicas	66
2.4.3. Comparación con el estado del arte para la electrorreducción de CO ₂ hacia hidrocarburos	71
2.5. Nomenclatura del Capítulo 2	76
2.6. Referencias del Capítulo 2	77
CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	83
3.1. Conclusiones	85
3.2. Perspectivas futuras	87
3.1. Conclusions	89
3.2. Future outlook	91
CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS / SCIENTIFIC ARTICLES	93
4.1. Merino-Garcia, I., Alvarez-Guerra, E., Albo, J., Irabien, A., Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. <i>Chem. Eng. J.</i> , 2016, 305, 104-120.	95
4.2. Merino-Garcia, I., Albo, J., Irabien, A., Productivity and selectivity of gas-phase CO ₂ electroreduction to methane at copper nanoparticle-based electrodes. <i>Energy Technol.</i> , 2017, 5, 922-928.	115
4.3. Merino-Garcia, I., Albo, J., Irabien, A., Tailoring gas-phase CO ₂ electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles. <i>Nanotechnology</i> , 2018, 29, 014001.	125

Anexo I. Tablas 1.1 y 1.2	137
Anexo II. Difusión de resultados en congresos	147

Resumen

Abstract

"La ciencia que la humanidad tiene en un momento dado depende de lo que es la humanidad en ese momento"

Georg Simmel (1858-1918)

Filósofo y sociólogo alemán

Resumen

La mitigación del cambio climático es uno de los principales retos a los que se enfrenta la sociedad en el siglo XXI debido al continuo aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera en las últimas décadas. Por otra parte, la elevada demanda energética y la dependencia de los combustibles fósiles para la síntesis de productos químicos, han puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar tecnologías dirigidas hacia el empleo de energías renovables que permitan disminuir los efectos negativos del cambio climático. En este sentido, la electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos representa una alternativa atractiva para la síntesis de productos de alto interés industrial como metano (CH₄) y etileno (C₂H₄), por lo que el estudio de esta tecnología ha aumentado en los últimos años.

Sin embargo, las productividades y eficiencias reportadas hasta ahora son bajas, lo cual se asocia principalmente a las propias limitaciones del material catalítico. Únicamente materiales catalíticos basados en cobre (Cu) son capaces de convertir electroquímicamente el CO₂ en hidrocarburos con productividades y eficiencias aceptables. En este contexto, la presente Tesis Doctoral se centra en 4 objetivos: i) análisis del estado del arte en reactores electroquímicos de membrana para la utilización de CO₂; ii) estudio de la reacción de electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos empleando nanopartículas de Cu en un reactor de tipo filtro-prensa; iii) análisis de la selectividad del proceso mediante la variación del tamaño de partícula; y iv) desarrollo de materiales bimetálicos basados en Cu para la reducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos.

En la primera parte de la Tesis, se diseña y se pone a punto el sistema experimental para llevar a cabo el proceso, y se desarrolla el método analítico para analizar hidrocarburos y compuestos gaseosos, así como subproductos en fase líquida. Por otra parte, se evalúa la viabilidad técnica del proceso empleando nanopartículas de Cu de 60-80 nm como material catalítico en una configuración de tipo ensamblaje membrana-electrodo, lo que incluye el estudio de la influencia de las condiciones de operación, como son el voltaje aplicado y la carga de catalizador. Además, se evalúa el efecto del soporte carbonoso y la posibilidad de humidificar la corriente de CO₂. Se obtiene una productividad óptima de CH₄ (4,4 µmol/m²s) a -2 V vs. Ag/AgCl y 0,5 mg/cm² empleando el soporte carbonoso. La humidificación de la corriente de CO₂ no supuso cambios destacables en la producción de CH₄.

La segunda parte de la Tesis se centra en el estudio de la selectividad de la reacción mediante la variación del tamaño de partícula (de 25 nm a 80 nm). La utilización de partículas más pequeñas (25 nm) ha permitido observar la formación de C₂H₄, con productividades (1148 µmol/m²s) y eficiencias (92,8 %) considerables a 7,5 mA/cm². En cambio, el aumento de la densidad de corriente no supuso mejoras en el proceso, ya que el exceso de corriente se utilizó en la reacción de evolución de hidrógeno. La adición de una capa microporosa al electrodo de trabajo no implicó grandes variaciones en términos de productividad y eficiencia hacia etileno, aunque la relación

C₂H₄/CH₄ aumentó considerablemente, por lo que se determina que el uso de una capa microporosa implica conducir la reacción hacia especies más reducidas. Por otra parte, se desarrollan materiales bimetálicos (partículas de óxidos de Cu/ZnO y fibras huecas porosas basadas en Cu) con el objeto de mejorar los valores existentes en términos de productividad, selectividad y eficiencia. Los resultados obtenidos son prometedores, por lo que es necesario un continuo estudio de este tipo de materiales en procesos de valorización de CO₂.

Los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral indican que el proceso de electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos es viable a escala de laboratorio y presenta un gran potencial de mejora en términos de productividad, selectividad y eficiencia para su aplicación en el futuro.

Abstract

The mitigation of climate change represents one of the main greatest challenges for humankind in the 21st century due to the continuous rise of carbon dioxide (CO_2) concentration in the atmosphere in the past few decades. In addition, the increasing energy demand and the reliance on fossil fuels for the synthesis of chemicals have highlighted the need to develop technologies based on renewable energies, helping to palliate the negative effects of global warming at the same time. In this regard, the electroreduction of CO_2 to hydrocarbons represents an attractive technology for the synthesis of chemicals such as methane (CH_4) and ethylene (C_2H_4). Therefore, the development of this technology has been taken into consideration in the last years.

However, the productivities and efficiencies are still low, which can be associated with catalytic material limitations. Only copper (Cu)-based catalysts seem to be able to electroreduce CO₂ to hydrocarbons with modest reaction rates and efficiencies. In this context, this PhD Thesis has four objectives: (i) the analysis of the state of the art on electrochemical membrane reactors for CO₂ utilization; (ii) the study of the gas-phase CO₂ electroreduction to hydrocarbons in continuous mode using Cu nanoparticles in a filter-press type cell; (iii) the particle size effect on the reaction selectivity; and (iv) the development of Cu-based bimetallic materials for gas-phase CO₂ electroreduction to hydrocarbons.

In the first part of the PhD Thesis, the experimental system is designed and set up to study the process. The analytical method to determine hydrocarbons and gas compounds as well as byproducts in the liquid phase is also developed. Moreover, the technical feasibility of the process is assessed using Cu nanoparticles of 60-80 nm as catalytic material in a membrane electrode assembly configuration. The analysis includes the study of the influence of operating conditions such as applied voltage and catalytic loading. Besides, the effect of the carbon support and the possibility of humidifying the CO_2 inlet stream are also evaluated. The optimum productivity of CH_4 (4.4 µmol/m²s) is achieved at -2 V vs. Ag/AgCl and 0.5 mg/cm² using the carbon support. The humidification of the CO_2 stream did not lead to significant variations in CH_4 production.

The second part of the PhD Thesis is focused on the study of reaction selectivity by varying particle size (from 25 nm to 80 nm). The application of smaller particles (25 nm) led to C_2H_4 formation, with considerable productivities (1148 µmol/m²s) and efficiencies (92.8 %) at 7.5 mA/cm². However, an increase in current density did not improve the performance of the process because the additional excess of current was used for the hydrogen evolution reaction. The addition of a microporous layer within the working electrode did not enhance C_2H_4 productivities and efficiencies, even though the selectivity C_2H_4/CH_4 was considerably increased. Therefore, the use of an additional microporous layer involves the formation of more reduced species. On the other hand, the development of bimetallic materials (oxides Cu/ZnO particles and cu-based porous hollow fibers) was also carried out to improve productivity, selectivity and efficiency values

offered so far. Owing to the promising results, further studies are required to develop these materials in CO_2 valorisation processes.

The results obtained in this PhD Thesis reveal that the gas-phase CO₂ electroreduction to hydrocarbons process is feasible at laboratory scale and presents high potentialities for improvement in terms of productivity, selectivity and efficiency for its application in the future.

Planteamiento

"Las ciencias tienen las raíces amargas, pero muy dulces los frutos"

Aristóteles (384-322 A.C)

Filósofo, lógico y científico de la Antigua Grecia

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO

1.1. Utilización de CO₂ para la mitigación del cambio climático

La mitigación del cambio climático es uno de los principales retos a los que se enfrenta la sociedad en el siglo XXI. La concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado hasta niveles preocupantes en los últimos tiempos, debido principalmente a la quema de combustibles fósiles. Dicha concentración ha aumentado 6 ppm en los dos últimos años hasta alcanzar un valor de 406,42 ppm, lo que supone un record sin precedentes para la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, 2017), la cual ha venido midiendo la tasa de crecimiento de la concentración de CO₂ en la atmosfera desde 1960. Por consiguiente, resulta crucial la toma de medidas con el objeto de mitigar los efectos negativos asociados al calentamiento global. En este contexto, surgen las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CCS, por sus siglas en inglés) y de captura y utilización de carbono (CCU, por sus siglas en inglés), las cuales se presentan como estrategias de mitigación que han sido consideradas en las últimas décadas (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2015). La primera de ellas, en general, lleva consigo una negativa percepción social en relación con el almacenamiento de CO2. Además, los altos costes asociados al proceso de captura, separación y purificación de CO₂ limitan el uso generalizado de esta tecnología (Terwel and Daamen, 2012). Por lo tanto, se requieren alternativas que puedan complementar esta tecnología. En este sentido, el desarrollo de tecnologías de tipo CCU, las cuales permiten convertir el CO₂ en productos químicos de interés, resulta interesante debido a que se reduce la dependencia de los combustibles fósiles para la síntesis de productos químicos y energía (Jhong et al., 2013), proporcionando, a su vez, nuevos sumideros en el ciclo del carbono.

Existen diferentes posibilidades para activar y convertir CO₂ en productos de interés, destacando las técnicas de reducción electroquímica (electrocatálisis), fotorreducción (fotocatálisis) y de reformado de CO₂ (Hu et al., 2013). Sin embargo, la tecnología de fotorreducción es aún incipiente debido a la inestabilidad de los materiales fotocatalíticos, lo que implica que las eficiencias del proceso sean todavía bajas. Por otra parte, los métodos convencionales como el reformado de CO₂ implican un alto coste asociado a las elevadas necesidades energéticas (Hu et al., 2013).

En cambio, la reducción electroquímica de CO₂ representa una alternativa atractiva para la producción de hidrocarburos y compuestos oxigenados a bajas temperaturas de operación. Además, esta tecnología permite el almacenamiento de energía renovable (p.ej. solar o eólica) de manera intermitente en forma de enlaces químicos (Kondratenko et al., 2013), por lo que la presente Tesis Doctoral se centra en el desarrollo de esta tecnología.

1.2. Reducción electroquímica de CO₂

Esta tecnología se basa en la conversión electroquímica de CO₂ en productos químicos de interés. La figura 1.1 muestra un esquema simplificado del funcionamiento de este tipo de procesos.



Figura 1.1. Esquema simplificado de un sistema de reducción electroquímica de CO₂.

Este tipo de sistemas están formados por dos electrodos, cátodo y ánodo, los cuales representan el principal componente de los compartimentos catódico y anódico, respectivamente, y sobre los que se aplica un voltaje determinado. Estos compartimentos se separan entre sí (celdas divididas) mediante la utilización de un electrolito sólido (generalmente se emplea una membrana de intercambio catiónico), aunque como se verá más adelante, existen configuraciones en las que los compartimentos catódicos y anódicos no se encuentran separados entre sí (celdas no divididas). Por otro lado, se emplean normalmente disoluciones acuosas como electrolitos en los compartimentos anódico (anolito) y catódico (catolito). El compartimento catódico se alimenta con CO₂, donde se lleva a cabo la reducción de CO₂, mientras que en el compartimento anódico se produce la electrólisis del agua (generación de oxígeno) a partir de la disolución acuosa utilizada como anolito, el cual actúa como fuente de protones, atravesando éstos la membrana para reaccionar con los electrones y el CO₂, produciéndose el proceso de electrorreducción de CO₂ en el compartimento catódico.

Debido a los beneficios potenciales económicos y ambientales, se han desarrollado diferentes sistemas para la conversión electroquímica de CO₂ (Kondratenko et al., 2013). La eficiencia de este proceso puede mejorarse mediante la selección de un material electrocatalítico adecuado (en el cátodo), incrementando la presión de entrada de CO₂ o aplicando diferentes configuraciones de reactor (Kopljar et al., 2014).

Los productos de reducción que pueden obtenerse mediante el uso de esta tecnología son diversos y generalmente es común encontrar una mezcla de los mismos (Jhong et al., 2013; Oh

y Hu, 2013; Qiao et al., 2014), destacando el monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (CH₂O), metanol (CH₃OH), metano (CH₄), etileno (C₂H₄) y etanol (C₂H₅OH), dependiendo del número de electrones intercambiados, como muestran las siguientes semirreacciones químicas, incluyendo el potencial estándar de reducción (E^o vs. SHE) en cada caso a pH= 7 (Wu et al., 2017):

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$$
 (-0,52 V) (1.1)

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \to HCOOH$$
 (-0,61 V) (1.2)

$$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$$
 (-0,38 V) (1.3)

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
 (-0,24 V) (1.4)

$$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \to C_2H_4 + 4H_2O \qquad (-0,34 \text{ V}) \tag{1.5}$$

Los mecanismos de reacción para estas reacciones utilizando electrodos metálicos han sido propuestos por diferentes autores como se muestra en la figura 1.2 (Jhong et al., 2013; Jones et al., 2013; Oh y Hu, 2013).



Figura 1.2. Mecanismos de reacción para la reducción electroquímica de CO₂ en agua empleando superficies metálicas. Adaptado de la referencia Jones et al., 2013.

En general, los metales de los grupos 1 y 2, los cuales conducen la reacción hacia la formación de HCOOH y CO, son ampliamente reportados en la literatura en procesos de valorización electroquímica de CO₂ (Hatsukade et al., 2014; Alvarez-Guerra et al., 2012). Por otra parte, el

desarrollo de trabajos que aplican materiales del grupo 3 para la formación de alcoholes e hidrocarburos es menos abundante en la literatura (Albo et al., 2015; Aeshala et al., 2014).

Sin embargo, los altos requerimientos energéticos para llevar a cabo la conversión de CO₂ y limitaciones de mercado son, entre otras, las principales desventajas que limitan la aplicación de esta tecnología. Además, las bajas velocidades de reacción para la electrorreducción de CO₂, las bajas eficiencias del proceso y las limitaciones al transporte de materia, son aspectos que deben ser abordados para que esta tecnología se pueda aplicar a nivel industrial.

La utilización de membranas como electrolito separador de los compartimentos catódico y anódico en sistemas de reducción de CO₂ resulta interesante ya que permiten la separación de las reacciones que se dan en estos compartimentos, las cuales se producen simultáneamente en sistemas redox. De esta forma, las membranas juegan un papel fundamental debido a la posibilidad de utilizar volúmenes diferentes en lo que respecta al catolito y anolito, mejorando la separación de productos e implicando diferentes ventajas técnicas en el proceso de reducción de CO₂. Asimismo, el uso de ensamblajes membrana-electrodo (MEAs), donde el cátodo y el ánodo están acoplados a una membrana conductora, también representa un enfoque interesante, ya que se mejora el contacto entre los electrodos.

1.2.1. Reactores de membrana para la electrorreducción de CO₂

Debido a las múltiples ventajas que aportan las membranas en sistemas de conversión electroquímica de CO₂, es posible encontrar estudios que utilizan reactores electroquímicos de membrana (ecMRs) (Delacourt et al., 2008). La literatura muestra la aplicación de diferentes membranas de intercambio iónico para la reducción electroquímica de CO₂ en celdas divididas, destacando el empleo de membranas de intercambio catiónico (CEMs, por sus siglas en inglés), generalmente basadas en Nafion®, y membranas de intercambio aniónico (AEMs, por sus siglas en inglés). Por otro lado, se han tenido también en cuenta las fases involucradas en este tipo de reactores. De este modo, estudios basados en la utilización de CO₂ en fase gas (como catolito) en el compartimento catódico están aumentando con el propósito de mejorar las limitaciones al transporte de materia observadas en sistemas basados en fase líquida debido a la baja solubilidad del CO₂ en agua (Gutiérrez-Guerra et al., 2016). Además, el empleo de fase gas en ambos compartimentos ha sido también considerado en la literatura (Cook et al., 1988; Kriescher et al., 2015), aunque las eficiencias de estos procesos deben mejorarse, por lo que se requiere llevar a cabo un continuo desarrollo de este tipo de sistemas.

Con el objeto de presentar una idea general de la literatura disponible en la temática de valorización de CO₂ empleando ecMRs, la figura 1.3 muestra la distribución de productos

obtenidos (considerando el producto principal en cada caso) a partir de la conversión de CO₂ en los diferentes sistemas reportados.



Figura 1.3. Distribución, por producto de reducción, de estudios para la utilización de CO₂ en ecMRs. Notación de colores: naranja-HCOOH; púrpura-dimetil carbonato (DMC); verde-CH₃OH; gris-CO; azul-CH₄; rojo-C₂H₄; amarillo-C₂H₆.

HCOOH y CO son los principales productos reportados empleando ecMRs, debido al bajo número necesario de electrones y protones intercambiados para llevar a cabo la reacción. Por otro lado, la producción de hidrocarburos (p.ej. CH₄, C₂H₄ y C₂H₆) está creciendo en consideración a pesar del alto número de protones y electrones necesarios (Kondratenko et al., 2013; Lim et al., 2014). Por el contrario, la obtención de CH₃OH y DMC como productos principales del proceso representan los menores porcentajes (3 % y 2 %, respectivamente) en términos de distribución de productos principales en ecMRs.

Teniendo en cuenta la relevancia del material catalítico utilizado en el cátodo en procesos de electrorreducción de CO₂, la figura 1.4 muestra el tipo de catalizador aplicado para la obtención de diferentes productos empleando ecMRs.



Figura 1.4. Distribución de catalizadores aplicados para obtener CO, HCOOH, hidrocarburos, DMC y CH₃OH a partir de la electrorreducción de CO₂. Notación de colores: gris-Ag; verde-Ni; amarillo-Sn; marrón-Cu; azul-Pb; negro-Pt; naranja-Cu/Sn.

La producción de CO en ecMRs se asocia mayoritariamente a la utilización de catalizadores basados en Ag (90 %), mientras que principalmente se emplean materiales basados en Sn para producir HCOOH a partir de CO₂, aunque catalizadores basados en Pb, Pt y Cu parecen ser también activos para la formación de este producto (Alvarez-Guerra et al., 2012; Li y Oloman, 2005; Alvarez-Guerra et al., 2014; Tamilarasan y Ramaprabhu, 2015). La mayoría de los catalizadores basados en Cu han sido utilizados para llevar a cabo el proceso de conversión electroquímica de CO₂ hacia hidrocarburos y alcoholes (principalmente CH₃OH) (Albo et al., 2015; Kaneco et al., 1999). Adicionalmente, DMC ha sido reportado utilizando catalizadores basados en Pt-Nb (95 % Pt). Así, la figura 1.4 demuestra la importancia de la selección del material catalítico en la valorización de CO₂ para alcanzar eficiencias aceptables hacia determinados productos.

Sin embargo, solamente algunos de los electrocatalizadores utilizados permiten alcanzar la selectividad deseada hacia un producto en concreto en modo continuo, como es el caso de materiales de Sn y Pb para la producción de HCOOH. Por consiguiente, el conseguir la selectividad deseada hacia un producto concreto depende fuertemente de otros aspectos relacionados con el proceso como son la composición del electrocatalizador, los mecanismos de reacción o las condiciones de operación (como pH, electrolito, potencial aplicado, temperatura, presión, etc.) (Qiao et al., 2014).

Se han desarrollado reactores con diferente configuración para mejorar el comportamiento del sistema, tratando de enfocar esta tecnología hacia escala industrial (Qiao et al., 2014). A continuación, se analizan los diferentes reactores electroquímicos reportados en la literatura en procesos de electrorreducción de CO₂, prestando especial atención a la posición relativa de los

electrodos y a la membrana empleada en cada configuración. Las diferentes configuraciones aplicadas se muestran desde la figura 1.5 hasta la figura 1.7.



Figura 1.5. a) Reactor electroquímico no dividido convencional; b) Reactor electroquímico dividido por una membrana de intercambio iónico.

En primer lugar, se muestra el esquema tipo de reactores no divididos, los cuales se basan en electrodos de placas densas (cátodo y ánodo) que están separados entre sí por un medio líquido que actúa como catolito y anolito (figura 1.5a). En este tipo de celdas, la recuperación de los productos no es sencilla, requiriéndose una etapa posterior de separación, aumentando de este modo los costes del proceso.

Esto ha implicado el desarrollo de ecMRs divididos por una membrana de intercambio iónico (figura 1.5b). La membrana permite aislar las reacciones cátodicas y anódicas que pueden darse simultáneamente en un proceso electroquímico, implicando una mejora en la separación de productos, evitando, a su vez, la re-oxidación de los mismos (Delacourt et al., 2008). Diferentes grupos de investigación han aplicado electrodos de tipo placa plana en celdas de dos compartimentos separadas por una membrana de intercambio iónico (Hatsukade et al., 2014; Li y Oloman, 2005; Alvarez-Guerra et al., 2014; Kaneco et al., 1999; Kuhl et al., 2012; Kas et al., 2014; Yim et al., 2015; Garcia-Herrero et al., 2015; Gonçalves et al., 2010; Gonçalves et al., 2013; Kaneco et al., 2006; Aydin et al., 2013; Yano et al., 2004; Garcia-Herrero et al., 2016). En general, la aplicación de CEMs (en las cuales se favorece el transporte de protones) es preferente (Alvarez-Guerra et al., 2012; Li y Oloman, 2005; Alvarez-Guerra et al., 2005; Alvarez-Guerra et al., 2019; Kuna et al., 2014; Kaneco et al., 2019).

Kas et al., 2014; Yim et al., 2015; Garcia-Herrero et al., 2015; Gonçalves et al., 2010; Gonçalves et al., 2013; Kaneco et al., 2006; Aydin et al., 2013; Yano et al., 2004; Garcia-Herrero et al., 2016) con respecto al uso de AEMs (Hatsukade et al., 2014; Kuhl et al., 2012), donde especies como por ejemplo HCO₃⁻ se transportan a través de la membrana.

El aspecto principal limitante en estos sistemas está relacionado con el transporte de materia a través de la membrana, la naturaleza del medio de reacción y los protones requeridos en el proceso. La activación previa de las membranas representa un factor fundamental para mejorar el proceso electroquímico (Genovese et al., 2013a). Por otro lado, pérdidas de polarización en procesos de electrorreducción de CO₂ están generalmente relacionadas con el transporte de especies (Singh et al., 2015a). Otras variables como el sobrepotencial catódico y anódico, transferencia de materia, diferencia de pH entre el cátodo y el ánodo, y condiciones de operación (p.ej. flujo de CO₂ y presión, densidad de corriente, etc.) también deben tenerse en cuenta con el objetivo de reducir estas pérdidas. Diferentes vías para reducir estas pérdidas han sido propuestas (Singh et al., 2015a), destacando la necesidad de trabajar a un pH lo más cercano a pH neutro posible con el objeto de favorecer la reducción de CO₂ con respecto a la reacción de evolución de hidrógeno.

Por otra parte, con el objetivo de superar las limitaciones a la transferencia de materia que se dan en ecMRs, diferentes electrodos de difusión de gases (GDEs), en los que el material catalítico se dispersa sobre una estructura porosa, han sido utilizados en procesos de valorización electroquímica de CO₂ (Kopljar et al., 2014; Albo et al., 2015; Tamilarasan y Ramaprabhu, 2015; Genovese et al., 2013b; Del Castillo et al., 2014; Wang et al., 2014; Yano et al., 2002; Wang et al., 2015; Albo e Irabien, 2016). El desarrollo de soportes adecuados para conseguir a una buena dispersión del catalizador y un buen transporte de reactivos (p.ej. CO₂) es esencial para mejorar la eficiencia de este tipo de procesos. Papel de carbono poroso ha sido generalmente empleado en la fabricación de GDEs (Genovese et al., 2013b), aunque diferentes polímeros con propiedades mejoradas se encuentran actualmente en desarrollo (Ampelli et al., 2015a).

Dependiendo de la posición relativa del GDE con respecto a la membrana utilizada, diferentes configuraciones han sido reportadas (figura 1.6). Particularmente, la figura 1.6a muestra una configuración basada en el acoplamiento entre la capa catalítica (cátodo) y la membrana (Ampelli et al., 2015b). Además, la utilización de MEAs, donde el cátodo y el ánodo se encuentran acoplados a la membrana (figura 1.6b) con el propósito de mejorar el contacto y el transporte de especies entre los electrodos, ha sido también considerado en la literatura (Delacourt et al., 2008; Rosen et al., 2011; Salehi-Khojin et al., 2013; Rosen et al., 2013).



Figura 1.6. a) Catalizador disperso en el cátodo, acoplado a una membrana de intercambio iónico; b) Cátodo y ánodo acoplados a la membrana.

Asimismo, debido a la baja solubilidad del CO₂ en agua y a la posibilidad de reducir el efecto de la reacción de evolución de hidrógeno, la conversión de CO₂ directamente en fase gas ha tomado un interés importante recientemente (Delacourt et al., 2008; Aeshala et al., 2014; Wu et al., 2013; Hori et al., 2003; Dewulf y Bard, 1988; Komatsu et al., 1995; Chen et al., 2015a; Aeshala et al., 2012; Prakash et al., 2013; Aeshala et al., 2013). En este tipo de configuración, las resistencias al transporte de CO₂ en el catolito pueden ser eliminadas. La figura 1.7 muestra diferentes configuraciones de reactor empleando CO₂ en fase gas en el compartimento catódico. La configuración más simple se muestra en la figura 1.7a, la cual se basa en un GDE, situado entre la corriente gaseosa de CO₂ y el catolito (fase líquida), separando ambas fases. Una alternativa a esta configuración consiste en reemplazar el catolito por una disolución amortiguadora de pH (acuosa), generalmente situada entre el cátodo y la membrana (figura 1.7b). Esta configuración permite el transporte de especies iónicas (p.ej. H⁺) mediante el uso de diferentes sales acuosas como KHCO₃, permitiendo aumentar la eficiencias del proceso hacia CO y HCOOH (Delacourt et al., 2008; Wu et al., 2013)

Las figuras 1.7c y 1.7d representan una configuración de reactor en la que la reducción de CO₂ se lleva a cabo directamente en fase gas. En el primero de los casos (figura 1.7c), el MEA se basa en un cátodo poroso acoplado a la membrana, empleando una disolución en fase líquida como anolito entre el ánodo y la membrana (Hori et al., 2003; Dewulf y Bard, 1988; Komatsu et al., 1995). En cambio, en la segunda de las configuraciones (figura 1.7d), ambos electrodos están

ensamblados a la membrana (Delacourt et al., 2008; Aeshala et al., 2014; Chen et al., 2015a; Aeshala et al., 2012; Prakash et al. 2013; Aeshala et al., 2013), facilitando el transporte de especies iónicas, lo cual puede resultar beneficioso para una efectiva valorización de CO₂ hacia productos más reducidos como CH₄ y C₂H₄ (Genovese et al., 2013a).



Figura 1.7. Diferentes configuraciones de reactores electroquímicos para la valorización de CO₂ en fase gas: a) Fase gas en el cátodo separada del catolito; b) Fase gas en el cátodo con una disolución amortiguadora; c) Cátodo acoplado a la membrana sin disolución amortiguadora; d) Cátodo y ánodo acoplados a la membrana.

Finalmente, se ha trabajado también en el desarrollo de procesos de electrorreducción de CO₂ en los que se trabaja en fase gas en ambos compartimentos (Cook et al., 1988; Kriescher et al., 2015). Este tipo de configuración permite disminuir las limitaciones relacionadas con el transporte de materia y facilitar la separación de productos. La literatura disponible en este sentido es todavía escasa, por lo que es necesario llevar a cabo estudios adicionales. El primer ecMR de tipo gas-gas se desarrolló en 1988 (Cook et al., 1988), el cual se basó en una membrana de Nafion® 117, observándose la formación de CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ como productos mayoritarios. Por otro lado, en el año 2015 se reportó la utilización de un reactor gas-gas para la reducción de CO₂ hacia hidrocarburos (Kriescher et al., 2015). El MEA aplicado consistió en una membrana de tipo CEM (Fumapem F-14001, Fumatech®), un electrocatalizador de Cu y un ánodo de Ti recubierto con Ir. Las eficiencias de Faraday obtenidas hacia CH₄ fueron bajas (FE= 0,12 % a 6 V y 70 °C). Además, es importante tener en cuenta los costes asociados al proceso de fabricación de dichos reactores, aspecto que generalmente no se comenta en la literatura.

Considerando el papel fundamental que juegan las membranas en procesos de reducción de CO₂ y la disponibilidad de un gran número de trabajos, se presenta a continuación un resumen que abarca los valores de FE alcanzados hacia diferentes productos en este tipo de procesos en ecMRs líquido-líquido (L-L) y gas-líquido (G-L) en función del voltaje aplicado (figuras 1.8 y 1.9). Debe tenerse en cuenta que estas figuras únicamente proporcionan una comparación entre los diferentes materiales de membrana aplicados, aunque los datos han sido tomados de estudios donde diferentes variables como el material catódico, productos obtenidos, medio de reacción, condiciones de operación y/o estructura de la celda/electrodo pueden afectar dichos resultados. Los detalles experimentales en relación con el uso de ecMRs L-L y G-L en procesos de valorización de CO₂, incluyendo las variables anteriormente mencionadas, se muestran en las tablas 1.1 y 1.2 (Anexo I).



Figura 1.8. FE vs. V en función del tipo de membrana utilizada en ecMRs L-L y G-L.



Figura 1.9. FE vs. V para la formación de productos en ecMRs L-L y G-L. Los puntos representan datos experimentales y las líneas se refieren al potencial de equilibrio para cada producto (HCOOH= -0,809 V; CO= -0,729 V; C₂H₄= -0,539 V; CH₄= -0,439 V vs. Ag/AgCl).

A partir de la figura 1.8 se observa que el uso de CEMs es, en general, más favorable para alcanzar FEs más elevadas, aunque este aspecto depende del producto principal obtenido como se aprecia en la figura 1.9.

Como era de esperar, las mejores FEs han sido obtenidas para la formación de CO y HCOOH, siendo alcanzadas las FEs más altas hacia CO (90-100 %) en ecMRs L-L (Hatsukade et al., 2014; Rosen et al., 2013) y G-L (Hori et al., 2003), cuando se utilizaron catalizadores basados en Ag como cátodo. En este sentido, se alcanzó una FE= 90 % hacia CO a -1,3 V vs. Ag/AgCl empleando una hoja de Ag como electrodo de trabajo en una celda dividida por una AEM (Hatsukade et al., 2014). Además, se ha reportado una FE hacia CO cercana al 100 % mediante la adición de un 89,5 % molar de agua al líquido iónico (IL) [bmim][BF4] como electrolito en un reactor L-L dividido por una CEM, donde nanopartículas (NPs) de Ag se usaron como electrocatalizador (Rosen et al., 2013). Una FE similar hacia CO ha sido reportada en la literatura (Hori et al., 2003), quienes alcanzaron una FE= 92,1 % a - 1,51 V vs. Ag/AgCl empleando un electrodo recubierto de Ag en un ecMR G-L dividido por una AEM.

Por otra parte, las mejores FEs hacia HCOOH (~ 90 %) han sido alcanzadas en ecMRs L-L y empleando GDEs basados en Sn como electrodos de trabajo (Kopljar et al., 2014; Wang et al., 2015) y CEMs a 50 mA/cm² y -1,8 V vs. Ag/AgCl, respectivamente, aunque placas de Pb también han permitido obtener FEs similares (Alvarez-Guerra et al., 2012; Subramanian et al., 2007). Además, altas concentraciones de HCOOH (~1,5 g/L) han sido reportadas empleando GDEs de Sn con moderadas FEs (70 % a -2 V y 90 mA/cm²) (Del Castillo et al., 2015).

En relación con la formación de hidrocarburos, las FEs más elevadas hacia CH₄ y C₂H₄ han sido del orden de 76 % a -1,55 V vs. Ag/AgCl y de 79,5 % a -2,4 V vs. Ag/AgCl, respectivamente,
en ecMRs L-L (Yano et al., 2004; Manthiram et al., 2014). En estos estudios, electrocatalizadores basados en Cu han sido aplicados en celdas divididas por CEMs. Sin embargo, otros trabajos no han mostrado FEs superiores a un 50 % y 30 % en ecMRs L-L y G-L (considerablemente menores que aquellas FEs obtenidas hacia CO y HCOOH en estos sistemas), respectivamente. Por lo tanto, el desarrollo de estudios innovadores en términos de configuración del reactor, materiales catalíticos y composición del electrolito, entre otros, debe ser tenido en cuenta en el futuro con el objeto de obtener hidrocarburos con elevadas FEs y densidades de corriente en ecMRs.

Además, un análisis más amplio de los mecanismos de reacción es crucial para el diseño de electrocatalizadores efectivos para la reducción de CO_2 (Ren et al., 2015b). Diferentes intermedios de reacción han sido identificados en la literatura en función del material catalítico aplicado. En este sentido, el CO_2^-ads , CO_{ads} , HCO_{ads} y H₃CO_{ads} han sido propuestos como posibles intermedios clave en la reducción de CO_2 hacia HCOOH, CO, CH₄ y CH₃OH, respectivamente. Además, se ha afirmado que la composición del electrolito y el pH pueden tener una influencia considerable en los resultados (Kortlever et al., 2015). Estos autores consideraron que los aniones CO_2^- adsorbidos y el dímero $(CO)_2^-$ adsorbido juegan un papel fundamental en los mecanismos de reacción para la producción de productos C1 y C2. Por lo tanto, se requieren catalizadores con considerables propiedades de adsorción y electrolitos con impacto positivo en la selectividad y actividad catalítica (Kortlever et al., 2015).

Finalmente, las reacciones endotérmicas de conversión de CO₂ consumen una gran cantidad de energía. Por lo tanto, los altos costes asociados a estos procesos deben tenerse en cuenta. En consecuencia, la utilización de energías renovables puede ser de ayuda con objeto de alcanzar un proceso de electrorreducción de CO₂ económicamente viable. Esto implica la necesidad de esfuerzos adicionales en relación con la evaluación del ciclo de vida de este tipo de procesos.

1.2.2. Reducción electroquímica de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos

Como se ha comentado en el apartado anterior, las principales cuestiones que dificultan el uso extendido de la tecnología de electrorreducción de CO₂ mediante el empleo de ecMRs residen en limitaciones a la transferencia de materia y en los problemas asociados a la baja solubilidad del CO₂ en agua (1,45 kg/m³ a 25°C). En concordancia con el estudio anterior, la primera cuestión puede suprimirse parcialmente mediante la utilización de GDEs y MEAs, los cuales permiten mejorar el contacto entre los electrodos, y a su vez, el transporte de especies (p. ej. CO₂) (Rosen et al., 2013; Salehi-Khojin et al., 2013; Delacourt et al., 2008). Por otro lado, el segundo de los problemas se puede abordar mediante la utilización de disolventes alternativos como es el caso de los ILs (Alvarez-Guerra et al., 2015). Otra posibilidad consiste en operar únicamente con CO₂ en fase gas en el compartimento catódico, lo cual ayudaría también a reducir las limitaciones al transporte de materia.

En relación con los productos que pueden ser obtenidos a partir de la electrorreducción de CO₂, la formación de hidrocarburos como C₂H₄ y CH₄, entre otros, representa una oportunidad atractiva debido a las diferentes aplicaciones que presentan este tipo de compuestos en la industria química como es su amplia utilización como materias primas, vectores energéticos y combustibles (Kondratenko et al., 2013). Además, la polimerización de C₂H₄ permite obtener el polímero denominado polietileno, utilizado en la fabricación de envases, tuberías y diferentes recubrimientos. Sin embargo, el sobrepotencial de las reacciones de reducción de CO₂ hacia hidrocarburos es elevado, lo cual hace que este proceso sea ineficiente energéticamente hablando (Durand et al., 2011).

Hasta la fecha, únicamente los materiales catalíticos basados en Cu parecen ser los únicos capaces de electrorreducir CO₂ hacia hidrocarburos con productividades y eficiencias aceptables (Merino-Garcia et al., 2017). En estos trabajos, el control de la selectividad de la reacción hacia hidrocarburos y la disminución del sobrepotencial de la reacción representan actualmente dos de los retos científicos más importantes (Reske et al., 2014). Sin embargo, el número de trabajos que se centran en la reducción electroquímica de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos es limitado como se ha observado en el apartado anterior del presente trabajo. Además, a pesar del interés de la reacción electroquímica, únicamente algunos investigadores han reportado valores de productividad y selectividad para la formación de hidrocarburos a partir de la electrorreducción de CO₂ en fase gas, lo que resulta de crucial relevancia para analizar la viabilidad técnica del proceso.

Por tanto, es necesario llevar a cabo un amplio estudio del proceso de electrorreducción de CO₂ en fase gas y modo continuo hacia hidrocarburos mediante el empleo de catalizadores basados en Cu, haciendo hincapié en la productividad y selectividad del proceso.

1.3. Objetivos y estructura de la Tesis

La presente Tesis Doctoral se ha desarrollado en el marco de dos proyectos de investigación. Por un lado el proyecto CTQ2013-48280-C3-1-R (MINECO/FEDER, UE), titulado "Desarrollo e integración de procesos con membranas para la captura y valorización de dióxido de carbono", subvencionado por el Ministerio de Economía y Competitividad Proyecto I+D+i 2013, y por otro lado el proyecto CTQ2016-76231-C2-1-R (AEI/FEDER, UE), titulado "Diseño multiescala de procesos de captura y utilización de dióxido de carbono", subvencionado por el Ministerio de Economía y Competitividad Proyecto I+D+I 2016, ambos liderados por el Prof. Irabien y la Dra. Garea. Los investigadores principales de los proyectos mencionados pertenecen al grupo de investigación DePRO de la Universidad de Cantabria. El objetivo general de esta Tesis Doctoral es el diseño, puesta a punto, análisis y desarrollo de un sistema experimental a escala de laboratorio para la valorización electroquímica de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos en modo continuo. Para alcanzar este objetivo principal, se han abordado los siguientes objetivos específicos:

- Análisis del estado del arte en reactores electroquímicos de membrana para la utilización de CO₂, evaluando los diferentes catalizadores empleados, el tipo de membrana y la configuración del reactor, entre otros aspectos.
- Diseño y puesta a punto del sistema experimental para estudiar la producción de hidrocarburos a partir de la valorización electroquímica de CO₂ en fase gas y modo continuo en una celda electroquímica de tipo filtro prensa.
- Estudio de la reacción de electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos empleando nanopartículas de Cu como material catalítico y analizando la influencia de las condiciones de operación como el voltaje aplicado, carga de catalizador, tipo de electrodo, etc.
- Análisis de la selectividad del proceso mediante la variación del tamaño de las nanopartículas de Cu, evaluando, a su vez, la influencia de la densidad de corriente y la presencia de una capa microporosa en el electrodo de trabajo.
- Evaluación de la influencia de la composición del material catalítico. Estudio de materiales bimetálicos basados en Cu para la reducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos, analizando nanopartículas de óxidos de Cu/ZnO y fibras huecas porosas de Cu, Cu-Au y Cu-Ni.

Esta Tesis representa una contribución innovadora en sistemas de electrorreducción de CO₂, ya que se utiliza directamente CO₂ en fase gas como catolito del sistema de reacción. Además, este trabajo abarca el análisis de la productividad de la reacción, aspecto que no se ha tenido en cuenta en la mayoría de trabajos relacionados con la electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos, y que es fundamental para evaluar la viabilidad técnica del proceso. Por otra parte, la presente Tesis Doctoral incluye el primer estudio de la influencia del tamaño de partícula en la producción de hidrocarburos a partir de la electrorreducción de CO₂ en fase gas.

En relación con los objetivos específicos, y considerando la normativa de Tesis basada en compendio de artículos, el presente trabajo se divide en cuatro capítulos distribuidos de la siguiente manera:

- El Capítulo 1 engloba el planteamiento de la Tesis.

- El Capítulo 2 incluye una descripción detallada de los materiales y procedimientos empleados para la realización de la Tesis, así como un resumen de los resultados y la discusión de los mismos.
- El Capítulo 3 resume las principales conclusiones obtenidas y el progreso general de la investigación.
- El Capítulo 4 constituye el núcleo central de la Tesis, incluyendo copia de los artículos que la sustentan.

1.4. Referencias del Capítulo 1

Aeshala L.M., Rahman S.U., Verma A., Effect of solid polymer electrolyte on electrochemical reduction of CO₂, *Sep. Purif. Technol.* **2012**, 94, 131-137.

Aeshala L.M., Uppaluri R., Verma A., Effect of cation and anion solid polymer electrolyte on direct electrochemical reduction of gaseous CO₂ to fuel, *J. CO₂ Util.* **2013**, 3-4, 49-55.

Aeshala L.M., Uppaluri R., Verma A., Electrochemical conversion of CO₂ to fuels: tuning of the reaction zone using suitable functional groups in a solid polymer electrolyte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 17588-17594.

Albo J., Sáez A., Solla-Gullón J., Montiel V., Irabien A., Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 176-177, 709-717.

Albo J., Irabien A., Cu₂O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO₂ to methanol, *J. Catal.* **2016**, 343, 232-239.

Alvarez-Guerra M., Quintanilla S., Irabien A., Conversion of carbon dioxide into formate using a continuous electrochemical reduction process in a lead cathode, *Chem. Eng. J.* **2012**, 207-208, 278-284.

Alvarez-Guerra M., Del Castillo A., Irabien A., Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: comparison with lead cathode, *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, 692-701.

Alvarez-Guerra M., Albo J., Alvarez-Guerra E., Irabien A., Ionic liquids in the electrochemical valorisation of CO₂, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2574-2599.

Ampelli C., Genovese C., Perathoner S., Centi G., Errahali M., Gatti G., Marchese L., An electrochemical reactor for the CO₂ reduction in gas phase by using conductive polymer based electrocatalysts, *Chem. Eng. Trans.* **2014**, 41, 13-18.

Ampelli C., Genovese C., Errahali M., Gatti G., Marchese L., Perathoner S., Centi G., CO₂ capture and reduction to liquid fuels in a novel electrochemical setup by using metal-doped conjugated microporous polymers, *J. Appl. Electrochem.* **2015a**, 45, 701-713.

Ampelli C., Genovese C., Marepally B.C., Papanikolaou G., Perathoner S., Centi G., Electrocatalytic conversion of CO₂ to produce solar fuels in electrolyte or electrolyte-less configurations of PEC cells, *Faraday Discuss.* **2015b**, 183, 125-145.

Aydin R., Dogan H.O., Köleli F., Electrochemical reduction of carbon dioxide on polypyrrole coated copper electro-catalyst under ambient and high pressure in methanol, *Appl. Catal. B* **2013**, 140-141, 478-482.

Chen C.S., Handoko A.D., Wan J.H., Ma L., Ren D., Yeo B.S., Stable and selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on copper mesocrystals, *Catal. Sci. Technol.* **2015a**, 5, 161-168.

Chen C.S., Wan J.H., Yeo B.S., Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethane using nanostructured Cu₂O-derived copper catalyst and palladium(II) chloride, *J. Phys. Chem. C* **2015b**, 119, 26875-26882.

Cook R.L., Macduff R.C., Sammells A.F., Ambient temperature gas phase CO₂ reduction to hydrocarbonsat solid polymer electrolyte cells, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 1470-1471.

Cuéllar-Franca R.M., Azapagic A., Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts, *J. CO₂ Util.* **2015**, 9, 82-102.

Del Castillo A., Alvarez-Guerra M., Irabien A., Continuous electroreduction of CO₂ to formate using Sn gas diffusion electrodes, *AIChE J.* **2014**, 60, 3557-3564.

Del Castillo A., Alvarez-Guerra M., Solla-Gullón J., Sáez A., Montiel V., Irabien A., Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: effect of metal loading and particle size, *Appl. Energy* **2015**, 157, 165-173.

Delacourt C., Ridgway P.L., Kerr J.B., Newman J., Design of an electrochemical cell making syngas (CO + H₂) from CO₂ and H₂O reduction at room temperature, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, B42-B49.

Dewulf D.W., Bard A.J., The electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ and C₂H₄ at Cu/Nafion electrodes (solid polymer electrolyte structures), *Catal. Lett.* **1988**, 1, 73-80.

Durand W.J., Peterson A.A., Studt F., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO₂ by copper surfaces, *Surf. Sci.* **2011**, 605, 1354-1359.

Garcia-Herrero I., Alvarez-Guerra M., Irabien A., CO₂ electro-valorisation to dimethyl carbonate from methanol using potassium methoxide and the ionic liquid [bmim] [Br] in a filter-press electrochemical cell, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, 90, 1433-1438.

Garcia-Herrero I., Alvarez-Guerra M., Irabien A., Electrosynthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ using potassium methoxide and the ionic liquid [bmim] [Br] in a filter-press cell: a study of the influence of cell configuration, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, 91, 507-513.

Genovese C., Ampelli C., Perathoner S., Centi G., Electrocatalytic conversion of CO₂ to liquid fuels using nanocarbon-based electrodes, *J. Energy Chem.* **2013a**, 22, 202-213.

Genovese C., Ampelli C., Perathoner S., Centi G., A gas-phase electrochemical reactor for carbon dioxide reduction back to liquid fuels, *Chem. Eng. Trans.* **2013b**, 32, 289-294.

Genovese C., Ampelli C., Perathoner S., Centi G., Electrocatalytic conversion of CO₂ on carbon nanotube-based electrodes for producing solar fuels, *J. Catal.* **2013c**, 308, 237-249.

Genovese C., Ampelli C., Marepally B.C., Papanikolaou G., Perathoner S., Centi G., Electrocatalytic reduction of CO₂ for the production of fuels: a comparison between liquid and gas phase condition, *Chem. Eng. Trans.* **2015**, 43, 2281-2286.

Gonçalves M.R., Gomes A., Condeço J., Fernandes R., Pardal T., Sequeira C.A.C., Branco J.B., Selective electrochemical conversion of CO₂ to C2 hydrocarbons, *Energy Convers. Manage.* **2010**, 51, 30-32.

Gonçalves M.R., Gomes A., Condeço J., Fernandes R., Pardal T., Sequeira C.A.C., Branco J.B., Electrochemical conversion of CO₂ to C2 hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits, *Electrochim. Acta* **2013**, 102, 388-392.

Gutiérrez-Guerra N., Moreno-López L., Serrano-Ruiz J.C., Valverde J.L., de Lucas-Consuegra A., Gas phase electrocatalyitc conversion of CO₂ to syn-fuels on Cu based catalysts-electrodes, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, 188, 272-282.

Hatsukade T., Kuhl K.P., Cave E.R., Abram D.N., Jaramillo T.F., Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 13814-13819.

Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T., Koga O., Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1833-1839.

Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T., Koga O., Adsorption of CO accompanied with simultaneous charge transfer on copper single crystal electrodes related with electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons, *Surf. Sci.* **1995**, 335, 258-263.

Hori Y., Ito H., Okano K., Nagasu N., Sato S., Silver-coated ion exchange membrane electrode applied to electrochemical reduction of carbon dioxide, *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 2651-2657.

Hu B., Guild C., Suib S.L., Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products, *J. CO₂ Util.* **2013**, 1, 18-27.

Jhong H.R.M., Ma S., Kenis P.J.A., Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013**, 2, 191-199.

Jones J.P., Prakash G.K.S., Olah G.A., Electrochemical CO₂ reduction: recent advances and current trends, *Isr. J. Chem.* **2013**, 53, 1-17.

Kaneco S., Iiba K., Suzuki S.K., Ohta K., Mizuno T., Electrochemical reduction of carbon dioxide to hydorcarbons with high Faradaic efficiency in LiOH/methanol, *J. Phys. Chem B* **1999**, 103, 7456-7460.

Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., Electrochemical reduction of CO₂ to methane at the Cu electrode in methanol with sodium supporting salts and its comparison other alkaline salts, *Energy Fuels* **2006**, 20, 409-414.

Kas R., Kortlever R., Milbrat A., Koper M.T.M., Mul G., Baltrusaitis J., Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 12194-12201.

Kas R., Kortlever R., Yilmaz H., Koper M.T.M., Mul G., Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions, *ChemElectroChem* **2015**, 2, 354-358.

Komatsu S., Tanaka M., Okumura A., Kungi A., Preparation of Cu-solid polymer electrolyte composite electrodes and applications to gas-phase electrochemical reduction of CO₂, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 745-753.

Kondratenko E.V., Mul G., Baltrusaitis J., Larrazábal G.O., Pérez-Ramírez J., Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3112-3135.

Kopljar D., Inan A., Vindayer P., Wagner N., Klemm E., Electrochemical reduction of CO₂ to formate at high current density using gas diffusion electrodes, *J. Appl. Electrochem.* **2014**, 44, 1107-1116.

Kortlever R., Shen J., Schouten K.P., Calle-Vallejo F., Koper M.T.M., Catalyst and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 4073-4082.

Kriescher S.M.A., Kugler K., Hosseiny S.S., Gendel Y., Wessling M., A membrane electrode assembly for the electrochemical synthesis of hydrocarbons from $CO_{2(g)}$ and $H_2O_{(g)}$, *Electrochem. Commun.* **2015**, 50, 64-68.

Kuhl K.P., Cave E.R., Abram D.N., Jaramillo T.F., New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7050-7059.

Li H., Oloman C., The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 955-965.

Lim R.J., Xie M., Sk M.A., Lee J.M., Fisher A., Wang X., Lim K.H., A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalyst, *Catal. Today* **2014**, 233, 169-180.

Manthiram K., Beberwyck B.J., Alivisatos A.P., Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13319-13325.

Merino-Garcia I., Albo J., Irabien A., Productivity and selectivity of gas-phase CO₂ electroreduction to methane at copper nanoparticle-based electrodes, *Energy Technol.* **2017**, 5, 922-928.

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Carbon dioxide levels rose at record pace for 2nd straight year, March 10th, 2017. Disponible en: http://noaa.gov/news/carbon-dioxide-levels-rose-at-record-pace-for-2nd-straight-year

Oh Y., Hu H., Organic molecules as mediators and catalysts for photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2253-2261.

Prakash G.K.S., Viva F.A., Olah G.A., Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion coated electrode for a fuel-cell-like device, *J. Power Sources* **2013**, 223, 68-73.

Qiao J., Liu Y., Hong F., Zhang J., A review of catalyst for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 631-675.

Ren D., Deng Y., Handoko A.D., Chen C.S., Malkhandi S., Yeo B.S., Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper(I) oxide catalysts, *ACS Catal.* **2015a**, 5, 2814-2821.

Ren D., Huang Y., Yeo B.S., Electrocatalysts for the selective reduction of carbon dioxide to useful products, *Chimia* **2015b**, 69, 131-135.

Reske R., Mistry H., Behafarid F., Cuenya B.R., Strasser P., Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6978-6986.

Rosen B.A., Salehi-Khojin A., Thorson M.R., Zhu W., Whipple D.T., Kenis P.J.A., Masel R.I., Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials, *Sci. Exp.* **2011**, 334, 643-644.

Rosen B.A., Zhu W., Kaul G., Salehi-Khojin A., Masel R.I., Water enhancement of CO₂ conversion on silver in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, H138-H141.

Salehi-Khojin A., Jhong H.R.M., Rosen B.A., Zhu W., Ma S., Kenis P.J.A., Masel R.I., Nanoparticle silver catalyst that show enhanced activity for carbon dioxide electrolysis, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 1627-1632.

Singh M.R., Clark E.L., Bell A.T., Effects of electrolyte, catalyst, and membrane composition and operating conditions on the performance of solar-driven electrochemical reduction of carbon dioxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015a**, 17, 18924-18936.

Singh S., Mukherjee C., Verma A., Development of catalytic activity protocol for electrochemical reduction of carbon dioxide to value added products, *Clean Technol. Environ. Policy* **2015b**, 17, 533-540.

Subramanian K., Asokan K., Jeevarathinam D., Chandrasekaran M., Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbon dioxide to formate, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, 37, 255-260.

Tamilarasan P., Ramaprabhu S., Task-specific functionalization of graphene for use as a cathode catalyst support for carbon dioxide conversion, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 797-804.

Terwel B.W., Daamen D.D.L., Initial public reactions to carbon capture and storage (CCS): differentiating general and local views, *Clim. Policy* **2012**, 12, 288-300.

Varela A.S., Kroschel M., Reier T., Strasser P., Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: the effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH, *Catal. Today* **2016**, 260, 8-13.

Wang Q., Dong H., Yu H., Development of rolling tin gas diffusion electrode for carbon dioxide electrochemical reduction to produce formate in aqueous electrolyte, *J. Power Sources* **2014**, 271, 278-284.

Wang Q., Dong H., Yu H., Yu H., Enhanced performance of gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate by adding polytetrafluoroethylene into catalyst layer, *J. Power Sources* **2015**, 279, 1-5.

Wu J., Risalvato F.G., Sharma P.P., Pellechia P.J., Ke F.S., Zhou X.D., Electrochemical reduction of carbon dioxide II. Design, assembly, and performance of low temperature full electrochemical cells, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, F953-F957.

Wu J., Huang Y., Ye W., Li Y., CO₂ reduction: from the electrochemical to photochemical approach, *Adv. Sci.* **2017**, 4, 1700194.

Xie J., Huang Y., Yu H., Tuning the catalytic selectivity in electrochemical CO₂ reduction on copper oxide-derived nanomaterials, *Front. Environ. Sci. Eng.* **2015**, 9, 861-866.

Yano H., Shirai F., Nakayama M., Ogura K., Electrochemical reduction of CO₂ at three phase (gas/liquid/solid) and two phase (liquid/solid) interfaces on Ag electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 533, 113-118.

Yano H., Tanaka T., Nakayama M., Ogura K., 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.* **2004**, 565, 287-293.

Yim K.J., Song D.K., Kim C.S., Kim N.G., Iwaki T., Ogi T., Okuyama K., Lee S.E., Kim T.O., Selective, high efficiency reduction of CO₂ in a non-diaphragm-based electrochemical system at low applied voltage, *RSC Adv.* **2015**, 5, 9278-9282.

Desarrollo

"En el punto donde se detiene la ciencia, empieza la imaginación"

Jules de Gaultier (1858-1942)

Filósofo francés

CAPÍTULO 2. DESARROLLO

2.1. Diseño y puesta a punto de un sistema experimental para la electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos

<u>Sistema experimental</u>

Con el objetivo de estudiar la electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos en modo continuo, se diseña el sistema experimental que se presenta en forma de diagrama de bloques en la figura 2.1.



Figura 2.1. Diagrama de bloques general del sistema experimental diseñado para la electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos.

Como se puede observar, el sistema experimental consta de tres partes bien diferenciadas: alimentación, reacción y, control y análisis. Estos subsistemas se desglosan detalladamente a continuación:

1. Alimentación:

El sistema de alimentación está formado por dos entradas de gases (CO₂ y N₂) al compartimento catódico del sistema experimental. La presencia de una línea de N₂ permite variar la presión total de entrada al sistema (modificando la presión parcial de CO₂). Cada una de estas líneas gaseosas dispone de un filtro (para partículas), válvula de bola (evitar golpes de presión), controlador de flujo másico ("EL-FLOW", Bronkhorst Hi-Tech B.V.) y válvula antirretorno. La figura

2.2 muestra los diferentes elementos presentes en las líneas de alimentación del sistema experimental diseñado.



Figura 2.2. Sistema de alimentación.

La presión de entrada se controla mediante una válvula de aguja situada en la línea y un transductor de presión (WIKA). Las líneas de entrada son de acero inoxidable de 1/8". En el caso de experimentación con una corriente de CO₂ humidificada, se hace pasar el CO₂ por un borboteador (asumiendo saturación completa) antes de la etapa de reacción electroquímica.

Con respecto a la línea de alimentación de la fase líquida (anolito), se emplea una disolución 0.1 M de bicarbonato potásico (KHCO₃, Panreac, grado farmacéutico), la cual se dispone en un tanque de 5 L abierto a la atmósfera y se impulsa hacia el sistema de reacción mediante una bomba de engranajes (Micropump, Inc., Cole-Parmer Instrument Company). Los conductos utilizados en esta parte de la planta experimental son de 8x6 mm y están fabricados de politetrafluoroetileno (PTFE).

2. Reacción:

El elemento principal del sistema de reacción consiste en un reactor electroquímico de tipo filtro prensa (MicroFlowCell®), suministrado por ElectroCell. La elección de este tipo de reactor está asociada a la particularidad de querer trabajar en fase gas (en el compartimento catódico) y en modo continuo empleando una configuración gas-líquido (G-L) de tipo ensamblaje membrana-electrodo (MEA), representada en la figura 2.3. Este tipo de celda consiste en un reactor modular constituido por juntas y marcos. Las juntas están fabricadas de caucho de etileno propileno dieno (EPDM), mientras que los marcos empleados están fabricados con PTFE, ambos materiales con resistencia química al electrolito. Los distribuidores de flujo son de polifluoruro de vinilideno (PVDF). La celda dispone también de dos carcasas exteriores de acero inoxidable que permiten la protección del reactor electroquímico (figura 2.4). El volumen interno del compartimiento catódico es de 4,16x10⁻⁶ m³, incluyendo el volumen de las conducciones y el volumen interno de los marcos y juntas correspondientes.



Figura 2.3. Esquema de la configuración del reactor electroquímico de tipo filtro prensa utilizada.



Figura 2.4. Reactor electroquímico de tipo filtro prensa.

En cuanto a los electrodos, se seleccionan electrodos de difusión de gases en el cátodo, los cuales están formados por diferentes nanopartículas (NPs) basadas en cobre (Cu) como material electrocatalítico, con un área geométrica (A) de 10 cm². Estos electrodos se acoplan (presión y temperatura) a una membrana de intercambio catiónico (Nafion® 117) debido al alto número de protones necesarios para llevar a cabo la reducción de CO₂ hacia hidrocarburos. La membrana de intercambio catiónico es previamente tratada con HCl (37 %, Scharlab S.L.) durante 1 h con la finalidad de eliminar posibles impurezas presentes en la membrana, manteniendo las propiedades conductoras de la misma. Como ánodo se emplea un "ánodo dimensionalmente estable hacia O₂" (DSA-O₂), mientras que el electrodo de referencia (ER) consiste en un alambre de 1 mm de espesor de Ag/AgCl en una disolución saturada de KCl. Como colector de corriente se utiliza una fina hoja de aluminio, ubicada en el compartimento anódico (lo más cerca posible del electrodo de trabajo) para **asegurar** un buen contacto con el electrolito líquido. La figura 2.5 muestra un esquema detallado del funcionamiento interno de la celda electroquímica.



Figura 2.5. Esquema interno del funcionamiento del reactor electroquímico de tipo G-L.

Los experimentos en celda se realizan en condiciones potenciostáticas (potencial, E, constante) o galvanostáticas (densidad de corriente, j, constante). Para ello, se emplea un potenciostato-galvanostato AutoLab PGSTAT 302 N (Metrohm, Inc.), el cual se controla mediante el software "General Purpose Electrochemical System" (GPES). La figura 2.6 muestra un esquema simplificado del sistema, mientras que la figura 2.7 presenta una fotografía del sistema descrito.



Figura 2.6. Sistema experimental: 1 (alimentación de CO₂); 2 (controlador de flujo másico); 3 (reactor electroquímico de membrana); 4 (membrana de Nafion); 5 (bomba de engranajes); 6 (anolito); 7 (potenciostato-galvanostato).



Figura 2.7. Fotografía del sistema experimental.

3. Control y análisis:

Se diseña y aplica una caja de mezclas (control) y un microcromatógrafo de gases (análisis) para la medida de los productos obtenidos:

La <u>caja de mezclas</u> se fabrica en la compañía Process Integral Development (PID) Eng & Tech S.L. El equipo consta de cuatro líneas de gases diferenciadas (figura 2.8). Las características de estas líneas se presentan a continuación:

- Las dos primeras líneas utilizan los gases portadores He y Ar de dilución. Ambas líneas disponen de un manorreductor (PR), un filtro de 15 micras (prevención para impurezas), una válvula manual (VM) que regula la entrada o la salida de gases, un controlador de caudal másico (MFC) que controla el flujo de gas, y, finalmente, una válvula antirretorno (VC), la cual se sitúa al final de cada línea e impide el retroceso del fluido a los MFC.
- La tercera línea de gas ("patrón") se incluye con el objetivo de realizar calibrados con patrones de concentración conocida. Los elementos de la línea son los mismos que para las líneas anteriormente detalladas, a excepción del PR.
- La última de las líneas ("mezcla") es aquella por la que circula la corriente gaseosa generada en el reactor electroquímico. Esta línea está formada por un filtro, una VM y un medidor de flujo másico (MFM). La línea posteriormente se divide en dos: una de ellas es la línea de gas que se envía al microcromatógrafo de gases (consta de un MFC, seguido de una VC y una VM), mientras que la segunda de ellas consiste en el venteo de la caja de mezclas.

Finalmente, se unen las líneas de gases descritas anteriormente, resultando en una única línea final que dispone de un transductor de presión (PI) que mide la presión a la entrada del microcromatógrafo de gases.



Figura 2.8. Diagrama detallado de las líneas presentes en la caja de mezclas. El recuadro verde engloba los elementos que se encuentran integrados en el interior de la misma.

Por otro lado, y no menos importante, es necesario la incorporación de una etapa de pretratamiento para la corriente gaseosa debido a que el sistema de control es altamente sensible a la presencia de humedad. Para ello, se colocan dos filtros de coalescencia de poliamida (Classic Filters, Ltd.) con objeto de retener los productos líquidos condensables (p. ej. alcoholes). Los productos generados en fase líquida se analizan empleando un cromatógrafo de gases (GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu) con Headspace, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna DB-Wax de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, empleando He como gas portador (50 mL/min). Seguidamente a dichos filtros coalescentes se dispone de una trampa de humedad (Alltech Associates, Inc.) basada en sulfato sódico, la cual permite eliminar únicamente trazas de humedad sin alterar la composición de los diferentes gases generados en el proceso. Finalmente, un transductor de presión (WIKA) y una válvula de aguja (idéntica a la situada en el sistema de

alimentación) se sitúan al final de la línea (previa entrada a la caja de mezclas) para medir y manipular la presión de la corriente de salida del reactor, respectivamente.

Por otra parte, se emplea un <u>microcromatógrafo de gases</u> que permite proporcionar un análisis rápido, preciso y fiable de la corriente gaseosa (3000 Micro GC de cuatro canales, Inficon). Se utilizan como gases portadores He y Ar de alta pureza (99,9999 %). Los módulos (inyectores de tipo backflush de 1,0 µL) que constituyen el núcleo del equipo presentan las siguientes características:

- Módulo A: consta de una pre-columna de tipo "PLOT-U" y de una columna analítica de tipo tamiz molecular ("MolSieve"). Este módulo permite separar y analizar los compuestos H₂, N₂, O₂, CH₄ y CO.
- (ii) Módulo B: formado por una pre-columna de tipo "Plot Q (Varian)" y por una columna analítica de tipo "PLOT Q". Este módulo es capaz de analizar CO₂ e hidrocarburos de cadena larga (C1-C6).
- (iii) Módulo C: se basa en una pre-columna de tipo "Stabilwax" y en una columna analítica de tipo "OV-1". El objetivo de este módulo es el análisis de disolventes volátiles.
- (iv) Módulo D: está formado por una pre-columna de tipo "Stabilwax" y una columna analítica de tipo "Stabilwax" con objeto de medir y cuantificar compuestos polares.

Además, el equipo consta de un sistema de acondicionamiento de la corriente de entrada, formado por un reductor de presión (equipo muy sensible a la presión) y un filtro de partículas (eliminar impurezas).

Procedimiento experimental

En primer lugar, se prepara y se vierte la disolución 0.1 M de KHCO₃ en el tanque de alimentación del anolito. Posteriormente, se disponen las diferentes juntas, marcos y electrodos según la configuración detallada, y se ajustan las conexiones de entrada y salida del reactor electroquímico.

A continuación, se bombea el anolito hacia la celda electroquímica y se fija el caudal de CO₂ en el software de la caja de mezclas. Este paso es fundamental para tener un control adecuado de la interfase gas-líquido en el reactor. A continuación, se aplica al reactor electroquímico (previo montaje de las conexiones necesarias) un E o j constante (condiciones potenciostáticas o galvanostáticas, respectivamente), empleando para ello el software GPES del potenciostatogalvanostato.

Finalmente, cuando se observa que el valor de E o corriente generada alcanza un valor constante se hacen pasar 20 mL/min de la corriente a analizar por el microcromatógrafo para comenzar el análisis en continuo, realizando una medida cada 5 minutos. El tiempo medio de

duración de los experimentos es de 50 min. Para cada material evaluado se llevan a cabo tres réplicas en las mismas condiciones. Asimismo, en los casos en los que se observa la presencia de muestras líquidas en los filtros de coalescencia, se mide la concentración de productos obtenida.

2.1.1. Electrodos de difusión de gases y ensamblaje membrana-electrodo

Se emplean, principalmente, electrodos de difusión de gases (GDEs) basados en Cu, los cuales se acoplan a una membrana de intercambio catiónico (Nafion® 117). Las etapas necesarias para la fabricación de dichos electrodos se presentan en el subapartado siguiente.

Electrodos de difusión de gases

Se selecciona papel de carbono teflonado (Toray paper TGP-H-60, Toray Inc.) como soporte, debido a sus interesantes propiedades en términos de conductividad y resistencia mecánica. Los GDEs se preparan con un A= 10 cm². La tinta catalítica consiste en una mezcla de las NPs utilizadas como material electrocatalítico, una disolución de Nafion® (5 wt%, Alfa Aesar, politetrafluoroetileno como copolímero), e isopropanol (IPA, AcroSeal, ExtraDry con un 99.5 % de pureza) como disolvente, con una relación másica de 70/30 entre el catalizador y la disolución de Nafion, y un porcentaje en peso de sólidos (catalizador + Nafion) del 3 % (97 wt% de IPA). La mezcla resultante se agita en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos con el objetivo de obtener una dispersión homogénea. Seguidamente, se deposita la tinta en el soporte carbonoso mediante el empleo de un aerógrafo (dispositivo neumático) utilizando aire comprimido, el cual es capaz de generar un fino rocío de tinta catalítica en forma de "spray". Los GDEs se obtienen mediante la acumulación continua del material catalítico y evaporación del IPA durante el proceso de aerografía. Además, es posible controlar la carga catalítica final presente en los GDEs, llevando a cabo continuas pesadas del electrodo en cuestión.

Con el objetivo de mejorar la transferencia de materia, se preparan también electrodos en los que se incorpora una capa microporosa (MPL), situada entre el soporte carbonoso y la capa catalítica. Para ello, se prepara una mezcla de polvo de carbón Vulcan (VXC72R, Cabot) y una disolución de PTFE al 60 % en peso dispersa en agua (Sigma-Aldrich) con una relación de Vulcan/PTFE de 70/30. Dicha mezcla se diluye posteriormente al 3 % en peso en IPA y se mantiene en un baño de ultrasonidos durante aproximadamente 1 h. La disolución final obtenida se deposita en el papel de carbono teflonado con una carga de partículas de Vulcan de 2,6 mg/cm². La figura 2.9 muestra el resultado final de un electrodo en el que se ha depositado la capa microporosa. El electrodo obtenido con la MPL se sinteriza en un horno eléctrico de mufla (Hobersal, 12PR/300) a 623 K durante 30 min. Para finalizar el proceso, se procede a depositar la capa catalítica sobre el electrodo fabricado con MPL.



Figura 2.9. Capa microporosa soportada en papel de carbono con una carga de 2,6 mg/cm².

Por otra parte, la capa catalítica también es depositada directamente sobre la membrana de Nafion con objeto de evaluar la influencia del soporte carbonoso en la electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos. Para ello, se sigue un proceso similar al descrito anteriormente (aerografía) con un control fino de la temperatura en todo el proceso para evitar el hinchamiento y el deterioro de la membrana de Nafion®.

Ensamblaje membrana-electrodo

La mayoría de los electrodos de trabajo desarrollados en el presente trabajo se basan en un ensamblaje membrana-electrodo (configuración MEA) en el compartimento catódico, esto es, el electrodo está formado por un acoplamiento entre el GDE y la membrana de intercambio catiónico. La preparación se realiza empleando un filtro prensa (Carver, Inc.). Las condiciones óptimas de presión y temperatura para mantener la integridad de la membrana son 323 K y 80 bar durante aproximadamente 5 min. Una vez finalizada esta etapa, los electrodos resultantes están listos para ser evaluados en el reactor de membrana.

2.1.2. Método analítico

Para llevar a cabo el análisis de la corriente gaseosa, se emplea un método de análisis basado en una temperatura de las columnas de 60 °C y una presión de 25 psi, empleando en todos los módulos un tiempo de inyección de 250 ms. Con el objeto de identificar los tiempos de retención de los diferentes compuestos, se realizan varias pruebas de calibración con botellas de gases de concentración conocida. La adquisición de datos se lleva a cabo manualmente mediante la identificación de cada compuesto en función del tiempo de retención asociado.

Se sigue el siguiente procedimiento para el tratamiento de los datos obtenidos:

- (i) En primer lugar, se determina la concentración (%v) de productos en cada muestra analizada empleando las curvas de calibración.
- Posteriormente, se descartan aquellos valores que son 2 veces mayores o menores que la media aritmética del conjunto de valores obtenidos y se calcula una nueva media.

- (iii) Este proceso se realiza para cada réplica (3), obteniendo un valor final medio de concentración para cada producto.
- (iv) A partir de este valor, se determinan los parámetros clave en procesos de electrorreducción de CO₂ (productividad, selectividad y eficiencia de Faraday).
- Además, se obtienen las desviaciones estándares en la productividad para cada producto, las cuales se muestran en la sección de resultados de este capítulo.

El tratamiento de datos para el análisis de la fase líquida generada en el proceso sigue un procedimiento similar.

Análisis de la reacción

El proceso de electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos se evalúa de acuerdo a los siguientes parámetros:

 (i) Eficiencia de Faraday (FE): se define como la eficiencia con la que los electrones son transferidos para obtener un producto concreto. El valor de este parámetro depende de las siguientes variables:

FE (%) =
$$\frac{\operatorname{znF}}{Q}$$
 100 (2.1)

z equivale al número de electrones intercambiados en cada caso, n representa el número de moles producidos del producto en cuestión, F se asocia a la constante de Faraday (96.485 C/mol), y Q representa la carga total aplicada en el sistema (C).

- (ii) Productividad (r): representa la cantidad de producto obtenido por unidad de área y tiempo (μmol/m²s).
- Selectividad (S): se define como el cociente entre la r de un hidrocarburo generado (p.ej.
 CH₄ o C₂H₄) y la r de otro de los compuestos detectados en el proceso (p. ej. H₂, CO).

2.2. Materiales electrocatalíticos para la electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos

Como se detalla en el planteamiento del trabajo, los electrocatalizadores basados en Cu son aparentemente los únicos materiales actuales capaces de llevar a cabo el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos con eficiencias aceptables. Se evalúan, por tanto, diferentes materiales electrocatalíticos basados en Cu a lo largo de la presente Tesis Doctoral. Concretamente, se emplean tres tipos de materiales catalíticos con diferente geometría, composición y estructura: NPs de Cu, NPs bimetálicas de óxidos de Cu/ZnO y fibras huecas porosas bimetálicas basadas en Cu.

2.2.1. Nanopartículas de Cu

En primer lugar, se utilizan NPs comerciales de Cu (Sigma-Aldrich®) de diferente tamaño como material electrocatalítico para la electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos. Las principales características de estas NPs se muestran en la tabla 2.1.

 Tabla 2.1. NPs comerciales de Cu aplicadas.

Nomenclatura	Tamaño (nm)	Pureza (%)
Cu25	25	-
Cu4060	40-60	> 99,5
Cu6080	60-80	> 99,5

2.2.2. Nanopartículas bimetálicas de óxidos de Cu/ZnO

Posteriormente, se estudia la aplicación de NPs bimetálicas de óxidos de Cu/ZnO. El ZnO presenta propiedades interesantes en términos de adsorción de especies intermedias y estabilidad del electrocatalizador para tiempos largos de reacción en procesos de valorización de CO₂ (Albo et al., 2015). Este estudio se enmarca dentro de una colaboración con el Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante, donde se realiza la síntesis y caracterización del material. Concretamente, dichas NPs se sintetizan a temperatura ambiente a través de la reducción de CuCl₂·2H₂O con borohidruro de sodio (NaBH₄) como agente reductor, y utilizando una microemulsión agua/polietilenglicol-dodecil éter (BRIJ® 30)/n-heptano (Dodoo-Arhin et al., 2010). Una vez completado el proceso de reducción, se añade una cantidad determinada de ZnO para dispersar las NPs. Tras 1 h de agitación magnética alternada con ultrasonidos, se adiciona acetona para llevar a cabo la separación de fases. El precipitado obtenido es filtrado, lavado con acetona y agua ultrapura, y finalmente secado en una estufa a 70 °C.

2.2.3. Fibras huecas porosas bimetálicas basadas en Cu

Se sintetizan y caracterizan fibras huecas porosas basadas en Cu. Esta configuración resulta interesante desde el punto de vista de difusión de reactivos y productos debido a su estructura porosa, mejorando el acceso a sitios activos catalíticos y por su mayor superficie específica de catalizador. Este trabajo se enmarca dentro de la estancia de investigación predoctoral realizada en la Universidad de Twente (marzo-mayo 2017), en el grupo de investigación "The PhotoCatalytic Synthesis (PCS) group" de la Faculty of Science and Technology de la Universidad de Twente (Países Bajos), bajo la supervisión del Prof. Dr. Guido Mul.

La síntesis de las fibras huecas porosas de Cu se realiza de acuerdo a los siguientes pasos (Kas et al., 2016):

- (i) Se prepara inicialmente una mezcla formada por partículas de Cu (1-2 μm) como precursor, N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente, y polieterimida (PEI) como polímero, con unas proporciones en peso del 71 %, 22 % y 7 %, respectivamente. La mezcla resultante se mantiene en agitación dentro un baño de ultrasonidos durante 2 h. Posteriormente, se deja la mezcla únicamente en agitación (fuera del baño) durante toda la noche, obteniendo como resultado una disolución homogénea.
- (ii) A continuación, se lleva a cabo la desgasificación de la disolución obtenida. Previamente a la realización de esta etapa se extrae una pequeña muestra de la mezcla resultante para medir su viscosidad, obteniendo un valor de aproximadamente 25.000 mPa·s. Para realizar la desgasificación, se emplea un recipiente metálico, al cual se le aplica vacío durante 30 minutos.
- (iii) El siguiente paso consiste en realizar el spinning de las fibras. El sistema experimental utilizado para llevar a cabo proceso se muestra en la figura 2.10. Un "spinneret" de diámetros exterior e interior de 2 mm y 0,8 mm, respectivamente, se coloca en la parte inferior del recipiente que contiene la mezcla desgasificada. Por un lateral del spinneret se conecta una toma de agua ultrapura, mientras que por la parte superior del recipiente metálico se conecta una toma de N₂. Para proceder con el spinning, se introduce agua ultrapura a razón de 30 mL/min y a continuación se abre la toma de N₂ (presión= 0,95 bar), generándose las fibras de Cu, las cuales se recogen y se mantienen 24 h en un baño de coagulación para eliminar trazas del disolvente.



Figura 2.10. Sistema experimental para la realización del spinning. 1: recipiente metálico; 2: entrada de N₂; 3: spinneret; 4: entrada agua ultrapura; 5: fibra hueca obtenida; 6: baño de coagulación.

- (iv) Posteriormente, se secan las fibras obtenidas durante al menos 24 h al aire libre.
- (v) Seguidamente, las fibras se tratan térmicamente a 600 °C durante 3 h con objeto de eliminar restos del polímero (PEI) y sinterizar las partículas de Cu, esto es, aumentar la resistencia mecánica del material.

 (vi) Las fibras huecas calcinadas (CuO) son posteriormente reducidas por hidrogenación a 280 °C durante 1 h (4% H₂) en atmósfera de Ar, aplicando ratios de calentamiento y enfriamiento de 100 °C/h, obteniendo finalmente las fibras huecas porosas de Cu.

Finalmente, se funcionalizan fibras de Cu para obtener fibras huecas porosas bimetálicas de Cu-Au y Cu-Ni. La presencia de Au y Ni puede ayudar a mejorar la adsorción de especies intermedias como CO y reducir el sobrepotencial de la reacción de reducción de CO₂ (Kortlever et al., 2016; Torelli et al., 2016). Se llevan a cabo experimentos de electrodeposición empleando una celda no dividida de tres electrodos (cátodo: fibra de Cu; ánodo: alambre de Pt; referencia: Ag/AgCl saturado con NaCl). Como electrolito se utiliza una disolución basada en HAuCl₄· $3H_2O$ (0,1 g/L) + 0.5 M H₂SO₄ para la deposición de Au, mientras que una disolución 50 mM de Ni(NO₃)₂· $6H_2O$ se emplea en el caso de deposición de Ni. Se aplica un voltaje de -1.0 V vs. Ag/AgCl sobre cada fibra durante aproximadamente 10 min en atmósfera de Ar. El resultado final de las fibras huecas porosas bimetálicas se muestra en la figura 2.11.



Figura 2.11. Fibras huecas funcionalizadas. Izquierda: Cu-Au; derecha: Cu-Ni.

2.3. Caracterización de los materiales catalíticos utilizados

Se utilizan diferentes técnicas de caracterización (físicas, químicas y electroquímicas): microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) y voltametría cíclica (CV).

2.3.1. Caracterización físico-química

<u>SEM</u>

La caracterización física se realiza para las NPs bimetálicas de Cu/ZnO (sintetizadas en la Universidad de Alicante) y para las fibras huecas porosas basadas en Cu (sintetizadas durante la estancia internacional en la Universidad de Twente). Concretamente, la caracterización de las NPs de Cu/ZnO se lleva a cabo en la Universidad de Alicante empleando un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3000N que opera a 20 kV, mientras que las imágenes SEM de

las fibras huecas basadas en Cu se obtienen en la Universidad de Twente utilizando un ZEISS MERLIN HR-SEM con un voltaje de aceleración de 20 V - 30 kV.

<u>XRD</u>

El análisis de difracción de rayos X se realiza para las NPs de Cu/ZnO y para las fibras huecas porosas basadas en Cu, con el propósito de identificar las caras expuestas y la composición de los diferentes elementos presentes en ambos materiales, y comprobar que la síntesis se lleva a cabo de manera correcta. Los patrones de difracción de rayos X se obtienen mediante el uso del equipo Phillips PW1710 (Universidad de Alicante) empleando una fuente de radiación de tipo Cu-Ka con una resolución angular de 0.05° en el caso de las NPs de Cu/ZnO, mientras que en el caso de las fibras huecas se emplea un difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser (Universidad de Twente), equipado con una fuente de radiación de tipo Cu-Ka que opera a 30 kV y 10 mA, con una resolución angular de 0.05°.

<u>XPS</u>

Esta técnica se utiliza para determinar la composición y estado de oxidación del Cu en la superficie de las NPs de Cu/ZnO. Para ello, se emplea un espectrómetro fotoeléctrico de rayos X VG-Microtech Multilab (Universidad de Alicante) con una fuente de radiación de tipo Mg-Ka. Los espectros se obtienen a una energía constante de 50 eV, utilizando una presión de 5 x 10⁻¹⁰ mbar en la cámara del espectrómetro.

<u>EDX</u>

Con objeto de llevar a cabo un análisis elemental de la superficie de las diferentes fibras huecas basadas en Cu se lleva a cabo un análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (ZEISS MERLIN HR-SEM, Universidad de Twente), el cual está equipado con un cortador EDX que permite determinar la presencia de elementos concretos, por lo que es posible demostrar la existencia de los metales electrodepositados en las fibras huecas.

2.3.2. Caracterización electroquímica

Los materiales nanoparticulados (Cu y óxidos de Cu/ZnO) se caracterizan electroquímicamente empleando un vaso en el que se sumergen tres electrodos en una disolución 0,1 M de KHCO₃ saturada con CO₂. Una varilla de grafito y un electrodo encamisado de Ag/AgCl se utilizan como contra-electrodo y como electrodo de referencia, respectivamente. Se emplean como electrodos de trabajo porciones de los diferentes GDEs fabricados (ver apartado 2.1.1) con una carga de catalizador de 0,5 mg/cm². La j resultante en cada caso se normaliza con respecto al área geométrica de la porción de electrodo. El potencial se controla mediante un potenciostato MSTAT4 (Arbin Instruments). Todas los materiales analizados son ciclados cinco veces desde 0

V vs. Ag/AgCl hasta -2 V vs. Ag/AgCl. La figura 2.12 muestra el sistema experimental empleado para llevar a cabo las CVs correspondientes.



Figura 2.12. Sistema empleado para llevar a cabo las CVs de los GDEs evaluados.

Por otra parte, las fibras huecas también se caracterizan electroquímicamente empleando un sistema similar (mismo electrolito y electrodo de referencia), en el que se emplean la propia fibra como electrodo de trabajo y un alambre de platino como contra-electrodo. Los experimentos se conducen en un rango de E desde 1.5 V vs. Ag/AgCl hasta -1.5 V vs. Ag/AgCl con una rampa de voltaje de 20 mV/s, ciclando cada material cuatro veces, empleando para ello un potenciostato-galvanostato VersaSTAT 3. Estos experimentos se llevan a cabo durante la realización de la estancia internacional en la Universidad de Twente.

2.4. Resultados

En esta sección se resumen los principales resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, los cuales se recogen en las publicaciones que componen el núcleo de la presente Tesis Doctoral (páginas 93-135).

2.4.1. Estudio de la electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos empleando nanopartículas de Cu

2.4.1.1. Caracterización electroquímica

Los GDEs basados en NPs de Cu de diferente tamaño (Cu25, Cu4060 y Cu6080) se caracterizan electroquímicamente mediante la realización de voltametrías cíclicas. La figura 2.13 muestra las respuestas intensidad-voltaje obtenidas después de 5 ciclos para los 3 tipos de GDEs

evaluados, incluyendo la respuesta observada en el caso de utilizar únicamente papel de carbono como electrodo de trabajo. Además, se compara la respuesta de los GDEs basados en Cu25 en un electrolito saturado con CO₂ o N₂.



Figura 2.13. Voltamperogramas cíclicos para: a) GDEs de Cu y papel de carbono en un electrolito saturado con CO₂. Código de colores: papel de carbono (azul), Cu25 (rojo), Cu4060 (negro), Cu6080 (amarillo) y, (b) Cu25-GDE en CO₂ (línea roja continua) y Cu25-GDE en N₂ (línea roja discontinua) en disolución saturada de KHCO₃ 0,1 M.

La figura 2.13a muestra una tendencia similar para todos los electrodos basados en Cu evaluados, observando actividades más altas al reducir el tamaño de las NPs de Cu (desde 60-80 nm hasta 25 nm). La principal característica de los voltamperogramas cíclicos reside en la diferencia de potencial inicial asociado al proceso de reducción en función del material catalítico utilizado, lo cual se podría asociar inicialmente al efecto del tamaño de partícula en los mecanismos de la reacción (Reske et al., 2014), implicando esto diferentes rutas y productos intermedios. En este sentido, los GDEs basados en las NPs más grandes (Cu6080 y Cu4060) presentan un pico asociado a la reducción de CO₂ similar (-0,9 V vs. Ag/AgCl). Sin embargo, los Cu25-GDEs son capaces de alcanzar dicho pico de reducción a -0,8 V vs. Ag/AgCl. La mayor actividad catalítica de los Cu25-GDEs (línea roja continua) se puede relacionar con una mayor presencia de defectos, bordes y esquinas en la superficie del electrodo, lo que implicaría un aumento en la selectividad de la reacción hacia productos más reducidos (Baturina et al., 2014). La figura 2.13b demuestra la reducción de la molécula de CO₂, debido al valor más elevado de densidad de corriente a -2 V vs. Ag/AgCl en presencia de CO₂ en comparación con la curva obtenida en su ausencia.

2.4.1.2. Influencia de las condiciones de operación en celda

Se analiza el efecto del voltaje aplicado (E; desde -1,8 V vs. Ag/AgCl hasta -2,4 V vs. Ag/AgCl), la influencia de la carga de catalizador (L; desde 0,25 mg/cm² hasta 1,5 mg/cm²), el efecto del soporte carbonoso (papel de carbono Toray) y el efecto de humidificar la corriente de CO₂ de entrada en el sistema sobre la productividad y selectividad del proceso de reducción electroquímica de CO₂ en fase gas empleando un ecMR G-L basado en MEAs con NPs de Cu de 60-80 nm. Se selecciona inicialmente una L= 0,5 mg/cm² con el objeto de evitar la aglomeración de partículas, y se aplica un voltaje de -2 V vs. Ag/AgCl, condiciones a las que se esperan obtener unas mayores FEs hacia hidrocarburos (Baturina et al., 2014).

En primer lugar, la figura 2.14 muestra la evolución de la densidad de corriente (j) y la productividad (r) en la electrorreducción de CO_2 en fase gas hacia CH_4 en continuo.



Figura 2.14. Evolución de j y de r_{CH4} a -2 V vs. Ag/AgCI empleando Cu6080.

Como se aprecia en la figura, se obtiene un valor pseudoestable de j a los 15 min de operación (j media de 7,5 mA/cm² con una desviación del 24 %), aunque el valor de j oscila durante el tiempo experimental, lo cual puede asociarse al aporte de CO_2 gas y la formación de productos gaseosos en la superficie del electrodo de trabajo. Se observa la formación de CH₄ junto con CO e H₂. Otros autores reportaron además la formación de C₂H₄ empleando electrocatalizadores de Cu en ecMRs G-L (Dewulf and Bard, 1988; Cook et al., 1990; Komatsu et al., 1995; Aeshala et al., 2013). La ausencia en este sistema de C₂H₄ e hidrocarburos de cadena más larga puede estar asociado con el tamaño de las NPs de Cu utilizadas (Cu6080), lo cual es acorde a los resultados reportados en la literatura (Baturina et al., 2014), donde se alcanzaron mayores ratios C₂H₄/CH₄ al reducir el tamaño de las NPs de Cu más pequeñas (p.ej. < 3 nm) no es recomendable, tal y como se demuestra en la bibliografía (Reske et al., 2014), donde el uso de partículas de 2-15 nm suprimió la formación de hidrocarburos a un potencial de -1,25 V vs. Ag/AgCl.

La formación de H₂, aparte de competir con la reacción de reducción de CO₂ hacia CH₄, puede también afectar a la estabilidad del MEA debido al desprendimiento parcial de las partículas de Cu de la superficie del electrodo (Albo e Irabien, 2016). Los resultados, sin embargo, muestran una insignificante variación de r_{CH4} ($\approx 5 \mu mol/m^2s$) durante los 100 min de reacción, lo que implica una buena estabilidad de los MEAs utilizados. Se selecciona un tiempo experimental de 50 min para llevar a cabo el resto de experimentos.

Análisis del voltaje aplicado

La figura 2.15 muestra la FE y r hacia los productos gaseosos detectados (CH₄, CO e H₂) en función del voltaje aplicado (desde -1,8 V vs. Ag/AgCl hasta -2,4 V vs. Ag/AgCl). Las productividades de H₂ son considerablemente más elevadas que aquellas obtenidas para CH₄ y CO, por lo que no se incluyen en la figura en aras de la claridad. Es importante además tener en cuenta que el H₂ no es un producto que provenga de la electrorreducción de CO₂, si no que se genera a partir de la electrolisis del agua (anolito). Los valores de productividad y selectividad para la formación de CH₄ en función del voltaje aplicado se presentan en la tabla 2.2.



Figura 2.15. FE y r a diferentes E (L= 0,5 mg/cm²). Las líneas son solo guías visuales.

Tabla 2.2. Producción y selectividad hacia CH₄ a diferentes potenciales (L= 0,5 mg/cm²).

E (V vs. Ag/AgCI)	j (mA/cm²)	r _{cH4} (µmol/m²s)	S _{CH4} /H ₂	Sch4/co
-1,8	0,7	$1,10 \pm 0,06$	0,013	0,274
-2	7,5	$4,40 \pm 1,4$	0,027	0,351
-2,2	4,0	$1,53 \pm 0,26$	0,026	0,254
-2,4	2,5	$1,79 \pm 0,38$	0,013	0,252

La FE más elevada para CH₄ se obtiene a -1,8 V vs. Ag/AgCl (12,1 %), mientras que unas FEs= 3-5 % se alcanzan para el resto de potenciales estudiados. Las FEs hacia CO siguen una tendencia similar, mientras que el balance de productos se cierra con H₂ en todos los casos.

La productividad de CH₄ más alta se obtiene a -2 V vs. Ag/AgCl (j= 7,5 mA/cm²) con un valor de aproximadamente 5 µmol/m²s, aunque las productividades de H₂ y CO son notablemente superiores (161 y 12,5 µmol/m²s, respectivamente) en estas condiciones. De hecho, se observa una mayor productividad de H₂ comparada con las obtenidas para CH₄ y CO en el resto de potenciales evaluados (84, 58 y 136 μ mol/m²s a -1,8, -2,2 y -2,4 V vs. Ag/AgCI, respectivamente). En relación con la selectividad, se observan valores más elevados de S_{CH4/H2} en el rango de voltaje aplicado de -2 V a -2,2 V vs. Ag/AgCI (S = 0,027 y 0,026, respectivamente), los cuales son del orden de 2 veces mayores que los obtenidos a -1,8 V y -2,4 V vs. Ag/AgCI (S=0,013). Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura (Baturina et al., 2014), donde la máxima productividad de CH₄ se obtuvo en un rango de potencial de -2 V a -2,2 V vs. Ag/AgCI empleando electrodos basados en Cu. En otro de los estudios presentes en la literatura, se utilizó un electrolito de polímero sólido (SPE) basado en una membrana de Nafion® como electrodo de trabajo a un potencial de -1,95 V vs. Ag/AgCI (Dewulf y Bard, 1988), lo que condujo a la formación de CH₄ y C₂H₄ a partir de CO₂ en fase gas, lo que puede explicar parcialmente las diferencias observadas en la distribución de productos.

El valor óptimo de S_{CH4/CO} (0,351) se obtiene a -2 V vs. Ag/AgCl mientras que una selectividad en el rango 0,25-0,27 se alcanza con el resto de potenciales evaluados. Los resultados de FE se encuentran en el mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura empleando ecMRs G-L para la reducción de CO₂ hacia CH₄ utilizando catalizadores de Cu. Por ejemplo, se ha reportado una FE hacia CH₄ menor del 10 % en una configuración MEA (ambos electrodos se acoplaron a la membrana) (Aeshala et al., 2012; Aeshala et al., 2014). Por otro lado, una FE hacia el mismo producto (9,1 %) se obtuvo empleando un GDE [Cook et al., 1990]. Sin embargo, también se ha reportado una FE menor del 0,2 % debido al efecto de la reacción de evolución de H₂ (FE hacia H₂ > 90 %) (Komatsu et al., 1995). Hasta donde sabemos, la FE hacia CH₄ más elevada empleando un ecMR G-L (FE= 30 %) ha sido obtenida a -2,5 V mediante la utilización de un MEA basado en partículas de Cu₂O, observándose, a su vez, una FE hacia C₂H₄= 5 % (Aeshala et al., 2013).

Los trabajos previos en el área no han reportado generalmente valores de productividad de CH₄ a excepción de un trabajo desarrollado por investigadores de la Universidad de Castilla-La Mancha (Gutiérrez-Guerra et al., 2016), en el cual se obtuvo una producción de 0,007 μ mol/m²s a -1,8 V en un reactor de tipo G-L. Este valor se encuentra por debajo del valor de productividad obtenido en nuestro sistema a -2 V vs. Ag/AgCl (r_{CH4} = 4,4 μ mol/m²s), lo que demuestra la relevancia del trabajo desarrollado en la presente Tesis Doctoral.

También es importante reseñar la disminución observada en j a potenciales más negativos de -2 V, lo cual puede asociarse a la formación de intermedios de reacción que afectan negativamente al electrodo de trabajo, pudiendo llevar a su desactivación con el tiempo (Aeshala et al., 2014).

Efecto de la carga de catalizador

La carga de catalizador utilizada en el electrodo de trabajo puede tener una influencia significativa en el comportamiento del sistema (Albo et al., 2015; Del Castillo et al., 2015). La figura 2.16 muestra la FE y r para la formación de CH₄ a diferentes L (0,25, 0,5, 1,0 y 1,5 mg/cm²). CO e H₂ también se incluyen en dicha figura para analizar la selectividad de la reacción en cada caso. De la misma forma que en el caso anterior, la productividad de H₂ no se incluye en la figura. La tabla 2.3 muestra además los valores de productividad y selectividad para CH₄ en función de L a un voltaje de -2 V vs. Ag/AgCl, donde se observa la mayor productividad para CH₄ (ver tabla 2.2).



Figura 2.16. FE y r a diferentes L (E= -2 V vs. Ag/AgCl). Las líneas son solo guías visuales.

L (mg/cm ²)	j (mA/cm²)	r _{сн4} (µmol/m²s)	SCH4/H2	Sch4/co
0,25	4,0	$2,48 \pm 0,23$	0,011	0,263
0,5	7,5	$4,40~\pm~1,4$	0,027	0,351
1	2,3	$2,95 \pm 0,03$	0,029	0,296
1,5	3,5	$1,79 \pm 0,17$	0,017	0,134

Tabla 2.3. Producción y selectividad hacia CH₄ a diferentes L (E = -2 V vs. Ag/AgCI).

La productividad más alta para CH₄ se alcanza con una L= 0,5 mg/cm² (4,40 μ mol/m²s). De acuerdo a la figura 2.16, un aumento de L de 0,5 a 1 mg/cm² resulta en un incremento de la FE hacia CH₄, alcanzando un valor máximo de 10,1 %. Dentro de este rango de L, los valores de S_{CH4/H2} y S_{CH4/C0} que se obtienen son mayores que aquellos alcanzados a 0,25 y 1,5 mg/cm². La producción de H₂ se ve favorecida a menores L, concretamente a 0,25 y 0,5 mg/cm² (*r*_{H2} = 225 y 161 μ mol/m²s, respectivamente). La baja actividad observada a elevados valores de L (1,5

mg/cm²) puede deberse a la aglomeración de partículas, lo cual se traduce en una peor accesibilidad de los reactivos a las superficies catalíticas activas (Albo et al., 2015; Del Castillo et al., 2015; Chang et al., 2009; Andrews et al., 2013). La literatura muestra la aglomeración de partículas a cargas elevadas (1,8 mg/cm²) (Albo et al., 2015). En este caso, el valor de r normalizado por la carga pasada y la masa de catalizador se redujeron a la mitad en comparación con dicha r obtenida a 1 mg/cm², permaneciendo la FE aproximadamente constante. Un enfoque similar se puede emplear para explicar las bajas productividades y selectividades observadas a 0,25 mg/cm² en el presente estudio. En este caso, la superficie activa puede que no sea suficiente para llevar a cabo el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia CH₄.

Por lo tanto, los resultados obtenidos a 1 mg/cm² son claramente superiores a los alcanzados a 0,5 mg/cm² en términos de FE hacia CH₄. No puede decirse lo mismo para la productividad, ya que el electrodo de 0,5 mg/cm² permite obtener el valor más elevado (4,40 µmol/m²s). En consecuencia, un rango de L de 0,5-1 mg/cm² es preferible para llevar a cabo el proceso. También es importante destacar que las FEs hacia CH₄ obtenidas en este estudio a 0,5 mg/cm² y -1,8 V vs. Ag/AgCl (12,1 %) y, a 1 mg/cm² y -2 V vs. Ag/AgCl (10,1 %) se encuentran entre los valores más altos reportados en bibliografía para el uso de ecMRs G-L basados en electrodos de Cu en combinación con una membrana de tipo CEM.

Influencia del soporte carbonoso

Con objeto de reducir los costes de proceso, se analiza la posibilidad de eliminar el soporte carbonoso del electrodo de trabajo. En este caso, el material catalítico Cu6080 es directamente depositado sobre una membrana de Nafion® 117. La tabla 2.4 muestra los valores de productividad y selectividad para la formación de CH₄ a j= 7,5 mA/cm² en presencia o ausencia del soporte carbonoso.

(j= 7,5 mA/cm²).

Tabla 2.4. Producción y selectividad hacia CH₄ en ausencia o presencia del soporte carbonoso

Soporte carbonoso	r _{cH4} (µmol/m²s)	ScH4/H2	Sch4/co
Sí	$4,40 \pm 1,4$	0,027	0,351
No	$1,33 \pm 0,37$	0,003	0,111

Como cabía esperar, la producción de CH₄ se ve afectada negativamente al depositar las NPs de Cu directamente sobre la membrana, lo cual se asocia a una reducción de la conductividad del electrodo. Como resultado, la producción de CH₄ es de hasta tres veces superior cuando se incluye el soporte carbonoso en el electrodo de trabajo (4,40 µmol/m²s en comparación con 1,33 µmol/m²s). Además, se requiere un voltaje de -2 V vs. Ag/AgCl en el caso de incluir el soporte

carbonoso, mientras que un voltaje entre -5 y -7 V vs. Ag/AgCl es necesario para alcanzar una $j = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ cuando las NPs se depositan directamente sobre la membrana, lo que implica requerimientos energéticos más elevados. La mayor actividad electrocatalítica del electrodo con soporte carbonoso puede relacionarse también con una mayor porosidad y superficie, implicando esto una mejor dispersión de las NPs de Cu (Albo e Irabien, 2016; Gutiérrez-Guerra et al., 2016) con efecto en la adsorción de CO₂ y su activación para llevar a cabo el proceso de reducción. Además, las selectividades se vieron reducidas en ausencia de soporte carbonoso (S_{CH4/H2} = 0,003 vs. 0,027 cuando se incluye en el electrodo de trabajo). Los resultados indican que es necesario el desarrollo de materiales de membrana con alta conductividad que faciliten la producción de CH₄ en ausencia de soporte carbonoso.

Efecto de humidificar la corriente de CO2

En un intento de aumentar la productividad de CH₄ mediante un incremento de la cantidad de protones disponibles en el cátodo, se llevan a cabo experimentos adicionales empleando una corriente de CO₂ humidificado (asumiendo saturación de CO₂). La tabla 2.5 muestra los resultados obtenidos en condiciones galvanostáticas (j = 7,5 mA/cm²).

CO ₂ humidificado	E (V vs. Ag/AgCI)	r _{cн₄} (µmol/m²s)	S _{CH4/H2}	S _{CH4/CO}
Sí	-2	4,23 ± 1,52	0,023	0,294
No	-2	$4,40 \pm 1,4$	0,027	0,351

Tabla 2.5. Producción y selectividad hacia CH₄ con/sin humidificación de la corriente de CO₂ (j= 7,5 mA/cm²).

En contra de lo esperado, la productividad y selectividad hacia CH₄ no mejora cuando se utiliza una corriente de CO₂ humidificada. Además se observó que fue requerido un voltaje similar en ambos casos para alcanzar una j = 7,5 mA/cm². Esto condujo a un comportamiento similar del sistema en términos de productividad y FE, mostrando la alta capacidad de las membranas de Nafion® para el transporte de protones desde al ánodo hacia el cátodo (Komatsu et al., 1995). La S_{CH4/H2} también se mantiene en un valor similar, lo que puede demostrar el buen transporte de protones de la membrana hacía el compartimento catódico.

Finalmente, la tabla 2.6 muestra una comparación entre los resultados obtenidos en el presente estudio y trabajos previos que abarcan la electrorreducción de CO₂ hacia CH₄ en ecMRs G-L mediante el empleo de catalizadores basados en Cu (Dewulf y Bard, 1988; Cook et al., 1990; Komatsu et al., 1995; Aeshala et al., 2012; Aeshala et al., 2013; Aeshala et al., 2014; Gutiérrez-Guerra et al., 2016), aunque otras variables como las condiciones de operación y la estructura del electrodo podrían afectar los resultados (Albo et al., 2015).

Tabla 2.6. FE y r para la producción de CH4 a partir de la reducción de CO2 empleando
diferentes materiales basados en Cu en ecMrs G-L (aelectrodo de referencia:
Ag/AgCl; ^b electrolito de polímero sólido; ^c electrodo de referencia desconocido; ^d µmol/s).

Referencia	E (V)	FE (%) CH4	r _{CH4} (µmol/m²s)	Material catalítico
Este trabajo (0.5 mg/cm²)	-2 ^a	4,5	4,40	Cu NP (MEA)
Este trabajo (0.5 mg/cm ²)	-1,8ª	12,1	1,10	Cu NP (MEA)
Este trabajo (1 mg/cm²)	-2 ^a	10,1	2,95	Cu NP (MEA)
Dewulf y Bard, 1988	-1,95ª	9	-	Cu-SPE ^b
Cook et al., 1990	-3,01 ^a	9.1	-	Malla de Cu (GDE)
Komatsu et al., 1995	-1,45 ^a	< 0,1	-	Cu-SPE ^b
Aeshala et al., 2012	-	4,5	-	Cu/C
Aeshala et al., 2013	-2,5 ^c	30	-	Cu ₂ O/C
Aeshala et al., 2014	-2,5 ^c	10	0,005 ^d	Cu ₂ O/C
Gutiérrez-Guerra et al., 2016	-1,8 ^c	-	0,007	Polvo de Cu/C (MEA)

Los resultados obtenidos en el presente estudio mejoran la productividad de CH₄ reportado con Cu soportado en carbón en una configuración MEA (0,007 µmol/m²s) (Gutiérrez-Guerra et al., 2016). Además, las FEs hacia CH₄ obtenidas se encuentran en el mismo orden de magnitud que aquellas obtenidas empleando ecMRs G-L basados en membranas CEM y electrodos de Cu (5-12 %). Sin embargo, estos valores están por debajo de la FE obtenida con electrodos basados en Cu₂O (30 %) y L= 2 mg/cm² empleando una configuración MEA basada en una membrana AEM, humidificando la corriente de CO₂ y aplicando un potencial de -2,5 V (Aeshala et al., 2013). En cualquier caso, los resultados demuestran la necesidad de mayores esfuerzos para lograr implementar la tecnología de reducción electroquímica de CO₂ hacia CH₄ empleando ecMRs G-L.

2.4.1.3. Control de la selectividad del proceso mediante la variación del tamaño de partícula

En esta sección se evalúa la influencia del tamaño de partícula (de 25 nm a 80 nm) en la productividad, selectividad y FE de la electrorreducción en continuo de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos empleando NPs de Cu. Es importante mencionar que este es el primer intento en

la literatura de analizar la influencia del tamaño del catalizador en la electrorreducción de CO_2 en fase gas, aunque este efecto sí se ha reportado previamente en sistemas L-L en un rango de tamaño de NPs de Cu de 2 a 15 nm (Reske et al., 2014). Este estudio, además, muestra el comportamiento del sistema en un rango de NP más elevado (25-80 nm). Se analiza en este apartado el efecto de la j aplicada al sistema y la posibilidad de incorporar una capa microporosa de difusión (MPL) en el electrodo de trabajo. La totalidad de experimentos incluidos en este apartado se realizan empleando una L= 0,5 mg/cm², donde es posible obtener la máxima productividad para hidrocarburos (sección anterior). Tal y como se ha descrito anteriormente, las NPs de Cu en el rango comentado se han caracterizado electroquímicamente mediante voltametrías cíclicas, observando una mayor actividad catalítica al reducir el tamaño de partícula.

Primero, se evalúa la estabilidad de los diferentes electrocatalizadores empleados con el tiempo. La figura 2.17 representa la evolución del potencial generado y la productividad obtenida para C_2H_4 y CH_4 , cuando se utilizan GDEs basados en el material catalítico Cu25 a j= 15 mA/cm². Aparte de la formación de C_2H_4 y CH_4 , también se detectan CO e H_2 .



Figura 2.17. Evolución del voltaje generado en el proceso y de la productividad de C_2H_4 (círculos) y CH₄ (triángulos) a j = 15 mA/cm² empleando el material Cu25.

En concordancia con los resultados obtenidos con las NPs Cu6080, se alcanzan condiciones de estado estacionario a los 15 min de operación, donde se observa que el valor de E generado permanece constante (valor medio aproximado de -2,1 V vs. Ag/AgCl con una desviación estándar del 5 %), aunque el hecho de que el CO₂ se suministre directamente en fase gas provoca fluctuaciones en la respuesta debido a la presencia de burbujas. La evolución de E presenta un comportamiento pseudoestable similar para el resto de materiales evaluados (Cu4060 y Cu6080) después de 15 min de operación. La evolución de las productividades para C₂H₄ y CH₄ con el tiempo es similar, demostrando el comportamiento estable de los Cu25-GDEs para la producción de test de estabilidad a tiempos largos para evaluar la viabilidad técnica del proceso de reducción de CO₂ en fase gas.
~ ND

Efecto del tamaño de partícula

La tabla 2.7 y la figura 2.18 muestran los principales resultados obtenidos en la electrorreducción de CO₂ en fase gas en función del tamaño de partícula. Se observa una productividad significativa para C₂H₄ a menores tamaños de partícula, junto con CH₄, CO e H₂, que se detectan en todo el rango analizado. Además, se detecta CH₃OH (r< 0,5 µmol/m²s) y C₂H₅OH (r< 2,4 µmol/m²s) en la fase líquida, con FEs menores del 0,5 % y 2,7 %, respectivamente. La presencia de C₂H₄ al reducir el tamaño de partícula puede estar asociada a una orientación específica, bordes y/o defectos en el material electrocatalítico en comparación con las partículas más grandes (Baturina et al., 2014; Kas et al., 2015). Los bordes del material pueden representar sitios clave que facilitan la adsorción y estabilización de los productos intermedios de la reacción para la formación de enlaces C-C (Loiudice et al., 2016). Por el contrario, la baja presencia de CH₄, al menos en términos de FE. En consecuencia, es crucial identificar los parámetros clave que son capaces de controlar la selectividad de la electroreducción de CO₂ hacia productos de cadena más larga.

Tabla 2.7. r, 5 y FE en funcion del tamano de particula empleando GDEs basados en C	l NPS a
j= 7,5 mA/cm ² .	

. . .

Cu NP	E		r (µmo	ol/m²s)		S		FE (%)			
(nm)	(V vs. Ag/AgCI)	H_2	CO	CH_4	C_2H_4	Sc ₂ H ₄ /CH ₄	SC2H4/H2	H_2	CO	CH_4	C_2H_4
25	-1,7	366,6 ± 20	4,5 ± 1,3	37,6 ± 5,2	1148 ± 136	30,5	3,1	4,9	<0,1	2,0	92,8
40-60	-2,5	218,8 ± 7,0	16,7 ± 0,3	4,23 ± 0,5	216,7 ± 75	51,2	0,99	14,0	1,1	1,1	83,4
60-80	-2,2	184,7 ± 31	17,6 ± 1,8	4,1 ± 0,5	-	-	-	47,5	4,5	4,2	-



Figura 2.18. FE y r_{C2H4} en función del tamaño de partícula a j= 7,5 mA/cm². Código de colores para las FEs (columnas): de relleno más claro a más oscuro (C₂H₄, H₂ y CH₄, respectivamente), y relleno con puntos (CO).

Las productividades más elevadas para C₂H₄ se alcanzan empleando las NPs más pequeñas (Cu25), con las cuales se obtiene una r= 1148 μ mol/m²s (FE= 92,8 %). Además, se alcanza la productividad máxima para CH₄ (37,6 µmol/m²s, con una FE= 2 %) a este mismo tamaño de partícula. Este cambio observado en la selectividad de la reacción en comparación con el uso de partículas más grandes (Cu6080) también conduce a una reducción de la FE hacia H₂ y CO. Por otra parte, S_{C2H4/H2} mejora al reducir el tamaño de partícula (S_{C2H4/H2}= 3,1 empleando el material Cu25) debido probablemente a la mayor presencia de defectos en comparación con las NPs más grandes (S_{C2H4/H2} = 0,99), mientras que la S_{C2H4/CH4} más elevada se obtiene en los experimentos realizados con el material Cu4060 (Sc2H4/CH4 = 51,2), en los que se observa una reducción considerable de la producción de CH₄ en comparación con los resultados obtenidos con las NPs Cu25 (S_{C2H4/CH4} = 30,5). Así, el material más activo para la reducción de CO₂ es Cu25, en concordancia con la respuesta obtenida a partir de las voltametrías cíclicas (figura 2.13). Por otro lado, la literatura muestra que la formación de hidrocarburos a partir de CO₂ puede suprimirse cuando se utilizan NPs pequeñas (2-15 nm) como material catalítico debido a la reducción de la superficie activa del material (Reske et al., 2014), donde se observó que la producción de H₂ y CO se ve favorecida con respecto a la formación de hidrocarburos. Estos autores sugieren además que debería evitarse el uso de NPs menores de 3 nm para la formación de hidrocarburos.

También es importante reseñar que se requieren potenciales similares para alcanzar una j = 7,5 mA/cm² al utilizar las NPs más grandes (-2,2 V vs. Ag/AgCl y -2,5 V vs. Ag/AgCl con Cu6080 y Cu4060, respectivamente). Sin embargo, se aprecia una disminución considerable del voltaje requerido con el material Cu25 (-1,7 V vs. Ag/AgCl), lo que implica menores consumos energéticos para llevar a cabo la reducción electroquímica de CO₂. Estos resultados se explican por la alteración de las barreras energéticas para producir los distintos intermedios de la reacción,

lo cual puede influir en la distribución de productos obtenidos (p.ej. se obtienen especies más reducidas con mayor productividad).

Influencia de la densidad de corriente

Resultados previos del grupo de investigación en el que se ha desarrollado el presente trabajo demuestran la posibilidad de modular el rendimiento de la reacción mediante la variación de la densidad de corriente aplicada al sistema (Del Castillo et al., 2017; Albo et al., 2017). Por tanto, en un intento por mejorar la electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos, se estudia el comportamiento del sistema a diferentes densidades de corriente (7,5 mA/cm², 15 mA/cm² y 30 mA/cm²). La tabla 2.8 y la figura 2.19 resumen la productividad, selectividad y eficiencias obtenidas empleando GDEs basados en Cu25 en función de la j aplicada.

Tabla 2.8. r, S y FE en función de la densidad de corriente aplicada empleando GDEs basadosen Cu25.

j	E		r (µmol/m²s)			S		FE (%)			
(mA/cm ²)	(V vs. Ag/AgCI)	H ₂	CO	CH_4	C_2H_4	S _{C2H4} /CH4	S _{C2H4/H2}	H_2	CO	CH_4	C_2H_4
7,5	-1,7	366,6 ± 20	4,5 ± 1,3	37,6 ± 5,2	1148 ± 136	30,5	3,1	4,9	<0,1	2,0	92,8
15	-2,1	682,4 ± 22	9,5 ± 7,3	4,8 ± 4,4	1242 ± 88	259	1,8	8,4	<0,15	0,2	91,2
30	-3,4	1034 ± 11	9,9 ± 8,0	5,5 ± 3,4	1165 ± 54	212	1,1	12,8	<0,15	0,3	86,8



Figura 2.19. FE y r_{C2H4} en función de j empleando Cu25-GDEs. Código de colores para las FEs (columnas): de relleno más claro a más oscuro (C₂H₄, H₂ y CH₄, respectivamente).

Como se puede observar, la distribución de productos, productividades y eficiencias dependen de la corriente aplicada al sistema. Así, la productividad de H₂ se incrementa con j, implicando una reducción en la FE hacia C₂H₄ (disminuyendo de un 92,8 % a un 86,8 %) y CH₄ (pasando de un 2 % a un 0,3 %), disminuyendo también, a su vez, la S_{C2H4/H2}. Este efecto puede deberse a que el consumo de la corriente adicional se utiliza para la producción de H₂ (con dos electrones intercambiados) a través de la reacción de evolución de H₂ en lugar de conducir a la producción de hidrocarburos a partir de la electrorreducción de CO₂. De manera similar, la productividad para CH₄ también se ve influenciada negativamente al aumentar j, con unas productividades de **37,6** µmol/m²s y 5,5 µmol/m²s para j= 7,5 mA/cm² y j= 30 mA/cm², respectivamente. Además, S_{C2H4/CH4} aumenta de un valor de 30,5 a 212 cuando se incrementa j de 7,5 mA/cm² a 30 mA/cm², respectivamente. Por otra parte, la productividad y eficiencia hacia CO se ven ligeramente mejoradas a elevadas j debido a la simplicidad de la reacción de reducción de CO₂ hacia CO (dos electrones intercambiados).

En resumen, la utilización de una j= 7,5 mA/cm² resulta en una electrorreducción de CO₂ en fase gas mejorada en términos de productividad para C₂H₄ (r= 1148 μ mol/m²s), FE hacia C₂H₄ (92,8 %) y S_{C2H4/H2} (3,1) con menores requerimientos energéticos (-1,7 V vs. Ag/AgCl). Estos resultados en su conjunto deben tenerse en cuenta para el diseño de futuras aplicaciones de la reducción electroquímica de CO₂ en fase gas.

Evaluación de la presencia de una capa microporosa en el electrodo de trabajo

Como se ha mencionado a lo largo del presente trabajo, las limitaciones al transporte de materia generalmente afectan a la productividad, selectividad y eficiencia de la reacción en los procesos de electrorreducción de CO_2 . Por tanto, la utilización de una capa microporosa situada entre la capa catalítica y el soporte (papel de carbono) puede ser de ayuda para paliar dichas limitaciones, favoreciendo el transporte de especies (CO_2 e intermedios de reacción) en la celda electroquímica. La tabla 2.9 muestra los diferentes resultados en presencia y ausencia de la MPL empleando un electrodo de trabajo basado en el material electrocatalítico Cu25 y aplicando la densidad de corriente óptima (j= 7,5 mA/cm²) en términos de productividad y FE hacia hidrocarburos.

	E	E r (μmol/m²s)				S	FE (%)				
MPL	(V vs. Ag/AgCI)	H_2	CO	CH_4	C_2H_4	S _{C2H4} /CH4	Sc2H4/H2	H_2	CO	CH_4	C_2H_4
No	-1,7	366,6 ± 20	4,5 ± 1,3	37,6 ± 5,2	1148 ± 136	30,5	3,1	4,9	<0,1	2,0	92,8
Sí	-1,0	364,7 ± 22	5,6 ± 0,6	1,3 ± 0,4	816 ± 428	628	2,2	6,9	<0,15	<0,1	92,8

Tabla 2.9. r, S y FE utilizando Cu25 y Cu25-MPL GDEs a j= 7,5 mA/cm².

Las productividades de C₂H₄ obtenidas son similares en presencia y ausencia de la MPL considerando la desviación experimental estándar observada. Esto mismo se puede decir para la

FE hacia C_2H_4 . De la misma manera, la producción de H_2 y CO no se ve afectada por la presencia de la capa microporosa adicional. En cambio, se observa una disminución considerable de la productividad de CH₄ (implicando un gran aumento en $S_{C2H4/CH4}$) y de la FE hacia CH₄ cuando se introdujo la MPL en el electrodo de trabajo. Los resultados muestran que la presencia de esta capa adicional favorece la transformación de CO₂ hacia productos más reducidos ($S_{C2H4/CH4} = 628$ vs. $S_{C2H4/CH4} = 30,5$ en su ausencia), mientras que no se aprecia un efecto significativo en la relación de productividades entre C₂H₄ e H₂. Estos resultados pueden estar asociados a una mejora en el transporte de CO₂ a través del electrodo de trabajo.

Otra ventaja importante de la MPL reside en el consumo energético, ya que se alcanzan unos voltajes de -1 V vs Ag/AgCl y -1,7 V vs. Ag/AgCl en presencia y ausencia de la capa microporosa, respectivamente. Este efecto se puede justificar por el aumento de la conductividad del electrodo de trabajo, factor clave en un sistema eficiente para la valorización de CO₂.

2.4.2. Estudio de materiales bimetálicos basados en Cu para la reducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos

2.4.2.1. Nanopartículas bimetálicas de óxidos Cu/ZnO

Caracterización físico-química

La figura 2.20 muestra la imagen SEM de las NPs, en la que se puede observar el tamaño de las partículas sintetizadas en la Universidad de Alicante.



Figura 2.20. Imagen SEM de las NPs bimetálicas de óxidos de Cu/ZnO.

Con respecto a la caracterización química, se emplea en primer lugar un difractómetro de rayos X para llevar a cabo diferentes test de XRD con el objeto de determinar la composición de las NPs sintetizadas. Se realiza la caracterización del ZnO por separado (figura 2.21), observando la señal de este compuesto en la escala 20.



Figura 2.21. Patrón XRD obtenido para el material ZnO.





Figura 2.22. Patrón XRD obtenido para las NPs sintetizadas de óxidos de Cu/ZnO.

Si se comparan las respuestas, se observa la presencia de la totalidad de las señales obtenidas para el caso del material ZnO, así como picos adicionales correspondientes a diferentes estados de oxidación del Cu. Más concretamente, se detecta la presencia de Cu₂O y CuO, por lo que se determina que las NPs basadas en óxidos de Cu/ZnO se han sintetizado de manera correcta.

Seguidamente, se aplica la técnica de caracterización XPS con objeto de analizar la composición atómica y estado de oxidación de los diferentes elementos presentes en la superficie del material sintetizado. La figura 2.23 muestra el espectro obtenido al aplicar dicha técnica.



Figura 2.23. Espectro XPS obtenido para las NPs sintetizadas de óxidos de Cu/ZnO.

Los resultados muestran las señales asociadas a los diferentes elementos presentes en la superficie del material en función de la energía de enlace, indicando el orbital ("s" o "p") donde están localizados los electrones en cada caso. Concretamente, se detecta la presencia de los elementos Zn y O, relativos a la utilización de ZnO para dispersar las NPs. Además, se observa la señal relativa al Cu, lo cual demuestra la presencia de óxidos de Cu en la superficie del material (señal de oxígeno). Es importante destacar que la alta señal observada a aproximadamente 285 eV se corresponde con el C presente en el aire, ya que toda muestra al aire implica la señal de este elemento.

Caracterización electroquímica

De la misma forma que con las NPs comerciales de Cu, se llevan a cabo las voltametrías cíclicas de los GDEs basados en las NPs de óxidos de Cu/ZnO. La figura 2.24 representa las curvas de intensidad-voltaje obtenidas para dichos electrodos (L= 0,5 mg/cm²) después de 5 ciclos voltamperométricos en presencia y ausencia de CO₂.



Figura 2.24. Voltamperogramas cíclicos con GDEs de óxidos de Cu/ZnO en un electrolito 0,1 M de KHCO₃ saturado con CO₂ (línea negra continua) y N_2 (línea verde discontinua).

Como se observa en la figura, se alcanza una mayor actividad catalítica al saturar el electrolito con CO_2 (aproximadamente -20 mA/cm²) en comparación con la respuesta obtenida en ausencia de CO_2 (saturación del electrolito con N_2 , j aproximada= -16 mA/cm²), demostrando así la reducción de la molécula de CO_2 . Se realiza además un test de estabilidad para evaluar la respuesta voltamperométrica de este material cuando se somete a un mayor número de ciclos. La figura 2.25 muestra las voltametrías cíclicas obtenidas después de 5 y 40 ciclos para el mismo electrodo, empleando un electrolito saturado con CO_2 .



Figura 2.25. Voltamperogramas cíclicos con GDEs de óxidos de Cu/ZnO en un electrolito 0,1 M de KHCO₃ saturado con CO₂ después de 5 ciclos (línea negra) y 40 ciclos (línea roja).

No hay diferencias significativas entre las respuestas obtenidas a la hora de aplicar un mayor número de ciclos sobre el material, lo que demuestra la estabilidad electroquímica de las NPs de óxidos de Cu/ZnO. Es necesario, sin embargo, llevar a cabo experimentos de estabilidad a tiempos de reacción altos en celda para evaluar la viabilidad técnica del material en el proceso.

Reducción electroquímica de CO2 en fase gas

Se analizan los electrocatalizadores sintetizados en celda en términos de r, S y FE. Con objeto de analizar estos parámetros en función de la composición del material electrocatalítico y debido al mayor tamaño de las NPs sintetizadas de óxidos de Cu/ZnO, la tabla 2.10 muestra los resultados alcanzados con estas NPs y su comparación con las NPs de Cu más grandes (40-60 nm y 60-80 nm) a j= 7,5 mA/cm².

Material	Е		r (µmo	ol/m²s)		S		FE (%)			
catalítico	(V vs. Ag/AgCl)	H ₂	CO	CH ₄	C_2H_4	S _{C2H4/CH4}	S _{C2H4/H2}	H ₂	CO	CH ₄	C_2H_4
Cu/ZnO	-2,4	239,7 ± 6,4	14,3 ± 2,3	3,5 ± 0,0	487,9 ± 37	139	2,0	7,5	0,4	0,4	91,1
Cu6080	-2,2	184,7 ± 31	17,6 ± 1,8	4,1 ± 0,5	-	-	-	47,5	4,5	4,2	-
Cu4060	-2,5	218,8 ± 7,0	16,7 ± 0,3	4,23 ± 0,5	216,7 ± 75	51,2	0,99	14,0	1,1	1,1	83,4

Tabla 2.10. r, S	y FE en función de	l material catalítico	utilizado a j=	= 7,5 mA	/cm ² .
------------------	--------------------	-----------------------	----------------	----------	--------------------

Mediante el uso de NPs de óxidos de Cu/ZnO se consigue mejorar en más del doble el valor de productividad de C₂H₄ (r= 487,9 µmol/m²s) en comparación con el material Cu4060 (r= 216,7 μ mol/m²s), observándose a su vez, un aumento considerable en la FE hacia C₂H₄ cuando se emplean las NPs bimetálicas (91,1 % con respecto a una FE= 83,4 % obtenida utilizando Cu4060). Siguiendo esta misma tendencia, la S_{C2H4/CH4} y la S_{C2H4/H2} con las NPs bimetálicas son de 139 y 2, respectivamente, en comparación con los valores 51,2 y 0,99 obtenidos con el material Cu4060), lo que sugiere que la utilización de ZnO en combinación con Cu mejora la adsorción de especies intermedias (Albo et al., 2015), conduciendo la electrorreducción de CO₂ hacia productos más reducidos (p.ej. CH₄). Con respecto al CH₄, se obtienen productividades similares en todos los casos. Sin embargo, la FE hacia CH4 disminuye con las NPs de óxidos de Cu/ZnO (0,4 %) en comparación con los valores obtenidos empleando Cu6080 y Cu4060 (4,2 % y 1,1 %, respectivamente), lo cual se asocia a la mayor producción de C_2H_4 al emplear las NPs bimetálicas. Lo mismo puede decirse con la productividad (no se observan cambios significativos) y FE hacia CO (menor en el caso de las partículas bimetálicas). Finalmente, la evolución de H₂ se ve reducida en el caso de utilizar estas NPs bimetálicas, al menos en términos de FE (7,5 % vs. 47,5 % y 14 % obtenidas con Cu6080 y Cu4060, respectivamente). Los productos detectados en fase líquida para el caso de las NPs bimetálicas son CH₃OH, C₂H₅OH (ambos con una r= 2 µmol/m²s) y C₃H₆O $(r = 0.2 \mu mol/m^2s)$, aunque la FE total de estos tres compuestos no supera el 0.6 % del total. Finalmente, es importante destacar que la utilización de las NPs bimetálicas de óxidos de Cu/ZnO no implica un gasto energético mayor (voltaje necesario para alcanzar una j de 7,5 mA/cm²) que el que presentan las NPs comerciales de Cu de 60-80 nm y 40-60 nm.

En resumen, se demuestra que la utilización de NPs bimetálicas basadas en óxidos de Cu y ZnO permite mejorar los valores obtenidos empleando NPs de Cu en términos de productividad de C₂H₄ y FE hacia este producto, reduciendo el efecto de la reacción de evolución de H₂ (en términos de FE).

2.4.2.2. Fibras huecas porosas bimetálicas

En esta sección se incluyen los principales resultados relativos a la preparación y caracterización de fibras huecas porosas basadas en Cu como material catalítico y difusor de gas. Estos resultados han sido obtenidos durante la estancia internacional llevada a cabo en la Universidad de Twente.

Caracterización físico-química

En primer lugar se realiza la caracterización física de las fibras huecas porosas de Cu. La figura 2.26 muestra diferentes imágenes SEM de las fibras.



Figura 2.26. Imágenes SEM: (a) y (b) sección transversal a escala de 500 μm y 10 μm, respectivamente; (c) superficie exterior. Escala: 1 μm; (d) superficie interior. Escala: 20 μm.

Las imágenes de la sección transversal de las fibras de Cu (figura 2.26a y 2.26b) muestran la presencia de una gran cantidad de poros (figura 2.26b). Además, las fibras huecas porosas de Cu presentan un diámetro exterior e interior de 1,6 mm y 1,3 mm, respectivamente (figura 2.26a). Por otro lado, la imagen de la superficie externa de las fibras (figura 2.26c) muestra que dichos materiales están compuestos por agregados de partículas de Cu, los cuales forman una estructura tridimensional (3D) porosa. Finalmente, se analiza la estructura interna del material (figura 2.26d) con el objetivo de comprobar que el interior de las fibras está también compuesto por una

estructura 3D porosa basada en agregados de partículas de Cu, observando dichas características a partir de la imagen SEM obtenida.

A continuación, se llevan a cabo experimentos de difracción de rayos X con el propósito de demostrar la presencia de Cu (0) en las fibras sintetizadas. Para ello, se comparan los espectros (XRD) obtenidos para los siguientes materiales (figura 2.27): partículas de Cu utilizadas como precursor en la síntesis de las fibras, fibras CuO (obtenidas tras el proceso de oxidación que permite eliminar los restos de polímero presentes en el material), y las fibras finales de Cu (producidas por hidrogenación a alta temperatura de las fibras previamente oxidadas).



Figura 2.27. Patrones XRD obtenidos para los diferentes materiales evaluados.

Mediante esta técnica se consigue demostrar que la composición de Cu inicial presente en las partículas empleadas desaparece tras la etapa de oxidación, donde se observa que el material resultante es CuO. Finalmente, tras la etapa de reducción por hidrogenación aplicada a las fibras previamente oxidadas, se observa una composición idéntica a la inicial de las partículas de Cu, por lo que se puede determinar que las fibras huecas de Cu son sintetizadas correctamente, destacando la presencia de las orientaciones (111), (200) y (220).

Posteriormente, se lleva a cabo la funcionalización de estas fibras huecas mediante la electrodeposición de metales (Au y Ni) con objeto de mejorar las propiedades de adsorción del material, así como tratar de reducir el sobrepotencial de las reacciones implicadas en el proceso de reducción de CO₂.

La figura 2.28 muestra las imágenes SEM relativas a la sección transversal y superficies exterior e interior de las fibras huecas de Cu-Au.



Figura 2.28. Imágenes SEM de las fibras huecas porosas de Cu-Au: (a) sección transversal. Escala: 1 μm; (b) superficie exterior. Escala: 200 nm; (c) superficie interior. Escala: 1 μm.

Con la idea de identificar la presencia de agregados de Au en las fibras, se analiza el contraste de la imagen en su sección transversal (figura 2.28a), observando la presencia de Au (aglomerados brillantes). Este mismo detector se utiliza en las imágenes asociadas a la superficie externa e interna (figura 2.28b y 2.28c, respectivamente) de las fibras, en las cuales se detecta claramente la presencia del metal en cuestión, por lo que los experimentos de electrodeposición de Au son satisfactorios.

De la misma forma, se realizan experimentos XRD para comprobar que las aglomeraciones observadas en las imágenes anteriores están basadas en Au. Por tanto, la figura 2.29 muestra el espectro obtenido para las fibras huecas de Cu-Au y la comparación con el espectro asociado a las fibras de Cu.



Figura 2.29. Patrones XRD obtenidos para fibras huecas de Cu (negro) y Cu-Au (dorado).

Comparando la respuesta resultante en cada caso se determina que los tres tipos de estructuras basadas en Cu también están presentes en el material funcionalizado (Cu-Au), destacando además la presencia de diferentes orientaciones basadas en Au (111, 200, 220 y 311). Se demuestra por tanto que las fibras huecas porosas de Cu-Au se han sintetizado correctamente.

Se sigue el mismo procedimiento para las fibras huecas de Cu-Ni, comenzando con la caracterización física mediante la técnica SEM. La figura 2.30 muestra las imágenes obtenidas de la superficie externa e interna de las fibras huecas de Cu-Ni.



Figura 2.30. Imágenes SEM para las fibras huecas porosas de Cu-Ni: (a) sección transversal. Escala: 1 μm; (b) superficie exterior. Escala: 200 nm; (c) superficie interior. Escala: 1 μm.

En este caso, se observa que el metal electrodepositado (Ni) se encuentra en el material con una estructura de aguja. Además, es destacable la alta presencia de poros (figura 2.30b) en el material, lo cual podría resultar interesante en términos de difusión de CO₂, así como de los productos generados en el proceso de electorreducción de CO₂. Los resultados de los experimentos XRD para este material funcionalizado con Ni se muestran en la figura 2.31. La particularidad en este caso reside en que las señales relativas a las diferentes estructuras de Cu y Ni son coincidentes en términos de ángulo de difracción.



Figura 2.31. Patrón XRD obtenido para una fibra hueca de Cu-Ni.

Para confirmar la presencia de ambos metales en las fibras huecas funcionalizadas se realiza un análisis de la superficie externa de estas fibras mediante la técnica EDX. La figura 2.32 muestra los resultados obtenidos, en los que se puede confirmar la presencia de ambos metales.



Figura 2.32. Análisis EDX de la superficie externa de las fibras de Cu-Ni.

De esta forma se demuestra que las fibras huecas porosas de Cu-Ni contienen los metales deseados, por lo que se procede a realizar su posterior caracterización electroquímica.

Caracterización electroquímica

Se ha llevado a cabo la caracterización electroquímica mediante la realización de voltametrías cíclicas para 4 tipos de fibras: Cu, CuO, Cu-Au y Cu-Ni. Estos materiales han sido ciclados desde un voltaje de 1,5 V vs. Ag/AgCl hasta -1,5 V vs. Ag/AgCl. La figura 2.33 presenta los voltamperogramas obtenidos empleando un electrolito 0,1 M de KHCO₃ saturado con CO₂.



Figura 2.33. Voltametrías cíclicas para las diferentes fibras huecas porosas sintetizadas.

Como se aprecia, las fibras huecas de Cu son las más activas (intensidad-voltaje), mientras que las fibras huecas funcionalizadas presentan respuestas similares a lo largo del rango de voltaje aplicado. Por otro lado, las fibras oxidadas (CuO) presentan una actividad catalítica próxima a cero, lo cual puede deberse a pérdidas de conductividad en el material. La elevada actividad que presentan las fibras huecas de Cu puede estar relacionado con una alta productividad de H₂ y CO (Kas et al., 2016), mientras que las fibras funcionalizadas pueden interferir en los mecanismos de reacción, conduciendo la reducción de CO₂ hacia especies más reducidas. En cualquier caso, es necesario llevar a cabo experimentos en celda para evaluar el efecto de la composición de las fibras huecas en la selectividad de la reacción estudiada.

2.4.3. Comparación con el estado del arte para la electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos

La tabla 2.11 resume los valores de FE y r hacia C₂H₄ y CH₄ (y otros subproductos), reportados en la literatura en comparación con aquellos obtenidos en el presente trabajo, haciendo especial hincapié en el tipo de configuración de reactor utilizada (G: gas; L: líquido), materiales electrocatalíticos aplicados y condiciones de operación.

Tabla 2.11. FE y r en sistemas de reducción de CO₂ hacia hidrocarburos empleando electrodos basados en Cu (^aelectrolito de polímero sólido; ^bElectrodo de referencia desconocido; ^cµmol/s; ^delectrodo de referencia: Pb(Hg)_x/PbSO₄/SO₄²⁻; ^eppm/cm²h; ^fCO₂ (70 %)-O₂ (30 %); ^gppm).

Tipo de	o de Catalizador E (V vs.	E (V vs.	FE	(%)	r (µmo	l/m²s¹)	Otros	Dof	
reactor	Catalizadul	Ag/AgCl)	CH₄	C_2H_4	CH ₄	C_2H_4	productos	Rel.	
G-L	Cu NP 60- 80 nm	-2,0	4,5	-	4,4	-	H ₂ , CO	Este trabajo	
G-L	Cu NP 40- 60 nm	-2,5	1,1	83,4	4,23	216,7		Este trabajo	
G-L	Cu NP 25 nm	-1,7	2,0	92,8	37,6	1148	H₂, CO, CH₃OH, C₂H₅OH	Este trabajo	
G-L	Óxidos de Cu/ZnO	-2,4	0,4	91,1	3,5	488	H₂, CO, CH₃OH, C₂H₅OH	Este trabajo	
G-L	Cu-SPE ^a	-1,95	9,0	10,0	-	-	-	Dewulf y Bard, 1988	
G-L	Malla de Cu	-3,01	9,1	69	-	-	-	Cook et al., 1990	
G-L	Cu-SPE ^a	-1,45	<0,1	8,8	-	-	H₂, CO, HCOOH	Komatsu et al., 1995	
G-L	Cu/C	-	4,5	-	-	-	H2, CO, HCOH, CH3OH	Aeshala et al., 2012	
G-L	Cu ₂ O/C	2,5 ^b	30	5	-	-	H ₂ , CH ₃ OH	Aeshala et al., 2013	
G-L	Cu ₂ O/C	2,5 ^b	10	-	0,005 ^c	-	H ₂ , CO, CH ₃ OH, C ₂ H ₆	Aehsala et al., 2014	
G-L	Cu/C	-1,8 ^b	Baja	-	0,007	-	CO, alcoholes	Gutiérrez- Guerra et al. 2016	
G-L	Cu/CNFs	-	-	-	0,001	-	CO, alcoholes, CH₃CHO	Gutiérrez- Guerra et al., 2017	
L-L	Cu electropuli- do	-1,65	33,3	25,5	-	-	H ₂ , CO, alcoholes, HCOOH	Hori et al., 1994	
L-L	Cu (110)	-1,75	49,5	15,1	-	-	H ₂ , alcoholes, HCOOH	Hori et al., 1995	
L-L	Hoja de Cu	-4,0	60	15	-	-	H₂, CO, HCOOH	Kaneco et al., 1999	
L-L	Cu (100)	-1,6	30,4	40,4	-	-	H₂, CO, HCOOH	Hori et al., 2003	
L-L	Malla de Cu-CuBr	-2,4	5,8	79,5	-	-	H ₂ , CO, C ₂ H ₆	Yano et al., 2004	
L-L	Cu foil	-3,0	70,5	3,1	-	-	H₂, CO, HCOOH	Kaneco et al., 2006	

Tabla 2.11 (continuación). FE y r en sistemas de reducción de CO₂ hacia hidrocarburos empleando electrodos basados en Cu (ªelectrolito de polímero sólido; ^bElectrodo de referencia desconocido; ^cμmol/s; ^delectrodo de referencia: Pb(Hg)_x/PbSO₄/SO₄²⁻; ^eppm/cm²h; ^fCO₂ (70 %)-O₂ (30 %); ^gppm).

Tipo de	Catalias dau	E (V vs.	FE	(%)	r (µmo	ol/m²s¹)	Otros	5.6
reactor	Catalizador	Ag/AgCl)	CH ₄	C_2H_4	CH ₄	C_2H_4	productos	Ref.
L-L	Cu pulido	-1,9	19,4	18,7	-	-	H ₂ , CO	Gonçalves et al., 2010
L-L	Hoja de Cu	-1,35	40	10	-	-	H ₂ , CO, HCOOH, alcoholes, CH ₃ CHO	Kuhl et al., 2012
L-L	Cu NP	-1,3	2	35	-	-	H ₂ , CO, C ₂ H ₆	Tang et al., 2012
L-L	Malla de Cu	-1,9	15	8	-	-	H₂, CO	Gonçalves et al., 2013
L-L	Cu- polipirrol	-3 V ^d	25,5	3,1	-	-	CO, HCOOH, CH₃COOH	Aydin et al., 2013
L-L	Capas de Cu en Pt	-1,2	33	7	-	-	H ₂	Reske et al., 2013
L-L	Hoja de Cu	-1,35	30	-	-	-	H ₂	Varela et al., 2013
L-L	Cu NP electrodep- ositadas	-2,2	60	20	-	-	H₂, CO	Baturina et al., 2014
L-L	Hoja de Cu	-1,3	57	20	-	-	H ₂ , CO	Reske et al., 2014
L-L	Nanoaguj- as de Cu	-1,4	14	6	-	-	H ₂ , HCOOH	Xie et al., 2015
L-L	Nanoespu- ma de Cu	-1,7	0,2	1,3	-	-	H₂, CO, HCOOH, C₂H6	Sen et al., 2014
L-L	Cu NP	-1,55	76	-	-	-	H ₂	Manthiram et al., 2014
L-L	Cu ₂ O depositado	-1,3	5	37,5	-	-	H ₂ , CO, C ₂ H ₆	Kas et al., 2014
L-L	Cu₂O sobre Cu	-1,19	Baja	39	-	-	H₂, CO, HCOOH, C₂H₅, C₂H₅OH	Ren et a., 2015
L-L	Cu ₂ O	-1,2	Baja	Baja	-	-	H₂, CO, HCOOH, C₂H₅, C₂H₅OH,	Chen et al., 2015a
L-L	Mesocrista- les de Cu	-1,19	2,7	27,2	-	-	H ₂ , CO, HCOOH	Chen et al., 2015b

Tabla 2.11 (continuación). FE y r en sistemas de reducción de CO₂ hacia hidrocarburos empleando electrodos basados en Cu (ªelectrolito de polímero sólido; ^bElectrodo de referencia desconocido; ^cμmol/s; ^delectrodo de referencia: Pb(Hg)_x/PbSO₄/SO₄²⁻; ^eppm/cm²h; ^fCO₂ (70 %)-O₂ (30 %); ^gppm).

Tipo de	Catalizador	lizador E (V vs.		(%)	r (µn	nol/m²s¹)	Otros	Pof	
reactor	Catalizado	Ag/AgCl)	CH ₄	C_2H_4	CH ₄	C_2H_4	productos	Kei.	
L-L	Cu₂O reducido a Cu	-1,8	2	44	-	-	H ₂ , CO	Kas et al., 2015	
L-L	Cu electrode- ositado	-1,4	28	-	-	-	H ₂ , C ₂ H ₆	Keerthig a et al., 2015	
L-L	Hoja de Cu	-1,6	70	15	62	5	H ₂ , CO	Varela et al., 2016a	
L-L	Óxido de Cu	-1,0	-	20	-	250 ^e	H2, CO, HCOOH, C2H6 (35 %)	Dutta et al., 2016	
L-L	Hoja de Cu	-1,2	60	20	10	6	H₂, CO, HCOOH	Varela et al., 2016b	
L-L	Hoja de Cu + glicina	-1,9	30	25	-	-	C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	Xie et al., 2016	
L-L	Cu + óxido de grafeno	-1,5	40	Baja	-	-	H₂, CO, HCOOH	Lum et al., 2016	
L-L	Hoja de Cu	-1,65	45	2	-	-	НСООН	Bevilacq ua et al., 2016	
L-L	Películas de Cu₂O- CuBr	-2,1	-	17	-	-	H ₂ , C ₂ H ₆	De Tacconi et al., 2017	
L-L ^f	Lámina de Cu	-1,6	10	30	250 ^g	140 ⁹	H ₂ , CO	Engelbre cht et al., 2017	
L-L	Malla de Cu	-1,9	10	38	-	-	СО	Yang et al., 2017	
L-L	Películas de Cu	-1,6	4	40	-	-	H ₂ , CO	Padilla et al., 2017	
G-G	Cu	-	0,11	1,7	-	-	C_2H_6	Cook et al., 1988	
G-G	Fieltro de Cu	3,9 ^b	0,12	-	-	-	Trazas de hidrocarburos de cadena larga	Kriescher et al., 2015	

Si se analizan los valores mostrados en la tabla, se observa que los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral son los más elevados hasta la fecha en términos de productividad hacia C_2H_4 (1148 µmol/m²s), y uno de los más altos hacia CH₄ (37,6 µmol/m²s), lo que denota la relevancia del trabajo realizado. Además, la FE más alta hacia C_2H_4 se ha alcanzado también en

este estudio (92,8 %), empleando NPs de Cu de 25 nm en una configuración de GDE. Sin embargo, han sido reportadas en la literatura FEs más elevadas hacia CH₄ en sistemas G-L y L-L (hasta el 76 %). Es importante reseñar que varios investigadores han detectado hidrocarburos de cadena larga empleando diferentes materiales basados en Cu (Cu electrodepositado, óxidos de Cu, Cu + glicina, etc.) con elevadas FEs hacia C₂H₆ (43 %). En cualquier caso, la mayoría de estos sistemas son altamente selectivos hacia la formación de H₂, la cual debería reducirse para incrementar la formación de hidrocarburos.

2.5. Nomenclatura del Capítulo 2

А	[cm ²]	Área geométrica
Cu25	[-]	Nanopartículas de Cu de 25 nm
Cu4060	[-]	Nanopartículas de Cu de 40-60 nm
Cu6080	[-]	Nanopartículas de Cu de 60-80 nm
E	[V]	Potencial/voltaje
ER	[-]	Electrodo de referencia
F	[C/mol]	Constante de Faraday
FE	[%]	Eficiencia de Faraday
GDE	[-]	Electrodo de difusión de gases
j	[mA/cm ²]	Densidad de corriente
L	[mg/cm ²]	Carga de catalizador
MEA	[-]	Ensamblaje membrana-electrodo
MFC	[-]	Controlador de caudal másico
MFM	[-]	Medidor de flujo másico
MPL	[-]	Capa microporosa
n	[mol]	Número de moles producidos
NPs	[-]	Nanopartículas
PI	[-]	Transductor de presión
PR	[-]	Manorreductor
Q	[C]	Carga total aplicada
r	[µmol/m²s]	Productividad
S	[-]	Selectividad
VC	[-]	Válvula antirretorno
VM	[-]	Válvula manual
z	[-]	Número de electrones intercambiados

2.6. Referencias del Capítulo 2

Aeshala L.M., Rahman S.U., Verma A., Effect of solid polymer electrolyte on electrochemical reduction of CO₂, *Sep. Purif. Technol.* **2012**, 94, 131-137.

Aeshala L.M., Uppaluri R., Verma A., Effect of cationic and anionic solid polymer electrolyte on direct electrochemical reduction of gaseous CO₂ to fuel, *J. CO₂ Util.* **2013**, 3-4, 49-55.

Aeshala L.M., Uppaluri R., Verma A., Electrochemical conversion of CO₂ to fuels: tuning of the reaction zone using suitable functional groups in a solid polymer electrolyte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 17588-17594.

Albo J., Sáez A., Solla-Gullón J., Montiel V., Irabien A., Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 176-177, 709-717.

Albo J., Irabien A., Cu₂O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO₂ to methanol, *J. Catal.* **2016**, 343, 232-239.

Albo J., Vallejo D., Beobide G., Castillo O., Castaño P., Irabien A., Copper-based metal-organic porous materials for CO₂ electrocatalytic reduction to alcohols, *ChemSusChem* **2017**, 10, 1100-1109.

Andrews E., Ren M., Wang F., Zhang Z., Sprunger P., Kurtz R., Flake J., Electrochemical reduction of CO₂ at Cu nanocluster / (1010) ZnO electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, H841-H846.

Aydin R., Dogan H.O., Köleli F., Electrochemical reduction of carbon dioxide on polypyrrole coated copper electro-catalyst under ambient and high pressure in methanol, *Appl. Catal. B* **2013**, 140-141, 478-482.

Baturina O.A., Lu Q., Padilla M.A., Xin L., Li W., Serov A., Artyushkova K., Atanassov P., Xu F., Epshteyn A., Brintlinger T., Schuette M., Collins G.E., CO₂ electroreduction to hydrocarbons on carbon-supported Cu nanoparticles, *ACS Catal.* **2014**, 4, 3682-3695.

Bevilacqua M., Filippi J., Folliero M., Lavacchi A., Miller H.A., Marchionni A., Vizza F., Enhancement of the efficiency and selectivity for carbon dioxide electroreduction to fuels on tailored copper catalyst architectures, *Energy Technol.* **2016**, 4, 1020-1028.

Chang T.Y., Liang R.M., Wu P.W., Chen J.Y., Hsieh Y.C., Electrochemical reduction of CO₂ by Cu₂O-catalyzed carbon clothes, *Mater. Lett.* **2009**, 63, 1001-1003.

Chen C.S., Wan J.H., Yeo B.S., Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethane using nanostructured Cu₂O-derived copper catalyst and palladium(II) chloride, *J. Phys. Chem. C* **2015a**, 119, 26875-26882.

Chen C.S., Handoko A.D., Wan J.H., Ma L., Ren D., Yeo B.S., Stable and selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on copper mesocrystals, *Catal. Sci. Technol.* **2015b**, 5, 161-168.

Cook R.L., Macduff R.C., Sammells A.F., Ambient temperature gas phase CO₂ reduction to hydrocarbonsat solid polymer electrolyte cells, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 1470-1471.

De Tacconi N.R., Chanmanee W., Dennis B.H., Rajeshwar K., Composite copper oxide-copper bromide films for the selective electroreduction of carbon dioxide, *J. Mater. Res.* **2017**, 32, 1727-1734.

Del Castillo A., Alvarez-Guerra M., Solla-Gullón J., Sáez A., Montiel V., Irabien A., Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size, *Appl. Energy* **2015**, 157, 165-173.

Del Castillo A., Alvarez-Guerra M., Solla-Gullón J., Sáez A., Montiel V., Irabien A., Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate, *J. CO₂ Util.* **2017**, 18, 222-228.

Dewulf D.W., Bard A.J., The electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ and C₂H₄ at Cu/Nafion electrodes (solid polymer electrolyte structures), *Catal. Lett.* **1988**, 1, 73-80.

Dodoo-Arhin D., Leoni M., Scardi P., Garnier E., Mittiga A., Synthesis, characterisation and stability of Cu₂O nanoparticles via reverse micelles microemulsion, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 122, 602-608.

Dutta A., Rahaman M., Luedi N.C., Mohos M., Broekmann P., Morphology matters: tuning the product distribution of CO₂ electroreduction on oxide-derived Cu foam catalysts, *ACS Catal.* **2016**, 6, 3804-3814.

Engelbrecht A., Hämmerle M., Moos R., Fleischer M., Improvement of the selectivity of the electrochemical conversion of CO₂ to hydrocarbons using cupreous electrodes with in-situ oxidation by oxygen, *Electrochim. Acta* **2017**, 224, 642-648.

Gonçalves M.R., Gomes A., Condeço J., Fernandes R., Pardal T., Sequeira C.A.C., Branco J.B., Selective electrochemical conversion of CO₂ to C2 hydrocarbons, *Energy Convers. Manage.* **2010**, 51, 30-32.

Gonçalves M.R., Gomes A., Condeço J., Fernandes R., Pardal T., Sequeira C.A.C., Branco J.B., Electrochemical conversion of CO₂ to C2 hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits, *Electrochim. Acta* **2013**, 102, 388-392.

Gutiérrez-Guerra N., Moreno-López L., Serrano-Ruiz J.C., Valverde J.L., de Lucas-Consuegra A., Gas phase electrocatalytic conversion of CO₂ to syn-fuels on Cu based catalysts-electrodes, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, 188, 272-282.

Gutiérrez-Guerra N., Valverde J.L., Romero A., Serrano-Ruiz J.C., de Lucas-Consuegra A., Electrocatalytic conversion of CO₂ to added-value chemicals in a high-temperature protonexchange membrane reactor, *Electrochem. Commun.* **2017**, 81, 128-131.

Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T., Koga O., Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1833-1839.

Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T., Koga O., Adsorption of CO accompanied with simultaneous charge transfer on copper single crystal electrodes related with electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons, *Surf. Sci.* **1995**, 335, 258-263.

Hori Y., Takahashi I., Koga O., Hoshi N., Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 199, 39-47.

Kaneco S., Iiba K., Suzuki S.K., Ohta K., Mizuno T., Electrochemical reduction of carbon dioxide to hydrocarbons with high Faradaic efficiency in LiOH/methanol, *J. Phys. Chem B* **1999**, 103, 7456-7460.

Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., Electrochemical reduction of CO₂ to methane at the Cu electrode in methanol with sodium supporting salts and its comparison other alkaline salts, *Energy Fuels* **2006**, 20, 409-414.

Kas R., Kortlever R., Milbrat A., Koper M.T.M., Mul G., Baltrusaitis J., Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 12194-12201.

Kas R., Kortlever R., Yilmaz H., Koper M.T.M., Mul G., Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions, *ChemElectroChem* **2015**, 2, 354-358.

Kas R., Hummadi K.K., Kortlever R., de Wit P., Milbrat A., Luiten-Olieman M.W.J., Benes N.E., Koper M.T.M., Mul G., Three-dimensional porous hollow fibre copper electrodes for efficient and high-rate electrochemical carbon dioxide reduction, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10748.

Keerthiga G., Viswanathan B., Chetty R., Electrochemical reduction of CO₂ on electrodeposited Cu electrodes crystalline phase sensitivity on selectivity, *Catal. Today* **2015**, 245, 68-73.

Komatsu S., Tanaka M., Okumura A., Kungi A., Preparation of Cu-solid polymer electrolyte composite electrodes and application to gas-phase electrochemical reduction of CO₂, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 745-753.

Kortlever R., Peters I., Balemans C., Kas R., Kwon Y., Mul G., Koper M.T.M., Palladium-gold catalyst for the electrochemical reduction of CO_2 to C_1 - C_5 hydrocarbons, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10229-10232.

Kriescher S.M.A., Kugler K., Hosseiny S.S., Gendel Y., Wessling M., A membrane electrode assembly for the electrochemical synthesis of hydrocarbons from $CO_{2(g)}$ and $H_2O_{(g)}$, *Electrochem. Commun.* **2015**, 50, 64-68.

Kuhl K.P., Cave E.R., Abram D.N., Jaramillo T.F., New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7050-7059.

Loiudice A., Lobaccaro P., Kamali E.A., Thao T., Huang B.H., Ager J.W., Buonsanti R., Tailoring copper nanocrystals towards C₂ products in electrochemical CO₂ reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5789-5792.

Lum Y., Kwon Y., Lobaccaro P., Chen L., Clark E.L., Bell A.T., Ager J.W., Trace levels of copper in carbon materials show significant electrochemical CO₂ reduction activity, *ACS Catal.* **2016**, 6, 202-209.

Manthiram K., Beberwyck B.J., Alivisatos A.P., Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13319-13325.

Padilla M., Baturina O., Gordon J.P., Artyushkova K., Atanassov P., Serov A., Selective CO_2 electroreduction to C_2H_4 on porous Cu films synthesized by sacrificial support method, *J. CO₂ Util.* **2017**, 19, 137-145.

Ren D., Deng Y., Handoko A.D., Chen C.S., Malkhandi S., Yeo B.S., Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper(I) oxide catalysts, *ACS Catal.* **2015**, 5, 2814-2821.

Reske R., Duca M., Oezaslan M., Schouten K.J.P., Koper M.T.M., Strasser P., Controlling catalytic selectivities during CO₂ electroreduction on thin Cu metal overlayers, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 2410-2413.

Reske R., Mistry H., Behafarid F., Cuenya B.R., Strasser P., Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6978-6986.

Sen S., Liu D., Palmore G.T.R., Electrochemical reduction of CO₂ at copper nanofoams, *ACS Catal.* **2014**, 4, 3091-3095.

Tang W., Peterson A.A., Varela A.S., Jovanov Z.P., Bech L., Durand W.J., Dahl S., Nørskov J.K., Chorkendorff I., The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 76-81.

Torelli D.A., Francis S.A., Crompton J.C., Javier A., Thompson J.R., Brunschwig B.S., Soriaga M.P., Lewis N.S., Nickel-gallium-catalyzed electrochemical reduction of CO₂ to highly reduced products at low overpotentials, *ACS Catal.* **2016**, 6, 2100-2104.

Varela A.S., Schlaup C., Jovanov Z.P., Malacrida P., Horch S., Stephens I.E.L., Chorkendorff I., CO₂ electroreduction on well-defined bimetallic surfaces: Cu overlayers on Pt(111) and Pt(211), *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 20500-20508.

Varela A.S., Kroschel M., Reier T., Strasser P., Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: the effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH, *Catal. Today* **2016a**, 260, 8-13.

Varela A.S., Ju W., Reier T., Strasser P., Tuning the catalytic activity and selectivity of Cu for CO₂ electroreduction in the presence of halides, *ACS Catal.* **2016b**, 6, 2136-2144.

Xie J., Huang Y., Yu H., Tuning the catalytic selectivity in electrochemical CO₂ reduction on copper oxide-derived nanomaterials, *Front. Environ. Sci. Eng.* **2015**, 9, 861-866.

Xie M.S., Xia B.Y., Li Y., Yan Y., Yang Y., Sun Q., Chan S.H., Fisher A., Wang X., Amino acid modified copper electrodes for the enhanced selective electroreduction of carbon dioxide towards hydrocarbons, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1687-1695.

Yang K.D., Ko W.R., Lee J.H., Kim S.J., Lee H., Lee M.H., Nam K.T., Morphology-directed selective production of ethylene or ethane from CO₂ on a Cu mesopore electrode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 796-800.

Yano H., Tanaka T., Nakayama M., Ogura K., 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.* **2004**, 565, 287-293.

Conclusiones

Conclusions

"Si no conozco una cosa, la investigaré"

Louis Pasteur (1822-1895)

Químico y bacteriólogo francés

CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

3.1. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a lo largo de la presente Tesis Doctoral han sido difundidas a través de 14 comunicaciones presentadas en congresos nacionales e internacionales (6 de las mismas recogidas en libros con ISBN) y en 3 revistas científicas incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*. Las publicaciones en revistas científicas se enumeran a continuación indicando el índice de impacto en el año 2016, el cuartil de la revista en la categoría correspondiente y la posición relativa de la revista en dicha categoría. El listado completo de comunicaciones en congresos se presenta en el anexo II.

1. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Albo, J., Irabien, A., Tailoring gas-phase CO₂ electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles. *Nanotechnology*, **2018**, 29, 014001. Indice de impacto: 3,440. Q1; Materials Science, Multidisciplinary 60/275.

Merino-Garcia, I., Albo, J., Irabien, A., Productivity and selectivity of gas-phase CO₂ electroreduction to methane at copper nanoparticle-based electrodes. *Energy Technol.*, **2017**, 5, 922-928. Indice de impacto: 2,789. Q2; Energy & Fuels 36/92.

3. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Alvarez-Guerra, E., Albo, J., Irabien, A., Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 305, 104-120. Indice de impacto: 6,216. Q1; Chemical Engineering 6/135.

Las principales conclusiones extraídas del trabajo desarrollado en la presente Tesis Doctoral son las siguientes:

 Se ha evaluado el estado del arte en reactores electroquímicos de membrana para la valorización de CO₂. Los productos más estudiados han sido CO, HCOOH y más recientemente hidrocarburos, los cuales son generalmente obtenidos empleando electrocatalizadores basados en Ag, Sn y Cu, respectivamente, en celdas divididas.

El desarrollo de **reactores gas-líquido se encuentra actualmente en estudio, con** el objetivo de superar las limitaciones al transporte de materia y baja solubilidad de CO₂ en agua en reactores líquido-líquido. La aplicación de **reactores gas-gas** es todavía incipiente. El empleo de electrodos de difusión de gases y ensamblajes membrana**electrodo** ha mostrado **ventajas técnicas** debido al contacto entre electrodos, lo cual mejora el transporte de materia en el sistema.

2) Se ha diseñado y puesto a punto un sistema experimental para producir hidrocarburos en modo continuo a partir de la electrorreducción de CO₂ en fase gas, demostrando experimentalmente la viabilidad de este proceso a escala de laboratorio empleando catalizadores basados en Cu. El sistema se basa en un reactor electroquímico de tipo filtro prensa, el cual presenta la flexibilidad necesaria para evaluar el efecto de diferentes configuraciones de electrodo en la reacción de electroreducción de CO₂ en fase gas.

Se ha desarrollado, a su vez, un método analítico para la determinación de hidrocarburos y demás subproductos de reducción en fase gas en línea mediante la técnica de microcromatografía de gases. Asimismo, se ha desarrollado un método que permite analizar la concentración de compuestos condensables en fase líquida a la salida del reactor mediante la técnica de cromatografía de gases con "headspace".

3) Se ha evaluado el funcionamiento del sistema en términos de productividad, selectividad y eficiencia de Faraday empleando electrodos de difusión de gases basados en nanopartículas comerciales de Cu de 60-80 nm, acoplados a una membrana de Nafion® 117 que divide los compartimentos de la celda.

Se ha demostrado la influencia de las siguientes condiciones de operación: voltaje aplicado, carga de catalizador, efecto del soporte carbonoso y efecto de humidificar la corriente de CO₂. Los mejores resultados en términos de productividad de CH₄ han sido obtenidos a -2 V vs. Ag/AgCl, utilizando una carga de catalizador de 0,5 mg/cm² (4,4 µmol/m²s con una eficiencia de Faraday del 5 %). La eliminación del soporte carbonoso condujo a una disminución de la productividad hacia CH₄, requiriéndose, a su vez, mayores consumos energéticos. El efecto de humidificar la corriente de CO₂ no ha implicado cambios sustanciales en la productividad, selectividad y eficiencia de Faraday del proceso.

4) Se ha demostrado que el tamaño de partícula presenta una influencia significativa en el proceso mediante la utilización de nanopartículas de Cu de 25, 40-60 y 60-80 nm. La caracterización electroquímica (voltametría cíclica) de las mismas ha mostrado una mayor actividad catalítica para el menor de los tamaños, lo cual se asoció inicialmente a una mayor selectividad de la reacción hacia especies más reducidas.

Los experimentos en celda han mostrado un cambio significativo en la selectividad de la reacción al utilizar las nanopartículas más pequeñas (25 nm), destacando una producción de C₂H₄ de 1148 µmol/m²s (con una eficiencia de Faraday= 92,8 %), reduciéndose, a su vez, la eficiencia para H₂ y CO. Además, menores requerimientos energéticos fueron necesarios en comparación con los observados al emplear las nanopartículas más grandes. A su vez, se ha comprobado que trabajar a **densidades de corriente elevadas** (p.ej. 15 y 30 mA/cm²) con las nanopartículas que mejores prestaciones han presentado (25 nm), **implica aumentar la producción de H₂**, lo que **supone** una **disminución de las eficiencias de Faraday hacia hidrocarburos**. Por otro lado, la adición de una **capa microporosa** en el electrodo de trabajo **favoreció** la **selectividad hacia especies más reducidas**, disminuyendo, a su vez, el consumo energético requerido.

5) Con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos, se han desarrollado materiales bimetálicos para la electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos.

La utilización de partículas bimetálicas de **óxidos de Cu/ZnO** ha permitido **doblar** el valor de **productividad hacia C₂H₄** (487,9 µmol/m²s) en comparación con el valor obtenido con las partículas de Cu de 40-60 nm. Asimismo, aumentó la selectividad entre C₂H₄ y CH₄, lo cual se asocia a la presencia del ZnO en el material catalítico ya que mejora la adsorción de especies intermedias. Es importante reseñar **que** la utilización de las partículas bimetálicas no conlleva un consumo energético adicional.

Se ha demostrado la presencia de una gran cantidad de poros en fibras huecas de Cu y fibras huecas funcionalizadas (Cu-Au y Cu-Ni), lo cual es fundamental para mejorar las propiedades de transporte de materia. Las voltametrías cíclicas han mostrado una actividad catalítica interesante para las fibras huecas de Cu, Cu-Au y Cu-Ni. Los resultados de caracterización son, por tanto, prometedores y se hace necesario la utilización de estos materiales en celda, con el objeto de evaluar la viabilidad técnica del proceso al utilizar estos materiales innovadores.

3.2. Perspectivas futuras

En relación con los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral, se consideran relevantes las siguientes líneas de investigación para el progreso científico-técnico futuro:

Desarrollo de materiales catalíticos alternativos que permitan incrementar los valores de productividad y eficiencia de Faraday reportados hasta la fecha. Así, el tamaño de partícula, las caras expuestas y la geometría del catalizador deben controlarse debido a su elevada influencia en la selectividad de la reacción. Además, la combinación de metales con Cu puede conllevar cambios en los mecanismos de reacción y adsorción de intermedios, implicando una reducción del sobrepotencial y disminuyendo el efecto de la reacción de

evolución de hidrógeno. La aplicación de estructuras novedosas como los **"Metal-Organic Frameworks" (MOFs)** resulta también de interés para la reducción de CO₂ en fase gas.

- Desarrollo de membranas de intercambio iónico de alta conductividad para llevar a cabo el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos. Así, se requiere profundizar en el desarrollo de materiales conductores de membrana alternativos que puedan mejorar las membranas comúnmente utilizadas (Nafion®).
- Estudio de los mecanismos de reacción. La etapa clave en la reducción electroquímica de CO₂ hacia hidrocarburos parece ser la protonación del CO adsorbido para producir CHO. Sin embargo, los intermedios de reacción dependen de las caras expuestas, forma y geometría del material catalítico aplicado, entre otros. Los mecanismos todavía no están claros, por lo que es necesario llevar a cabo esfuerzos adicionales en el estudio de mecanismos y productos intermedios.

3.1. Conclusions

The conclusions obtained during this PhD Thesis have been disseminated by means of 14 communications presented in national and international conferences and 3 scientific papers in journals included in the *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*. The publications in scientific journals are listed below, showing the impact factor in 2016, the quartile in the corresponding category and the relative position of the journal in that category. The complete list of communications in conferences is detailed in the annex II.

1. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Albo, J., Irabien, A., Tailoring gas-phase CO₂ electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles. *Nanotechnology*, **2018**, 29, 014001. Impact factor: 3.440. Q1; Materials Science, Multidisciplinary 60/275.

Merino-Garcia, I., Albo, J., Irabien, A., Productivity and selectivity of gas-phase CO₂ electroreduction to methane at copper nanoparticle-based electrodes. *Energy Technol.*, **2017**, 5, 922-928. Impact factor: 2.789. Q2; Energy & Fuels 36/92.

3. <u>Merino-Garcia, I.</u>, Alvarez-Guerra, E., Albo, J., Irabien, A., Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 305, 104-120. Impact factor: 6.216. Q1; Chemical Engineering 6/135.

The main conclusions of this work are:

1) The state of the art on electrochemical membrane reactors for CO₂ valorization has been evaluated. CO and HCOOH are the most studied products in literature, even though the production of hydrocarbons is gaining importance in the last years. These products have been usually obtained in divided cells using electrocatalysts based on Ag, Sn and Cu, respectively.

Gas-liquid reactors are under development in order to overcome mass transfer limitations and the low solubility of CO₂ in liquid-liquid systems. Besides, the application of gas-gas membrane reactors is still incipient. Moreover, the use of gas diffusion electrodes and membrane electrode assemblies has shown technical improvements due to a better contact between the electrodes, improving mass transfer properties.

2) An experimental system to produce hydrocarbons from the gas-phase CO₂ electroreduction in continuous mode has been successfully developed, demonstrating

the **process feasibility** at **laboratory scale** using **Cu-based catalysts**. The experimental system is based on a filter-press type electrochemical membrane reactor, which provides the necessary flexibility to evaluate the gas-phase CO₂ electroreduction as a function of different working electrode configurations.

An analytical method based on gas microchromatography has been developed to determine hydrocarbons and other reduction subproducts in gas phase on-line. Additionally, a method based on headspace gas chromatography to determine product concentration in liquid phase has also been developed.

3) The performance of the process has been evaluated in terms of productivity, selectivity and Faraday efficiency using gas diffusion electrodes based on commercial Cu nanoparticles with a particle size of 60-80 nm, which are then assembled to a Nafion® 117 membrane that divides the reactor compartments.

The influence of the following operating conditions has been evaluated: applied voltage, catalytic loading, carbon-based support effect and the possibility of humidifying the CO₂ inlet stream. The best results in terms of CH₄ productivity have been achieved at -2 V vs. Ag/AgCl using a catalytic loading of 0.5 mg/cm² (4.4 μ mol/m²s with a Faraday efficiency of 5 %). Moreover, the removal of the support from the working electrode led to a reduction in CH₄ production while also requiring higher energy consumptions. Finally, the effect of humidifying the CO₂ stream did not involve a significant change in the productivity, selectivity and Faraday efficiency of the process.

4) In this work, we have demonstrated the significant effect of particle size on process performance using Cu nanoparticles of 25, 40-60 and 60-80 nm. The electrochemical characterization (cyclic voltammetry) of these materials has shown higher activities when using the smaller particles, which was initially associated with a higher reaction selectivity to more reduced species.

The experiments in cell have shown a significant change in reaction selectivity when using the smaller particles (25 nm), highlighting a C_2H_4 production of 1148 µmol/m²s (FE= 92.8 %), diminishing, the Faraday efficiencies to H₂ and CO at the same time. In addition, lower energy requirements were needed compared to those required at large particle sizes. On the other hand, the effect of increasing the current density level (15 and 30 mA/cm²) using Cu nanoparticles of 25 nm has been evaluated, even though an increase in H₂ production was observed. Therefore, the Faraday efficiencies to hydrocarbons were reduced at high current densities. Moreover, the addition of a

microporous layer within the working electrode favored the reaction selectivity to more reduced species, diminishing the energy consumption at the same time.

5) With the aim of improving the obtained results, bimetallic materials have been developed for the electroreduction of CO₂ to hydrocarbons.

The utilization of bimetallic particles based on **Cu oxides/ZnO** allows us to **double** the **C₂H₄ productivity** value (487.9 μ mol/m²s) in comparison with the obtained productivity when using Cu nanoparticles of 40-60 nm, improving the selectivity between C₂H₄ and CH₄ as well, which is associated with the presence of ZnO in the catalytic material, involving a better adsorption of intermediates. It is also worth noting that the use of bimetallic particles did not involve an additional energy consumption.

The use of three-dimensional porous hollow fiber electrodes has shown promising results. A large amount of voids can be clearly observed in Cu hollow fibers and functionalized hollow fibers (Cu-Au and Cu-Ni), which is essential to improve mass transfer properties. Cyclic voltammetry tests have revealed an interesting catalytic activity for Cu, Cu-Au and Cu-Ni hollow fibers. In this context, the accomplishment of CO₂ electroreduction tests in cell is essential to evaluate the technical feasibility of the process using these innovative materials.

3.2. Future outlook

Regarding the results reported in this PhD Thesis, the following relevant lines are considered for the future scientific-technical progress:

- Development of alternative catalytic materials to boost productivities and Faraday efficiencies. In this regard, particle size, crystal orientation and geometry need to be controlled, owing to their influence on reaction selectivity. In addition, the combination of other metals with Cu may imply changes in reaction pathways and the adsorption of intermediates, involving a reduction of the reaction overpotential and the competitive hydrogen evolution reaction. The application of new catalyst structures, such as metal organic frameworks (MOFs), may also be interesting for the gas-phase CO₂ reduction reaction.
- The development of highly conductive ion exchange membranes is required to carry out the electroreduction of CO₂ to hydrocarbons process. Therefore, the progress towards alternative conductive materials is necessary to improve the most applied membranes (Nafion®).

Further understanding of reaction mechanisms. The key determining step in CO₂ reduction to hydrocarbons processes seems to be the protonation of adsorbed CO to obtain CHO. However, reaction intermediates depend on the crystal orientation, shape and geometry of the electrocatalytic material applied, among others. The reaction pathways are still unclear and further research efforts are required to study reaction mechanisms and intermediate products.
Artículos científicos

Scientific articles

"Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más ha pensado"

Albert Szent-Györgyi (1893-1986)

Fisiólogo húngaro

CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS / SCIENTIFIC ARTICLES

4.1. Merino-Garcia, I., Alvarez-Guerra E., Albo J., Irabien A., Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. Chem. Eng. J., 2016, 305, 104-120.

<u>Resumen</u>

El cambio climático representa uno de los mayores retos para la humanidad en el siglo XXI. La tecnología de Captura y Utilización de CO₂ (CCU) permite la producción de productos de valor añadido a partir de CO₂, reduciendo, al mismo tiempo, los efectos indeseados asociados al calentamiento global.

Entre los métodos disponibles para la utilización de CO₂, la reducción electroquímica se presenta como una solución tecnológica para almacenar energía renovable intermitente en la forma de enlaces químicos, produciendo diferentes productos químicos como ácido fórmico, metanol o metano, los cuales pueden volver a ponerse en el mercado.

La utilización de reactores electroquímicos de membrana (ecMRs) para la valorización de CO₂ permite la separación de los compartimentos catódico y anódico, conduciendo esto a una separación de productos mejorada, evitando, a su vez, la re-oxidación de los mismos. Dentro de estos reactores de membrana, la utilización de ensamblajes membrana-electrodo (MEAs), donde el cátodo y el ánodo se encuentran acoplados a una membrana conductora, está ganando importancia. Además, el uso de electrodos de difusión de gases (GDEs) permite reducir las limitaciones a la transferencia de materia y, por lo tanto, mejorar las eficiencias en el proceso de electrorreducción de CO₂.

Así, el objetivo del presente trabajo es la recopilación de la literatura en relación con la utilización de reactores de membrana para la electrorreducción de CO₂, haciendo especial hincapié en el tipo de membrana, configuración del reactor y material catalítico utilizado. Por lo tanto, se lleva a cabo una comparación del comportamiento de los sistemas en términos de eficiencia de Faraday hacia diferentes productos.

Original abstract

Climate change is among the greatest challenges for humankind in the 21st century. Carbon Capture and Utilisation (CCU) allows the production of value-added chemicals from CO₂, reducing at the same time the undesirable effects of global warming.

Among the available methods for CO₂ utilisation, the electrochemical reduction appears as a promising technological solution to store intermittent renewable energy in the form of chemical

bonds, leading to valuable chemicals such as formic acid, methanol or methane, which can be put back into the market.

The application of electrochemical membrane reactors (ecMRs) for the valorisation of CO_2 allows the separation of the catholyte and anolyte compartments, leading to an enhanced separation of reaction products and avoiding their re-oxidation. Among these membrane-based reactors, the utilisation of Membrane Electrode Assemblies (MEAs), where the cathode and anode are coupled with a conductive membrane, are gaining importance. Besides, gas diffusion electrodes (GDEs) are able to reduce mass transfer limitations and therefore, enhance efficiencies in the process of CO_2 electroreduction.

Thus, the aim of the present review is to compile the literature on the application of membrane reactors for CO₂ electroreduction, paying special attention to the type of membrane, reactor configuration and catalytic material in electrochemical reactors. Then, a performance comparison in terms of Faradaic efficiency for different products reported to date, is carried out.

Chemical Engineering Journal 305 (2016) 104-120

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide



^a Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Cantabria, Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria, Spain ^b Department of Chemical Engineering, University of the Basque Country, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

HIGHLIGHTS

• The evolution of electrochemical reactors for CO₂ utilisation is

- analysed.
 An analysis of different electrochemical reactor configurations is presented.
- The different products observed are analysed in terms of Faradaic efficiency.
- An analysis about the types of membranes and catalysts used is performed.

ARTICLE INFO

Article history: Received 3 August 2015 Received in revised form 23 March 2016 Accepted 6 May 2016 Available online 7 May 2016

Keywords: Reactors Electrocatalysts Membranes Carbon dioxide utilisation

G R A P H I C A L A B S T R A C T



ABSTRACT

Climate change is among the greatest challenges for humankind in the 21st century. Carbon Capture and Utilisation (CCU) allows the production of value-added chemicals from CO₂, reducing at the same time the undesirable effects of global warming.

Among the available methods for CO_2 utilisation, the electrochemical reduction appears as a promising technological solution to store intermittent renewable energy in the form of chemical bonds, leading to valuable chemicals such as formic acid, methanol or methane, which can be put back into the market.

The application of electrochemical membrane reactors (ecMRs) for the valorisation of CO_2 allows the separation of the catholyte and anolyte compartments, leading to an enhanced separation of reaction products and avoiding their re-oxidation. Among these membrane-based reactors, the utilisation of Membrane Electrode Assemblies (MEAs), where the cathode and anode are coupled with a conductive membrane, are gaining importance. Besides, gas diffusion electrodes (GDEs) are able to reduce mass transfer limitations and therefore, enhance efficiencies in the process of CO_2 electroreduction.

Thus, the aim of the present review is to compile the literature on the application of membrane reactors for CO_2 electroreduction, paying special attention to the type of membrane, reactor configuration and catalytic material in electrochemical reactors. Then, a performance comparison in terms of Faradaic efficiency for different products reported to date, is carried out.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1.	Introduction	105
2.	Electrocatalytic reaction analysis	105
3.	Electrocatalytic membrane reactors	106

* Corresponding author. *E-mail address:* angel.irabien@unican.es (A. Irabien).



Review



Chemical

Engineering Journal

4.	Main	results for CO ₂ utilisation in ecMRs	109
	4.1.	Liquid–Liquid (L–L) ecMRs	109
		4.1.1. L-L ecMRs based on CEMs	110
		4.1.2. L-L ecMRs based on AEMs	114
	4.2.	Gas-Liquid (G-L) ecMRs	116
		4.2.1. G-L ecMRs based on CEMs	. 117
	4.3.	Overview	117
5.	Concl	lusions and future prospects	118
	Ackn	nowledgements	118
	Refer	rences	118

1. Introduction

Climate change is one of the most significant challenges to achieving sustainable development. The emissions of carbon dioxide (CO_2) to the atmosphere need therefore to be drastically reduced in order to alleviate the proven effects of global warming [1,2].

Among the available CO_2 mitigation strategies, Carbon Capture and Utilisation (CCU) to produce useful chemicals from CO_2 [3–5] is particularly interesting, since it may alleviate our rely on fossil fuels for energy and chemical synthesis [6], promoting, at the same time, new technical sinks in the carbon life cycle.

There are different techniques to activate and convert CO_2 at low temperatures. Among them, photoreduction (photocatalysis), electrochemical reduction (electrocatalysis) and reforming of CO_2 are considered the most interesting ones [7]. However, the technology for CO_2 photoreduction is still incipient. Photocatalytic materials seem to be unstable and current efficiencies are still low. Besides, plasma methods are clean and fast, but their energy efficiency is still very low (around 6%). On the other hand, conventional methods (i.e. reforming) involve high cost associated to the needs of high thermal power [7].

In contrast, the electrocatalytic reduction of CO_2 is an attractive solution since it allows obtaining hydrocarbons and oxygenates with a simple procedure at low operation temperatures. In addition, this technique shows promise to reduce greenhouse gas emissions and control the anthropogenic carbon cycle by transforming CO_2 to fuels and chemicals [8]. Due to the environmental and potential economic benefits, different systems have been developed for the electrochemical conversion of CO_2 [9]. The efficiency of this process can be enhanced by selecting a highly active electrocatalytic material, increasing the pressure of CO_2 or applying efficient electrochemical reactor configurations (using gas diffusion electrodes (GDEs)), among others [10].

Besides, the application of membranes in electrochemical reactors for CO₂ reduction is also interesting, since it allows separating the cathodic and anodic reactions that occur simultaneously in a redox system. Thus, studies on CO₂ conversion in divided electrochemical membrane reactors (ecMRs) are commonly found in literature [11]. Membranes may play a very important role, since they allow the use of different catholyte and anolyte volumes, enhancing the separation of products and leading to technical advantages in the reduction process. Besides, Membrane Electrode Assemblies (MEAs), where cathode and anode are coupled with conductive membrane materials, are also an interesting approach. The literature shows the application of different ion exchange membranes for the electrochemical reduction of CO₂ in divided cells, namely cation exchange membranes (CEMs), usually Nafion[®], and anion exchange membranes (AEMs) such as Selemion[™]. In addition, the phases involved in these reactors has also been taken into account. Works based on gas phase at the cathode side are emerging with the aim to improve mass transfer limitations occurring in liquid phase systems due to the low solubility of CO₂ in water [12]. Moreover, the utilisation of gas phase in both, the cathode and anode compartments, has been reported in a few works [13,14], although the efficiencies of those systems are still low and further developments are needed.

There are several reviews on different aspects related to CO_2 electrochemical conversion [6,9,15–17]. However, none of them pays specific interest to the discussion on membrane reactor configurations for CO_2 electroreduction. Thus, the aim of the present review is to discuss the reports on different electrochemical membrane reactor configurations for CO_2 utilisation. A discussion of relevant studies on the topic are presented, emphasising on: membrane materials, electrochemical reactor designs and electrocatalysts for each system.

2. Electrocatalytic reaction analysis

The performance of a CO_2 electrochemical reduction process is in general evaluated in terms of *Faradaic efficiency* (*FE*), *energy efficiency* (*EE*) and *current density* (*CD*). The *FE* represents the percentage of electrons that end up in the desired product:

$$FE \ (\%) = \frac{z \cdot n \cdot F}{Q} \times 100 \tag{1}$$

where *z* is the number of exchanged electrons, *n* is the number of moles for a product, *F* is the Faraday constant (96,485 C mol⁻¹), and *Q* represents the charge passed in the system (C).

Besides, the *EE* refers to the amount of energy in the products divided by the amount of electrical energy put into the system [8], as defined by Eq. (2):

$$EE = \sum_{k} \frac{E_{k}^{0} \cdot FE_{k}}{E_{k}^{0} + \eta} \quad (dimensionless) \tag{2}$$

where E_k^0 is the equilibrium cell potential for a specific product k (V), FE_k is the *FE* of product k, and η is the cell overpotential (V) [6].

And finally, the *CD*, which is related to the conversion rate of the electrochemical reaction, usually expressed in MA cm⁻².

The goal for an efficient CO_2 electroreduction process is to achieve high *EEs* and reaction rates for CO_2 conversion (i.e., high *CDs*). Therefore, high *FEs* and low overpotentials on the cathode and anode are necessary in order to bring the technology closer to an industrial scale.

Moreover, the reduction products obtained from the electroreduction of CO_2 are diverse, mainly including carbon monoxide (CO), formic acid (HCOOH), formaldehyde (CH₂O), methanol (CH₃OH), methane (CH₄), ethylene (C₂H₄) or ethanol (CH₃CH₂OH), depending on the number of electrons involved as shown from Eqs. (3)–(9). It is also very common to find a mixture of products [6,16,18].

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$$
 (3)



Fig. 1. Mechanisms for the electrochemical reduction of CO_2 in water at metal surfaces reproduced with permission from Ref. [8].



Fig. 2. Distribution, by reduction product, of studies for CO^2 utilisation in ecMRs. Notation: \Box HCOOH; \Box CO; \Box CH₄; \Box C₂H₄; \boxplus C₂H₆; \Box CH₃OH; \Box dimethyl carbonate (DMC) [revised March 2016].

 $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCO_2H \tag{4}$

 $\mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- \to \mathrm{HCOO}^- \tag{5}$

 $\mathrm{CO}_2 + 4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e}^- \to \mathrm{HCHO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{6}$

 $CO_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow CH_3OH + H_2O \tag{7}$

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
 (8)

$$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 4H_2O \tag{9}$$

The mechanisms for CO_2 reduction on metallic electrodes have been hypothesised by several authors, as summarised in Fig. 1 [6.8,16].

In general, metal groups 1 and 2, which lead to CO and HCOOH formation, are widely found in the literature [19,20]. On the other hand, studies applying metals included in the group 3 for alcohols and hydrocarbon formation are less abundant [21,22].

In order to give an overview of the available literature in the valorisation of CO_2 using ecMRs, Fig. 2 shows the products distribution of reported systems.

HCOOH and CO are the main products in ecMRs, due to their lower number of electrons and protons exchanged required. Besides, the production of hydrocarbons (i.e. CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6) are gaining increasing importance, in spite of the higher number of electrons and protons required in the process [9,15]. On the other hand, CH_3OH (3%) and DMC (2%) have been scarcely found to be the main products in ecMR systems.

Considering the relevance of the cathode material in CO_2 electroreduction processes, Fig. 3 shows the type of catalysts applied for the production of different products in ecMR systems.

As observed, CO is generally obtained in ecMRs with Ag-based catalysts (90%). Besides, Sn-based materials are commonly reported for HCOOH production, although Pb, Pt, and Cu-based catalysts can be also active for HCOOH formation in ecMRs [20,23–25]. Cu-based catalyst have been mainly used for the electrochemical conversion of CO₂ to hydrocarbons and CH₃OH [21,26]. Moreover, DMC has been obtained at Pt–Nb catalysts (95% Pt). The figure, thus, demonstrates the importance of the cathodic material selection in the valorisation of CO₂, in order to achieve high efficiencies for different products.

Some electrocatalysts for the reduction of CO₂ gave desirable product selectivity under continuous operation, but only a few of them have resulted in high efficiency production (e.g. Sn and Pb to obtain HCOOH). In this way, the selectivity to the desired product with high efficiencies strongly depends on other aspects related to the process such as the composition of electrocatalysts, the reduction mechanisms for CO₂ reduction or operation conditions (pH, electrolyte, potential, temperature, pressure, etc.) [18].

3. Electrocatalytic membrane reactors

The main limitations of CO_2 valorisation processes are related to the slow kinetics of CO_2 electroreduction, high-energy consumption and the low *EE* of the process. To tackle those issues, different reactor configurations have been developed in order to enhance process performance and bring the technology for CO_2 electroreduction closer to an industrial scale [18].

This section analyses the different electrochemical reactor reported in literature, paying special attention to the relative position of the electrodes and the membrane in each configuration. The different reactor configurations employed along the time are presented in Figs. 4–7.

Firstly, undivided electrochemical reactors, in which dense plates-type electrodes are separated by a liquid phase that acts as both anolyte and catholyte (Fig. 4a) were conventionally used. In these cells, product recuperation is not simple and requires an additional separation step, increasing process costs.

Besides, Fig. 4b shows an ecMR with two compartments divided by an ion exchange membrane. In this case, the membrane isolates cathodic and anodic reactions that may occur simultaneously in an electrochemical process, leading to an enhanced separation of products and the avoidance of re-oxidation reactions [11]. Different research groups have applied plate electrodes in two-compartment cells separated with an



Fig. 3. Different catalysts applied for the formation of different products obtained. Notation: 🗌 Ag; 🛄 Ni; 📄 Sn; 🏢 Pb; 🛄 Pt; 🔳 Cu; 🛄 Cu-Sn.



Fig. 4. Conventional undivided electrochemical reactor (a) and; electrochemical reactor separated by an ion exchange membrane (b).

ion exchange membrane [19,23,24,26–36]. In general, the application of CEMs, where the transport of protons is favoured, is preferred [20,23,24,26,28–36] with respect to the use of AEMs [19,27], where species such as bicarbonate are mainly transported through the membrane.

The type of membrane [11], together with the selection of the electrolyte (e.g. H^+ or K^+ can cross the membrane in H_2O or KOH aqueous anolytes, respectively), is very important in the process. When a CEM is applied to the CO₂ electrochemical reduction process, the following reactions are observed [11]:

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$$
 (10)

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \to \mathrm{H}_{2} \tag{11}$$

However, with AEMs the anionic species travel from the cathode to the anode (e.g. HCO_3^- from an aqueous solution of KHCO₃ as catholyte). In this case, CO_2 evolved at the anode side and needs to be further separated from the O_2 generated. The typical reactions for the CO_2 electroreduction to CO using AEMs at the cathode side are as follows [11]:

$$3CO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow CO + 2HCO_3^-$$
 (12)

$$2CO_2 + 2H_2O + 2e^- \to H_2 + 2HCO_3^-$$
(13)

The main aspects that limit these electrochemical reactions are mass transport across the membrane, the nature of the reaction medium and the required protons in the process. The procedure to activate the membranes prior their use is also a key factor to achieve an enhanced CO_2 electrochemical reduction [37].



Fig. 5. Catalysts dispersed at the cathode coupled with an ion exchange membrane (a) and, both electrodes coupled with the membrane (MEA) (b).

Besides, polarisation losses in the electroreduction of CO_2 are usually related to the transport of species and concentration gradients, which may basically depend on the membrane. The effect of using a CEMs or AEMs on polarisation losses was recently studied by Singh et al. [38], concluding that losses when using a CEM are higher than those for an AEM or without membrane. In spite of that, most of the works on CO₂ electrochemical reduction are performed with Nafion® CEMs. Other variables such as cathode and anode overpotentials, mass transfer, pH between cathode and anode and other operation conditions (e.g. CO₂ flow and pressure, CD, etc) should be also taken into account in order to reduce polarisation losses. In general, CO₂ reduction to CO involves a high level of polarisation. However, this level decreases as the number of required electrons to produce a specific product increases. Besides, different ways to minimise polarisation losses, achieving high CDs to favour CO₂ reduction vs. hydrogen evolution reaction (HER) have been proposed [38]. It seems that the electrolyte should be close to neutral pH.

Moreover, in order to overcome mass transfer limitations occurring in ecMRs, GDEs, in which the catalytic material is dispersed by different methods onto a porous structure, have been used for the electrochemical valorisation of CO_2 [10,21,25,39–44]. The development of suitable supports to achieve a good catalyst dispersion and transport of reactants (i.e. CO_2) is essential for an enhanced efficiency of the process. Porous carbon papers have been usually applied for the fabrication of GDEs [39], although different polymers, which enhanced properties, are currently under development [45].

Depending on the relative position of the GDE with respect to the ion exchange membrane, different reactor configurations are reported (Fig. 5). Particularly, Fig. 5a shows a catalytic layer–membrane configuration [46]. Additionally, MEAs, where cathode-membrane-anode are coupled and thus, the contact and transport of species between the electrodes are enhanced, can be found in literature [11,47–49].

Furthermore, due to the low solubility of CO_2 in water and the possibility to avoid HER, the conversion of CO_2 directly in gas phase has aroused great interest recently [11,22,50–57]. In this

configuration, CO_2 transport resistances in the catholyte may be suppressed. Fig. 6 shows different reactor configuration approaches using CO_2 gas at the cathode.

The simplest configuration is shown in Fig. 6a, where a GDE is placed between the gas stream and the catholyte, separating both phases. An alternative is the replacement of the catholyte by a pH-buffer layer (aqueous salt solution), usually applied between the cathode and the membrane (Fig. 6b). This configuration permits the transport of ionic species (i.e. H^+) by using different aqueous salts such as KHCO₃ [11,50]. For instance, a large increase in the selectivity for CO evolution (efficiency of 82%) using a Ag-based catalyst as working electrode was observed with respect to a configuration in which the buffer layer was not included [11]. Wu et al. [50] discussed that the inclusion of a pH-buffer layer (0.1 M KHCO₃) allowed to dominate CO₂ reduction to HCOO⁻ (*FE* around 90%) over HER using a sprayed Sn ink onto a GDL as cathode.

Fig. 6c and d present the cell configuration for the reduction of CO_2 in gas phase. In the first case (Fig. 6c); the MEA contains a porous cathode coupled to the membrane, with the anolyte solution between the anode and membrane [51–53]. In the second configuration (Fig. 6d), the electrodes are sandwiched together with the membrane (MEA) [11,22,54–57] facilitating the transport of ionic species, which may be beneficial for an effective valorisation of CO_2 into more reduced products such as CH_4 and C_2H_4 [17].

Finally, the development of electroreduction processes completely in gas phase at both electrode compartments is under development. This configuration may overcome mass transfer limitations and facilitate the separation of products. The available literature in this regard is still scarce and it seems that further developments are required [13,14]. Cook et al. [13] firstly developed gas–gas ecMRs for CO₂ reduction using a Nafion[®] 117 membrane. They observed the formation of CH₄, C₂H₄ and C₂H₆ as major products. Besides, Fig. 7 shows the scheme of the electrocatalytic cell applied by Kriescher et al. [14] for CO₂ reduction to hydrocarbons. The effect of temperature in the electroreduction of CO₂ to hydrocarbons was analysed when CO₂ and N₂ were supplied to



Fig. 6. Different electrochemical reactor configurations for CO₂ valorisation in gas phase: gas phase at the cathode separated to the catholyte (a), gas phase at the cathode with a liquid buffer layer (b), cathode coupled to a membrane without buffer layer (c), and MEA configuration (d).

the cathode and anode compartments, respectively. The applied MEA consisted on a Fumatech®, Fumapem F-14001 CEM, a Cuelectrocatalyst (working electrode) and Ti covered with Ir as anode. The concentration of the desired product and current efficiencies were still very low (FE to $CH_4 = 0.12\%$ at 6 V and 70 °C). They finally suggest that a higher CO₂ residence time, the development of new membrane materials with high proton conductivity and low water transmission rates, and optimisation of the three-phase interface (electrode, proton conductor and catalyst) may lead to an enhanced electroreduction of CO₂ in gas phase. In any case, further efforts in highly active catalysts, durability of the electrodes and new reactor configurations should be tackled in order to apply this technology for technical applications. Finally, it is important to take into account the manufacture costs associated to the fabrication of electrochemical reactors, which is not generally discussed in the literature.

4. Main results for CO₂ utilisation in ecMRs

The section is divided into the two main electrochemical reactor configurations: (i) Liquid–Liquid (L-L) ecMRs (even though gas phase may also be present in the cathode side) and (ii) Gas–Liquid (G–L) ecMRs (where gas phase is only in the cathode). Then, the subsections are divided by the nature of the membranes and the applied catalysts, in order to give an overview of reported studies in terms of *FE*, *CD* and the voltage (*E*) required in each system with similar catalyst-based materials and membranes.

4.1. Liquid–Liquid (L–L) ecMRs

Table 1 summarises the type of membranes applied, catalytic materials and experimental conditions in L–L ecMRs for the electrochemical reduction of CO_2 . Most of the reported studies



Fig. 7. Gas-gas ecMR used by Kriescher et al. [55] reproduced with permission from Ref. [14].

employed proton conductive membranes (mainly Nafion[®]) to separate the catholyte to the anolyte, which usually consist of aqueous solutions of KHCO₃ and KOH, respectively [10,11,20,21,23,24,26,2 8-35,40-43,46,47,49,58-67] in comparison to those reports where cathode and anode chambers are separated by an AEM [19,27,36,54,68,69].

As it can be seen, CO, HCOOH, CH_4 and C_2H_4 are the most common products in L–L ecMRs. Besides, Ag, Sn or Pb, and Cu-based electrodes are the most common catalysts applied, since they allow to obtain CO, HCOOH and hydrocarbons, respectively, with high *FEs.*

The following subsections critically discuss the reported L–L ecMRs reactors according to the type of membranes and catalysts applied in the CO_2 electroreduction process.

4.1.1. L-L ecMRs based on CEMs

CEMs have been widely used in ecMR systems due to their enhanced properties for the transport of protons. Among the available materials, Nafion[®] is typically applied. A number of valueadded products, on dependence of the electrocatalytic materials applied, can be found in the literature as described hereafter.

4.1.1.1. Ag-based electrodes. In the first group, silver cathodes have been commonly used for CEM-based systems [11,42,47–49]. In this regard, Delacourt et al. [11] studied different reactor configurations for the electrochemical reduction of CO₂ to syngas (CO + H₂). A Nafion[®] membrane was used in a L–L ecMR to form a MEA. The catalytic layer consisted of acetylene black carbon and a polymer of the same nature, together with Ag catalyst. The experiments were carried out at 20 mA cm⁻² with a cathode potential of -1.42 V vs. SCE. A CO formation efficiency of 40% was achieved. In the same way, other researchers have also used different CEMs for the electrochemical reduction of CO₂ to syngas [42,47–49].

Rosen et al. [47] applied a sandwich style reactor with two liquids and gas channels with a Nafion[®] 117 membrane. An Ag nanopowder ink supported on Sigracet graphite GDL was used. The ionic liquid [emim] [Br] was used as catholyte, obtaining a *FE* to CO higher than 96% as a function of the potential cell applied. Besides, *FE* to H₂ formation was very low. The *EE* observed ranged between 50% to 90% at 1.5 V. Salehi-Khojin et al. [48] also used a Nafion[®] membrane in a L–L ecMR. The rate for CO₂ conversion was about 10 times higher on 5 nm Ag nanoparticles (NPs) than on a bulk Ag electrode.

Moreover, Rosen et al. [49] also used Ag NPs and the ionic liquid [emim] [BF₄] for the electroreduction of CO_2 . They showed that the addition of water to the ionic liquid increased the efficiency for CO_2

conversion to CO. The maximum *FE* to CO achieved in this system was nearly 100% when 89.5 mol% water was added to the ionic liquid. Besides, Yano et al. [42] used a Selemion^M CEM to separate the cathode and anode compartments, with a GLS (gas–liquid–solid)/ Ag electrode and 0.5 M KCl. The effect of the pH was studied. The *FE* to CO was higher than 45% using a GLS–Ag electrode. Besides, a CO conversion near 100% was observed when AgNO₃ was added to the electrolyte at pH = 3.5, concluding that *FE* decreased as the pH increased.

Overall, it seems that an appropriate catholyte and pH conditions are crucial for an enhanced CO_2 electrochemical conversion. Besides, the application of highly conductive ionic liquids for the reduction process seems to be beneficial [70]. The use of CEMs for the electrochemical reduction of CO_2 to CO in Ag-based electrodes in combination with ionic liquids as electrolytes showed *FEs* to CO near 100%.

4.1.1.2. *Cu-based electrodes.* Moreover, several authors reported the application of Cu-based catalysts in combination with CEMs for the electrochemical reduction of CO_2 into valuable products [21,23,2 6,28,29,31–35,46,59–62,64–66,71]. The conversion efficiencies have been found to be directly linked to the type of Cu catalyst used in the working electrode (Cu foil, Cu mesh, Cu NPs, etc).

Ogura et al. [71] applied a Cu mesh in order to evaluate the influence of different potassium halides (KCl, KBr and KI) as catholytes at pH = 3. A Nafion[®] 117 membrane was used to divide the anode and cathode compartments. They concluded that the presence of Cu-halide anions facilitated the electron transfer and the current density. The reduction of CO₂ increases in the following order $Cl^- < Br^- < I^-$. A tinned-Cu mesh cathode together with a Nafion[®] 450 membrane has also been proposed to electroreduce CO₂ to HCOOH, H₂, CO and CH₄ in L-L ecMR [23] with a pure CO₂, or a mixture of CO₂ and N₂, in gas phase combined with a 0.45 M KHCO₃ catholyte. The experiments were carried out near ambient conditions and over a CD range of 22 to 178 mA cm^{-2} . The FEs achieved for each product in the factorial design of experiments carried were 23-71% to HCOOH, 24-86% to H₂, 0-5% to CO and 0-0.3% to CH₄. They also showed that current efficiency increases with CO₂ concentration. The maximum FE to HCOOH (*FE* = 86%) was obtained at 22 mA cm⁻². Kas et al. [28] used a three-electrode assembly in order to analyse the catalytic activity for the electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons. Cuprous oxide films were electrodeposited onto Cu plates as working electrodes, with a Nafion[®] 112 membrane separating the cathode and anode compartments. A 0.1 M KHCO₃ solution (pH = 6.8) was used as catholyte with CO_2 gas to produce CO, CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6 at a FE of 0-4%, 1-5%, 20% and 2.5%, respectively, at an applied voltage of -1.1 V vs. RHE.

Gonçalves et al. [31,32] evaluated a Cu mesh and a modified Cu electrode for the reduction of CO₂. The Cu-modified materials showed and improved efficiency for the electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons in comparison to a Cu mesh, with a FE has high as 33% and 10% for C₂H₄ and CH₄, respectively. Manthiram et al. [64] demonstrated that well-dispersed Cu NPs over glassy carbon (working electrode) show high FEs to CH₄ from CO₂ reduction using a two-compartment flow cell. A Selemion[™] membrane separated the working and counter electrode compartments, which are filled with an aqueous solution of 0.1 M NaHCO₃. A FE to $CH_4 = 76\%$ was obtained at -1.55 V vs. Ag/AgCl, higher than the obtained values at Cu foils for the same conditions ($FE \sim 40\%$). The authors suggested that these prepared Cu-based electrodes may help achieving enhancement for the electrochemical reduction of CO₂ to CH₄, minimising polarisation losses and maximising the energy efficiency.

Moreover, Kas et al. [65] suggested that the concentration of the electrolyte could strongly affect the selectivity of the electrochem-

 Table 1

 Experimental conditions, catalytic materials, main products and significant results for CO_2 valorisation in L-L ecMRs.

Membrane	Cathode	Anode	Catholyte	Anolyte	Products	E (V vs. Ag/AgCl)/ CD (mA cm ⁻²)	Main results	P (atm)/ T (°C)	Ref.
Nafion®	Sn-GDE	Pt plate	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	НСООН, Н ₂ , СО,	-/50	FE HCOOH = 93%	1/25	[10]
Nafion®	Ag	Pt-Ir (1:1) Junit	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KOH	CO, H ₂	-1.38/-	FE CO = 40%	1/25	[11]
Selemion [™] (AEM)	Ag foil	Pt foil	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	СО, Н ₂ , НСООН, СН4, СН ₃ ОН, С.Н-ОН	-1.6 to -1.3/-	FE CO = 90%; HCOOH = 8%	1/25	[19]
Nafion [®] 117 Nafion [®] 117	Pb plate Cu ₂ O	DSA Platinized	CO ₂ , KCl + KHCO ₃ CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KOH Aq. KHCO ₃	C2/1501 HCOOH CH ₃ OH	-/2.5 -1.3/-	FE HCOOH = 94.7% (14.4 mg/L) FE CH ₃ OH = 45.7%	1/25 1/25	[20] [21]
Nafion® 450	Mesh tinned-Cu plate	Platinized titanium	CO ₂ y N ₂ , KHCO ₃	Aq. KOH	HCOOH, H ₂ , CO, CH ₄	-/22	FE HCOOH = 86%	1/25	[23]
Nafion [®] 117	Sn plate	DSA	CO ₂ , KCl + KHCO ₃	Aq. KOH	Ноон	-/12.25	FE HCOOH = 70%	1/25	[24]
Polymer electrolyte membrane	Pt-Glassy carbon electrode	Pt wire	Deionised water or KHCO ₂	Pure deionised water	НСООН	-/-	HCOOH: continuous mode (0–35 mM); discontinuous mode (0–18 mM)	1/25	[25]
Nafion [®] 117	Cu foil	Pt foil	CO ₂ , LiOH in	KOH in CH ₃ OH	СН ₄ , С ₂ Н ₄ , СО, исоон	-4/-	FE (CH ₄ + C ₂ H ₄)= 78%	-/-30	[26]
Selemion [™] (AEM)	Cu foil	Pt foil	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	16 different products	-1.35 to $-1.07/-$	FE CH ₄ = 40%; C ₂ H ₄ = 25%; HCOOH = 23%	I	[27]
Nafion® 112 Nafion® 117 or no	Cu ₂ O films Cu nlate	Pt mesh Pt nlate	CO ₂ , KHCO ₃ CO ₂ , NaOH or KOH	Aq. KHCO ₃ NaOH or KOH	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , CH ₄ , CO	-1.3/- -/-	FE $C_2H_4 = 20\%$; $CH_4 = 5\%$; $CO = 4\%$; $C_2H_6 = 2.5\%$ Without membrane and using KOH: FF	1/25	[28]
membrane	cu plate	ו ר אומור	in CH ₃ OH	in CH ₃ OH	C114, 112		$CH_4 = 35.6\%$	C7 /7.1	[r]
Nafion [®] 117	Pt/Nb plate (95% Pt)	Pt/Nb plate (95% Pt)	CO ₂ , CH ₃ OH + [bmim] [Br] + CH ₃ OK	CH ₃ OH + [bmim] [Br] + CH ₃ OK	DMC	-/-	DMC: 11.37 mM	I	[30]
CEM	Modified Cu electrodes	Pt mesh	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , H ₂ , CO	-1.9/-	FE C ₂ H ₄ = 33%; CH ₄ = 10%	1/25	[31]
CEM	Cu mesh	Pt mesh	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , H ₂ , CO	-1.9/-	FE CH ₄ = 15%; C_2H_4 = 8%	1/25	[32]
Nafion [®] 117	Cu foil	Pt foil	CO ₂ , sodium salts	KOH in CH ₃ OH	CH4, C2H4, HCOOH,	-3/-	FE CH ₄ = 70.5% in NaClO ₄ /CH ₃ OH	-/-30	[33]
Nafion [®] 117	Cu wire	Pt plate	CO ₂ , LiClO ₄ in CH ₂ OH	Aq. H ₂ SO ₄	со, п ₂ СН ₄ , С ₂ Н ₄ , СО, нгоон сн _а соон	*3/-	20 bar: FE CH ₄ = 25.5%; CO = 15.1%; HCOOH = 22 1%: CH ₂ COOH = 40.2%	1- 60/-	[34]
Selemion TM (CEM)	Cu-halide electrodes	Pt plate	CO ₂ , potassium halides	Aq. potassium halides	СН4, С2H4, С2H6, СО С2H-OH H2	-2.4/-	Cube lectrod and KBr electrolyte: FE $C_{H} = 70 \text{e}^{\infty}$. $C_{H} = 5 \text{e}^{\infty}$		[35]
FAB (AEM) or no membrane	Pt/Nb plate (95% Pt)	Pt/Nb plate (95% Pt)	CO ₂ , CH ₃ OH + [bmim] [Br] + CH ₅ OK	CH ₃ OH + [bmim] [Br] + CH ₂ OK	DMC	-/-	Undivided cell: 80.85 mM; FAB membrane: 9.74 mM	I	[36]
Nafion [®] 117	Sn-GDE	DSA	CO_2 , KCI + KHCO ₃	Aq. KOH	НОООН	-/-	FE HCOOH = 70% (1348 mg/L)	1/25	[40]
Nafion® 117	Sn-GDE	Pt foil	CO ₂ , KHCO ₃	Water	HCOOH	-1.8/-	FE HCOOH = 78%	-/25	[41]
Selemion (LEIVI) Nafion [®]	Net Ag-electrode Sn-GDE + PTFE	Pt plate Pt foil	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO3 Aq. KHCO3	HCOOH	-/- -1.8/-	AgNU3 added to the electrolyte). FE CU > 45% FE HCOOH = 87%	- -/25	[42] [43]
Nafion [®] 117	Pt NP-CNT	Pt rod	co ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	нсоон, сн ₃ соон	-/-	HCOOH = 2.3 \times 10 ⁻⁴ M; CH ₃ COOH = 1.8 \times 10 ⁻⁴ M	-/25	[46]
Nation® 117 Nafion® 117	Ag - Graphite GDL Ag NP	Pt black NP Pt NP	CO ₂ , [emim] [Br] CO ₂ , Aq. [bmim]	Aq. H ₂ SO4 Aq. H ₂ SO4	CO, H ₂ CO	-1.5/- -/-	FE CO > 9% (H ₂ balance) FE CO ~ 100% when 89.5 mol% water was added to	-/22	[47] [49]
Selemion TM (AEM)	Cu mesocrystals	Pt mesh	[BF4] CO ₂ , KHCO ₂	Aq. KHCO ₃	НСООН. СН4. СъН4.	-1.4 to -0.9/-	the [bmim] [BF ₄] FE_C-H. <i>=</i> 27,2%: HCOOH = 17.5%: CO = 7.5%:	I	[54]
Nafion [®] 961 and Nafion [®]	Dh nlate	IrO,/Ta.O.		An KOH	со, Н ₂ нспон	Ĺ	CH ₄ = 2.7% FF HCOOH = 93% HCOOH at 2 mA/cm ² HCOOH	2011	[58]
430	i d'place	II 02/ 18205	$K_2 HPO_4 + H_3 PO_4$	HON BU		7	concentration increases with CD (max. = 0.016 M)	[7]1	[02]
Nafion®	Electrocatalysts: Cu, CuO, ZnO, Mo ₂ C,	Pt/C (40% wt)	CO ₂ , KHCO ₃ or KOH or DMF	Water	1	-/-	Cu, CuO, ZnO, Co ₃ O ₄ actives catalysts in the protocol	1/25	[59]

111

(continued on next page)

e,	
ĩ	
ti.	
Е	
<u>,</u>	
_	
5	
Ĩ,	
-	

Membrane	Cathode	Anode	Catholyte	Anolyte	Products	E (V vs. Ag/AgCl)/ CD (mA cm^{-2})	Main results	P (atm)/ T (°C)	Ref.
Nafion® 112	Co ₃ O ₄ Cu NWs or Cu NNs	Pt foil	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	CH4, C ₂ H4, HCOOH,	-1.5 to -1.1/-	Cu NWS: FE $C_2H_4 = 12\%$; Cu NNS: FE $CH_4 = 14\%$ and	-/10	[09]
Selemion [™] (CEM)	Cu	I	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	п2 CH4, C2H4, CO, ИСООЦ	-1.64/-	HCOUT = 48% $FCH_4 = 33.3\%; C_2H_4 = 25.5\%$ at -1.44 V and 5 mA/ HC_2	-/19	[61]
CEM	Crystal Cu	I	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	нсион CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, НСООН, H ₂ ,	-1.75/-	cm ⁻ Cu (110): FE CH ₄ = 49.5%; C ₂ H ₄ = 15.1%	-/18	[62]
Nafion [®] 117 Selemion [™]	Sn-GDE Cu NP over glassy	DSA -	CO ₂ , KCl + KHCO ₃ CO ₂ , NaHCO ₃	Aq. KOH Aq. NaHCO ₃	alcohols HCOOH CH4, H2	-2/90 -1.55/-	FE HCOOH = 70% (1519 mg/L) FE CH4 = 76%	1/25 1.2/25	[63] [64]
Nafion [®] 112	carbon Cu ₂ O electrodeposited	Pt mesh	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	CH_4 , C_2H_4 , H_2 , CO ,	-1.9/-	FE CH ₄ = 21% ; C ₂ H ₄ = 11% ; H ₂ = 50%	1/-	[65]
Nafion®	Cu foil	Pt mesh	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	нсоон СН ₄ , С ₂ Н ₄ , Н ₂ , СО	-1.65 to -1.4/-	FE CH ₄ = $0-70\%$; C ₂ H ₄ = $0-35\%$; H ₂ = $10-95\%$;	I	[99]
Nafion®	Fe NP over GDL	Pt wire	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	HCOOH, CH ₃ COOH,	-/1-	CO = 0-13% Global productivity: 1.75 × 10 ⁻² mmol h ⁻¹	-/25	[67]
Selemion [™] (AEM)	Cu ₂ O-derived Cu	Pt wire	CO ₂ , KHCO ₃ , PdCl ₂	Aq. KHCO ₃	сн _з он C ₂ H ₆ , H ₂ , alcohols,	-1.2/-	FE $C_2H_6 = 30\%$; $H_2 = 15\%$; alcohols < 15%; CH_4 , C_2H_4	I	[68]
Selemion TM (AEM)	Cu ₂ O layers into Cu disc	Pt wire	CO ₂ , KHCO ₃	Aq. KHCO ₃	сн4, с ₂ н4, со С ₂ Н4, Н ₂ , С ₂ Н5ОН, СН4, СО, НСООН	-1.2/-	and $c_0 = uaces$ FE $C_2H_4 = 39\%$; $H_2 \sim 50\%$; rest of products < 10%	I	[69]
* Ref. electrode: Pb(Hg)x/F	bSO4/SO4								

Cell voltage of 1 V between electrodes

ical reduction of CO₂ to hydrocarbons. Cu–NPs over Cu substrates were used as working electrodes in a two-compartment stainless-steel autoclave reactor, in which a Nafion® 112 membrane divided the cathode and anode (Pt mesh) compartments. A 0.5 M KHCO₃ aqueous solution allows to obtain FEs of 21%, 11% and 50% for CH₄, C₂H₄ and H₂, respectively, at -1.9 V vs. Ag/AgCl and 1 atm. However, decreasing the electrolyte concentration to 0.1 M results in an increased FE to C_2H_4 (36%) in the same conditions. Besides, C₂H₄ formation is favoured by increasing CO₂ pressure to 9 atm. From these results, it can be concluded that the concentration of the electrolyte has an important effect in the selectivity of the electrochemical reduction of CO2 into hydrocarbons. The same idea was supported by Varela et al. [66] in an Htype cell divided by a Nafion® membrane using the same electrolyte (aq. KHCO₃ solution). A Cu foil and a Pt mesh were used as working and counter electrodes, respectively. The maximum FE to CH_4 (70%) was obtained at -1.6 V vs. Ag/AgCl, applying a 0.2 M KHCO₃ concentration as electrolyte. According to the work developed by Kas et al. [65], the application of electrolytes with high buffer capacity (i.e. high KHCO₃ concentration) increase FE to CH₄ and H₂ over C₂H₄. They also added that C₂H₄ formation is not affected by local pH at low overpotentials (proton/electron transfer is not the rate determining step in the formation process).

Kaneco et al. used a Cu foil as cathode with different sodium salts in CH₃OH [33] or LiOH [26]. A Nafion[®] 117 membrane was used in both cases to separate the cathode and anode sides, and high negative V vs. Ag/AgCl were applied in the cell. When a NaClO₄/CH₃OH mixture was used as electrolyte [33] the FE to CH₄ was 70.5% at -3 V. In the second case [26], the FE to CH₄ + C₂- H_4 was as high as 78% at -4 V. The positive effect of sodium salts in CH₄ selective production was then proven. Aydin et al. [34] used a Cu wire with polypyrrol-coated electrocatalyst. A lithium salt (LiClO₄) in methanol was used as catholyte with a Nafion[®] 117 membrane separating the chambers. High-pressure experiments (10, 20, 40, and 60 bars) in a CO₂ atmosphere were performed. At 20 bar, FE was as high as 25.5% and 3.1% for CH₄ and C₂H₄, respectively. Other different products such as CO. HCOOH and acetic acid were also detected with a FE of 15.1%, 22.1% and 40.2%, respectively. Yano et al. [35] used a CEM (Selemion[™]) and a Cu mesh or Cu (I) halide-confined mesh with the same catholyte and anolyte solutions based on aqueous potassium halides. The study seeks to analyse the influence of different Cu-halides electrodes at -2.4 V vs. Ag/AgCl applied potential. The CuBr electrode presented higher FE to C_2H_4 when KBr was used as electrolyte (FE = 79.5% and 5.8% to C_2H_4 and to CH_4 , respectively). Cul and CuCl have been also used as electrodes in this system, and the FE to C₂H₄ in each case was 72.8% and 60.5%, respectively. The study showed that Cu halide-confined meshes enhanced the FE to C₂H₄ in comparison to a Cu mesh electrode (FE of 40% to C_2H_4 in KCl solution).

Xie et al. [60] used a two compartments cell based on modified Cu electrodes (Cu nanowires or Cu nanoneedles), 0.1 M KHCO₃ as electrolyte and a Nafion[®] 112 membrane. Cu nanowires presented better results in terms of FE to C_2H_4 (12% at -1.3 V vs. RHE) whereas Cu nanoneedles led to the highest FE to CH4 (14% at -1.2 V) and to HCOOH (48% at -0.9 V). Hori et al. [61,62] also used a CEM to separate the cathode and the anode in L-L ecMRs. The performance of different metal electrodes as cathode catalyst [61] and different Cu single crystal electrodes [62] were studied to analyse their influence in CH₄ and C₂H₄ production. The highest FE was observed for a Cu electrode at -1.44 V vs. NHE at 5 mA cm⁻² (33.3% CH₄ and 25.5% C₂H₄) [61]. In a second study [62], higher FEs to CH₄ were achieved when a Cu (110) electrode was used (49.5% CH₄ and 15.1% C_2H_4 at -1.55 V and 5 mA cm⁻²). The influence of CD in the FE to hydrocarbons was also tested. At low current densities (2.5 mA cm^{-2}), the FE to hydrocarbons dropped, so high CDs were needed in these systems. A higher FE to CH₄ and to C₂H₆ were observed in an H-type electrochemical cell divided by a glass frit [72] using pure or electrodeposited Cu in CuSO₄ 0.25 M (Cu/Cu-H) or 0.025 M (Cu/Cu-L) baths. Results with a pure Cu electrode showed that *FE* to CH₄ was about 28% at -1.2 V and *FE* to C₂H₆ was about 15% at -1 V. The highest *FE* to C₂H₆ in this work was achieved on Cu/Cu-L electrodes with a value of 43% at -1.2 V. When a Cu/Cu-H electrode was used, a *FE* to CH₄ and to C₂H₆ of about 20% and 27%, respectively, was observed at -1.2 V [72].

Ampelli et al. [46] studied the influence of the phase used in the cathode. They carried out a comparison in terms of productivity and type of products at the same conditions (electrodes and reaction). In these reactors, a Nafion[®] membrane was used to separate the compartments and different metal NPs such as Co, Cu, Fe and Pt were supported over functionalized carbon nanotubes (CNTs) or commercial carbon black (CB), forming a GDE as represented in Fig. 8. The differences between the systems are the type of electrolyte at the anode compartment (KHCO₃ in L–L ecMR and KCl in G-L ecMR).

Different products were detected in each configuration. HCOOH, acetic acid and CH₃OH were obtained as traces in the L–L ecMR. The order of product formation was on dependence of the metal catalyst applied: Pt-CNT ~ Fe-CNT > Cu-CNT > Fe-carbon black in the L–L ecMR. In addition, the reaction mechanisms were analysed in both cases [46]. The absence of the electrolyte and the higher CO₂ concentration at the catalyst surface could inhibit the mechanisms for electron transfer, favouring the CO₂ dissociation to CO at the different metals used as catalysts.

Yim et al. [29] studied the influence of the membrane in a L–L ecMR using CH₃OH as a solvent. A Cu plate was used as cathode for CH₄ production. The results showed that the electrochemical cell without membrane presented better results (*FE* = 35.6% to CH₄) in comparison to the system with a Nafion[®] 117 membrane.

Albo et al. [21] studied the electrochemical reduction of CO_2 into CH_3OH using Cu_2O and Cu_2O/ZnO -catalysed carbon papers. A Nafion[®] 117 membrane was also used to separate the cathode and anode compartments. When a Cu_2O -carbon paper electrode was used, a *FE* to CH_3OH of 45.7% was achieved, but a rapid deactivation of the material occurred. In any case, a stable modest *FE* of 17.7% was obtained is Cu_2O/ZnO (1:1)-based systems at -1.3 V vs. Ag/AgCl, so the use of Cu_2O -ZnO mixtures for the continuous electrochemical CO_2 reduction to CH_3OH showed promise. Recently, the technical possibilities for the electrochemical reduction of CO_2 into CH_3OH has been reviewed [73].

Regarding the possibility of suppressing the liquid phase from the catholyte (to avoid transfer limitation due to the low solubility



Fig. 8. Representation of the GDE used for CO_2 electrochemical reduction in the work from Ampelli et al. [46] reproduced with permission from Ref. [46].

of CO₂ in water), Genovese et al. [67] made a comparison between liquid (L–L ecMR) and gas (G–L ecMR) conditions in the production of fuels from CO₂ reduction. Different metallic NPs (Fe or Cu) supported on GDL were tested as working electrodes, whereas a Pt wire was used at the anode side. A CEM (Nafion[®]) divided the cell compartments filled with a 0.5 M KHCO₃ solution in the anode side. Alcohols and traces of hydrocarbons were observed in gasphase studies, while liquid phase experiments mainly produced HCOOH, CH₃COOH and traces of CH₃OH. As a conclusion, liquid phase CO₂ reduction allowed to achieve higher productivity values (5×10^{-3} mmol h⁻¹ over 1.5×10^{-4} mmol h⁻¹ in gas phase, using Cu-GDL-based materials), minimising also the HER.

As can be deduced from the discussion above, the catalyst plays a main role in the electrochemical reduction of CO_2 , so a correct catalyst selection for each process is essential. For this purpose, Singh et al. [59] developed a catalytic activity protocol for the electrochemical reduction of CO_2 . Different electrocatalysts (Cu, CuO, ZnO, Mo₂C and Co₃O₄) were supported into a GDL, forming the cathodes. A Nafion[®] membrane was sandwiched between the electrodes. Cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV) analyses were carried out, whilst the cathode side of the reactor was fed with a CO₂ saturated 0.5 M KHCO₃ solution. They concluded that Cu, CuO, ZnO and Co₃O₄ were actives in the proposed protocol for the electrochemical reduction of CO₂.

Overall, Cu-based electrodes have been widely used as working electrodes. It seems that nanomaterial-based electrodes may enhance the electroreduction of CO_2 to hydrocarbons (mainly CH_4 and C_2H_4) [64]. Besides, electrolyte type and its concentration seem to be crucial for an efficient CO_2 electroreduction process. Finally, the utilisation of Cu-halides meshes is favourable, attending to the high *FE* to C_2H_4 (79.5%) in L–L ecMRs divided by a CEM, in comparison to the *FE* achieved with Cu-mesh electrodes [35].

4.1.1.3. Sn and Pb-based electrodes. Many authors have focused their research on the utilisation of tin and lead catalysts for the electroreduction of CO₂ in L-L ecMRs [10,20,24,40,41,43,58,63] with the aim of producing HCOOH with high FEs. Kopljar et al. [10] studied the feasibility of the electrochemical production of HCOOH within an industrial environment. A proton conductive membrane (Nafion[®]) was used to separate the cathode and anode chamber that were filled with an aqueous solution of KHCO₃. A high FE (>80%) was obtained at 200 mA cm⁻² and pH = 10, whereas the FE to CO and H₂ was approximately 10%. A maximum FE of 93% to HCOOH was achieved at 50 mA cm^{-2} . In the same way, Wang et al. [41] carried out different electrochemical measurements (i.e., CV and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)), in order to analyse the FE to HCOOH formation. The electrolyte was a KHCO₃-based solution in a wide range of concentrations. When a concentration of KHCO₃ equal to 0.5 M is used, a maximum FE of 78% to HCOOH was achieved at an applied potential of -1.8 V. Wang et al. [43] reached performance enhancements by adding polytetrafluoroethylene (PTFE) into the catalyst layer. This made possible to increase the catalytic surface area and CO₂ diffusion. The highest FE was around 87% at -1.8 V vs. Ag/AgCl when 11.1 wt%. of PTFE was added, improving the FE to HOOCH to a value of 25.4%. As can be noticed from these studies, the type and concentration of the electrolytes have a great influence on the maximum FE that could be achieved. Besides, improvements in the catalyst layer by adding different compounds are also an interesting approach.

Moreover, Alvarez-Guerra et al. [20] used a Pb plate as cathode and a solution of 0.45 M KHCO₃ + 0.5 M KCl as catholyte. The highest *FE* to HCOOH achieved was 94.7% at low current density values (2.5 mA cm⁻²) with a measured concentration of 14.4 mg L⁻¹. At the same conditions, a Sn plate was used as working electrode to compare the performance of the process in terms of rate of HCOOH production and *FE* [24]. With a Sn cathode, the rates for HCOOH production were 25% higher with efficiencies around 70%. Considering these results, Del Castillo et al. [40] applied GDEs loaded with Sn particles with the aim of operating at higher *CDs*. This Sn-GDE configuration led to higher concentrations (885 and 1348 mg L⁻¹), maintaining an efficiency of about 70%. One year later, Del Castillo et al. [63] analysed the effect of metal loading and Sn-particle size in Sn-GDE electrodes in order to improve HCOOH formation rates. The best results were observed with a catalytic loading of 0.75 mg Sn cm⁻² and a particle size of 150 nm, achieving *FEs* around 70% to HCOOH at 90 mA cm⁻², with rates and concentration over 3.2 mmol m⁻² s⁻¹ and 1.5 g L⁻¹, respectively. They concluded that the use of smaller Sn-NPs (<150 nm) and carbon supports for the electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH might allow further improvements in the process.

The utilisation of Pb-based catalyst as cathodes for the electroreduction of CO₂ to HCOOH in L-L ecMRs has been also considered by Subramanian et al. [58], in which the anode and the cathode chambers were separated by a composite perfluoro polymer CEM. CO₂ was absorbed in a 0.2 M K₂HPO₄ + H₃PO₄ solution, which was fed to the cathode chamber, obtaining a maximum FE to HCOOH of 93% at 2 mA cm⁻². They also showed that HCOOH concentration increases with CD. The highest measured value was 0.016 mol L^{-1} (1085 mg L^{-1}), which is in the range of those concentrations obtained by Del Castillo et al. [40] using DSA as anode. It should be remarked that the utilisation of GDEs led to high FE when Sn and Pt are used as cathode and anode catalysts, respectively. In order to analyse the viability of HCOOH production from CO₂ electroreduction, Dominguez-Ramos et al. [74] studied the global warming footprint associated to the process, identifying different scenarios and concluding that the requirements of energy and materials are too high to ensure a sustainable production of HCOOH from CO₂ electroreduction and thus, future technical advances are required.

In general, Sn-based catalysts allow obtaining HCOOH from CO_2 reduction with higher *CDs* when compared to Pb-based catalyst, even though Pb-based catalysts have been commonly used for this process, as found in literature. Besides, the modification of the catalyst layer by adding different compounds, the utilisation of GDEs based on NPs and alterations in the electrolyte may enhance the *FE* and concentration of HCOOH at the reactor outlet.

4.1.1.4. Pt-based electrodes. In addition, Pt-based catalysts have been used for the electrochemical valorisation of CO₂ in L-L ecMRs for DMC synthesis [30] and CO₂ electroreduction to HCOOH [25]. Garcia-Herrero et al. [30] used a Pt/Nb plate (95% Pt) with 200 mL of CH₃OH in combination with the ionic liquid [bmim] [Br] and potassium methoxide as electrolyte. A Nafion[®] 117 membrane divided the cell. A concentration of 11.37 mM was achieved when the electrolyte is formed by 80% CH₃OH, 15% ionic liquid and 5% CH₃OK. On the other hand, Tamilarasan et al. [25] used a glassy carbon electrode with a Pt catalytic loading of 1 mg cm^{-2} at the cathode in a 0.5 M KHCO₃ solution. A polymer electrolyte membrane was applied and the influence of operation mode in the cell (continuous or discontinuous) was evaluated for HCOOH production at ambient conditions. The results showed that higher concentrations can be obtained (almost double) in a continuous operation mode (0 to 35 mmol L^{-1}) in comparison to 18 mmol L^{-1} in a discontinuous operation mode.

In conclusion, many researchers used CEMs, in particular Nafion[®] membranes, for the electrochemical reduction of CO_2 in L–L ecMRs. Most of the anodes studied are based on Pt plates. However, different catalyst materials and electrolytes at the cathode compartment have been tested depending on the desired product. High *FEs* to HCOOH and CO have been achieved using CEMs, whereas further studies seem to be needed in order to

achieve higher *FE* and concentrations for the formation of hydrocarbons using ecMRs.

4.1.2. L-L ecMRs based on AEMs

Materials based on Ag, Cu and Pt have been widely used as working electrodes for the electrochemical reduction of CO_2 in order to obtain CO, hydrocarbons and DMC, respectively, using AEMs. Besides, Pt has been commonly reported as anode in these systems [19,27,36,54,68,69].

Hatsukade et al. [19] studied the electrochemical reduction of CO_2 on silver surfaces. An Ag foil was used as cathode, and an AEM was placed between the electrodes to mitigate the transport of liquid products from the working to the counter electrode. A solution of 0.1 M KHCO₃ was utilised as electrolyte (pH = 6.8 at the catholyte) and a voltage range of -0.6 to -1.42 V vs. RHE was applied to the cell. CO and H₂ were the main products obtained, with also HCOOH, CH₄, CH₃OH and C₂H₅OH. The *FE* range for H₂, CO, HCOOH and other products formation were 10–100%, 5–90%, 2–8% and <0.1%, respectively. A *FE* = 90% to CO was achieved at -1.1 V vs. RHE, whereas a *FE* = 8% to HCOOH was obtained at -1.4 V vs. RHE.

Regarding Cu-based catalysts, Kuhl et al. [27] tested a Cu foil in order to analyse the multicarbon products formed from CO₂ electroreduction, being 16 the different products observed such as CH₄, C₂H₄ and HCOOH, together with ethylene glycol, glycoladehyde, hydroxyacetone, acetone or glyoxal, which are not common CO₂ electroreduction products. A *FE* of 40% to CH₄ was achieved at -1.15 V, whereas C₂H₄ and HCOOH were detected with a *FE* of 25% at -1.05 V and 23% *FE* at -0.87 V, respectively. Besides, Chen et al. [54] applied different Cu-based catalysts (Cu mesocrystals, Cu NPs and electropolished Cu) for the electroreduction of CO₂ in an aqueous solution of KHCO₃. The highest *FEs* were achieved when applying Cu mesocrystals, with values of 27.2%, 17.5%, 7.5% and 2.7% for the production of C₂H₄, HCOOH, CO and CH₄, respectively, at different potentials.

In addition, Chen et al. [68] evaluated the influence of electrolyte conditions using Cu₂O-derived catalyst in order to electroreduce CO₂ to C₂H₆ in a three-electrode cell with a 0.1 M KHCO₃ solution, when an AEM (Selemion^M) separated cathode and anode compartments. The FE to C_2H_4 was 30% at -1.2 V vs. Ag/AgCl, while traces of C_2H_6 were observed. The other products obtained were H₂, HCOOH and alcohols. Besides, adding PdCl₂ (100 mg) to the electrolyte at the same operation conditions, produced increases in the FE to C_2H_6 , with values of 30% at -1.2 V vs. Ag/AgCl. They proposed that C_2H_4 is firstly produced from CO_2 reduction at Cu sites. Afterwards, the hydrogenation of C₂H₄ with the assistance of PdCl₂ occurs to produce C₂H₆. By contrast, other Pd-based particles were also tested, obtaining different conversion efficiencies. Ren et al. [69] also tested Cu₂O-based catalysts in an electrochemical cell divided by an AEM in order to study the FEs to C₂H₄ and C₂H₅OH in a 0.1 M KHCO₃ solution. Cu₂O layers deposited onto a Cu disc and a Pt wire were used as working and counter electrodes, respectively. The influence of the Cu₂O layer thickness was also discussed, concluding that 1.7-3.6 µm thicknesses led to the best FE to C_2H_4 and C_2H_5OH at -1.2 V vs. Ag/AgCl, with values of 34-39% and 9-16%, respectively. In these conditions, the FE to CH₄ was <0.1%. Therefore, it can be concluded that the FE to C2 products can be systematically tuned by varying the thickness of Cu₂O overlavers.

As discussed in another section, Garcia-Herrero et al. [36] studied the influence of the membrane in the electrochemical synthesis of DMC from CO₂. For this purpose, an AEM and a Pt/Nb (95% Pt) plate as working electrode was applied. The maximum concentration achieved for DMC was 9.74 mmol L⁻¹. The best results were obtained without membrane in which the DMC concentration was 80.85 mmol L⁻¹, following by that concentration obtained

 Table 2

 Experimental conditions, catalytic materials, main products and significant results for CO_2 valorisation in G-L ecMRs.

)		•					
Membrane	Cathode	Anode	Catholyte	Anolyte	Products	E (V vs. Ag/AgCI)/CD (mA cm ⁻²)	Main results	P (atm)/ T (°C	c) Ref.
Nafion®	Ag	Pt-Ir (1:1) alloy	Humidified CO ₂ gas	Pure water/ KHCO ₃	CO, H ₂	-1.38/-	FE CO = 82% with buffer layer	1/25	[11]
Sterion [®] (CEM)	Cu powders in carbon nanotubes (CNTs)	IrO ₂ over carbon paper	CO ₂ gas	H ₂ 0 saturated N ₂	C ₂ H ₄ O, methyl-HCOOH, CH ₄	-/30 mA	Selectivity: $C_2H_4O = 70\%$; methyl- HCOOH = 13%; CO = 10%; CH ₄ = 7%	1/90	[12]
Nafion [®] 117 PEI and QPEI doped with KOH (AEM)	Fe or Pt over CNTs Cu ₂ O on porous carbon paper	Pt wire Pt/C	CO ₂ gas CO ₂ gas	Aq. KCl Deionised water	Alcohols and hydrocarbons (traces) CO, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆	-2/- *Cell potential: 1.8 to 3/-	Fe-CNTs presents better performance FE $CH_4 = 6-11\%$; $C_2H_4 = 3-20\%$	1/60 1/25	[17] [22]
Nafion [®] 115	Pt or Fe doped TPE- CMP/CNTs	Pt wire	CO ₂ gas	Aq. KHCO ₃	C ₁ –C ₈ oxygenates.	-1.5/-	Highest productivity: 70% Pt/TPE-CMP + 30% CNTs (7.2x10 ⁻⁵ mmol.h ⁻¹).	-/60	[45]
Nafion [®] 117	Metal NP on CNT/GDL	Pt wire	CO ₂ gas	Aq. KCl	CO, H ₂ , CH ₃ OH, C ₂ H ₄ O, C ₂ H ₅ OH, acetone, C ₃ H ₈ O, CH ₃ COOH.	-/-	Fe-CNT/GDL: best productivity (4.8x10 ⁻⁴ mmol· h^{-1})	-/25	[46]
Nafion [®] with buffer layer	Sn ink + GDL	Pt/C spray + GDL	CO_2 gas	Aq. KOH	HCOOH, CO, H ₂	-1.2/-	FE HCOOH = 70%	1/25	[50]
AEM Nafion [®] 115	Silver-coated Cu foil	Pt plate Pt flag	CO ₂ gas Humidified CO ₂ gas	Aq. K ₂ SO4 Aq. H ₂ SO4	со, нсоон, н ₂ сн ₄ , с ₂ н ₄	-1.51/20 -1.95/-	FE CO = 92.1% FE CH ₄ = 8%; C ₂ H ₄ = 10%	1/- -/22	[51] [52]
Nafion [®]	Cu-solid polymer electrolyte	Pt mesh	CO ₂ gas	Aq. K ₂ SO ₄	СН4, С ₂ Н4, СО, Н ₂ , НСООН	-1.45/-	FE H ₂ > 89%	-/22	[53]
Nafion®	Cu on porous carbon	Pt/C (40% wt Pt)	CO ₂ gas	Alkali doped PVA	CH₃OH, HCOH, CH₄	*Cell potential: 2/-	FE CH ₄ = 4.5%; CH ₃ OH and HCOH < 1%	1/25	[55]
Glass frit	Sn-GDL	Pt wire	CO ₂ gas	Aq. NaHCO ₃	НСООН	-1.8/-	FE HCOOH = 70%	I	[56]
AMI-7001 (AEM)	Cu ₂ O on porous carbon paper	Pt/C (40% wt Pt)	Humidified CO ₂ gas	Water	CH4, C ₂ H4, CH ₃ OH, H ₂	-2.7 to -2.2/-	FE CH ₄ = 30%; CH ₃ OH = 20%; C ₂ H ₄ = 15%	1/25	[57]
Nafion [®]	TPE-CMP doped with metal NP	Pt wire	CO_2 gas	Aq. KHCO ₃	Hydrocarbons, C ₂ H ₄ O, H ₂ , alcohols	-/-	Hydrocarbon traces	-/60	[75]
Nafion [®] 115	GDM-Fe metal doped	Pt wire	50% CO ₂ in He	Aq. KCl	CO, H_2 , hydrocarbons and organics	-/10-20	FE CO = 18.9%; H_2 = 80.6%; hydrocarbons and organics = 0.55%	-/60	[76]
* Deference electrode not n	rowided								

Reference electrode not provided.

when using a Nafion[®] CEM (11.37 mM). This enhanced performance in the absence of membrane was explained by mass transport enhancements, although the presence of the ionic liquid [bmim] [Br] was also required to reach those values. Yim et al. [29] reached the same conclusion when no membrane was applied in their system. In any case, the application of an undivided cell makes difficult the separation of reaction products and thus, increases the cost associated to the process.

Overall, the utilisation of AEMs rather than CEMs to divide the ecMR is gaining importance due to the advantages of reducing polarisation losses. Besides, high *FE* to CO (90%) has been achieved in Ag-based catalysts, which is comparable to the *FEs* observed in some cases in which CEMs have been tested. Regarding the utilisation of Cu-based catalysts, C₂H₄ has been obtained with Cu₂O and AEMs with acceptable *FEs* (~30–40%). Besides, C₂H₆ and C₂H₅OH have been also produced, where the thicknesses of the Cu₂O layers seems to be critical in order to enhance efficiency.

Further developments in terms of catalyst materials and reaction media are needed to achieve the desired products with high *FEs.*

4.2. Gas-Liquid (G-L) ecMRs

Table 2 summarises the different experimental conditions, catalytic materials, main products and performance results for the use of G–L ecMRs in CO₂ electroreduction processes. As for L–L ecMRs, CEMs are the common alternative to separate the cathodic and the anodic compartments in these systems [11,12,17,45,46,50,52,53,5 5–57,75,76].

4.2.1. G-L ecMRs based on CEMs

Regarding the use of CEMs in G–L ecMRs, Delacourt et al. [11] used an integrated system with a buffer layer between the Ag catalytic material and the membrane for the reduction of humidified CO₂. An enhanced selectivity for CO₂ reduction to CO was observed, since the buffer layer probably prevented an excessive amount of protons reaching the cathode. In fact, the FE to CO increases up to 80% when a pH-buffer laver of KHCO₃ was used. In addition, Wu et al. [50] studied the influence of a KHCO₃ buffer layer placed between the cathode and a Nafion[®] membrane in a G-L configuration at pH = 7 when using Sn-based GDEs. The onset potential for HCOOH production was observed at -1.2 V and the FE was as high as 70%. A high cell potential was needed in order to overcome the anodic overpotential required for water oxidation. It seems that buffer layers can be utilised to enhance the formation of CO and HCOOH, increasing FEs. An adequate pH and concentration of the buffer layer is also essential to achieve high *FEs* in both systems.

Ampelli et al. [75] added different polymers to form Nafionbased MEAs with GDLs. Different products such as CO, CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₈O, acetic acid and acetaldehyde were obtained when Pt was supported on CNTs as electrocatalyst. The total *FE* was higher than 95% in all tests. Besides, the hydrocarbon and oxygenates production for Pt-CNT with polymer (10% weight metal) was also analysed. The results showed that doping with an active metal is not enough to increase productivity, probably due to a reduced conductivity. Nevertheless, small additions of CNT make possible enhancing the productivity to an approximate value of 7×10^{-5} mmol.

Aeshala et al. [55] also used a Nafion[®] membrane to produce CH_4 in a G-L ecMR. Cu was supported on carbon porous papers and a cell potential of 2 V was applied to the cell at ambient conditions to reach a *FE* of about 4.5%.

Genovese et al. [76] also studied the possibility of introducing another gas (He) into the cathodic chamber together with CO_2 in a 50% concentration. A Nafion[®] 115 membrane was used to form a GDE with the loaded metals (Fe or Pt). In these experiments, CO, H₂, and hydrocarbons were observed, with the highest *FE* to CO achieved when the metallic Fe catalyst was used (*FE* = 18.9%). A Pt-based catalyst was also tested but the *FE* to CO decreased. The *FE* to hydrocarbons was also less than 1% in all cases. In this regard, Genovese et al. [17] used a MEA composed of Fe or Pt electrocatalysts supported on CNTs added to a Nafion[®] 117 membrane, while a Pt wire was used as counter electrode, with the aim to obtain long C-chain products. The electrolyte utilised at the anode side was a 0.5 M KCl solution. At 1 atm and 60 °C the Fe-CNTs electrocatalysts presented better performance in terms of productivity of alcohols and hydrocarbons at -2 V vs. Ag/AgCl. They concluded that both, the design of nanocarbon materials and the correct evaluation of the engineering issues of electrodes and cells are needed steps for the development of electrochemical processes for CO₂ reduction to long-carbon chain products.

Ampelli et al. [46] used a Nafion[®] membrane and different metallic NP (Co, Cu, Fe and Pt) supported over a functionalized CNT, forming a GDE for its use in G-L ecMRs. In this case, CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₈O, acetaldehyde, acetone and some hydrocarbons (C4-C9) were observed. When CO_2 in gas phase was used at the cathode, the productivity was reduced in the following order: Fe-CNT > Fe-carbon black > Cu-CNT > Pt-CNT. The highest productivity value achieved in the system was 4.8×10^{-4} mmol h^{-1} for Fe-CNT electrocatalysts. As previously mentioned, the absence of electrolyte and the higher CO₂ concentration at the catalyst surface could inhibit the mechanism of electron transfer, favouring the CO₂ dissociation to CO. Further reports from Ampelli et al. [45] demonstrated the influence of different electrocatalysts for the conversion of CO₂ to liquid fuels in gas-phase conditions using a tetrakis-phenylethene conjugated microporous polymer (TPE-CMP) doped with Pt or Fe NPs. Besides, CNTs were also tested in combination with the previous catalysts with the aim to enhance productivity. A Nafion[®] 115 membrane was assembled with the TPE-CMP(CNTs)/GDL by hot-pressing method, forming the working electrode. The use of CNTs in combination with the electrocatalysts (30 wt% CNTs) enhanced considerably the performance due to a better dispersion of the ink onto the GDL and an enhanced electrode conductivity [45]. The best result, in terms of C1-C8 oxygenates formation was 7.2×10^{-5} mmol h⁻¹, when a 70% Pt/ TPE-CMP + 30% CNTs was used as electrocatalyst. This may show the potential use of CMPs for the process of CO₂ reduction in ecMRs.

Cu catalysts were also studied in G–L ecMRs using a Nafion[®] CEM in order to obtain hydrocarbons from CO₂ [12,52,53]. Dewulf et al. [52] fed humidified CO₂ to the cathodic compartment in an aqueous solution of KHCO₃. The obtained *FEs* ranged between 0–8% and 0–10% to CH₄ and C₂H₄, respectively. The highest values were achieved for a constant applied potential of -2 V.

As commented above, sandwiching the cathode, the membrane and the anode to form a MEA for CO₂ reduction in gas phase makes possible to enhance CO₂ electroreduction. In this sense, Gutiérrez-Guerra et al. [12] used a Cu powder-based MEA as cathode with a hot-pressed Sterion[®] membrane (CEM) and IrO₂-carbon paper as anode. Water was introduced into the anode side with N₂, while CO₂ in gas phase was used as catholyte. Besides, electrocatalytic experiments were conducted at atmospheric pressure and in a temperature range of 80–90 °C. CO₂ consumption rate was higher at 90 °C in the different supports evaluated (i.e. graphite (G), activated carbon (AC) and carbon nanofibers (CNF)). The product selectivity at the Cu-CNFs electrodes was $C_2H_4O = 70\%$, methyl-HCOOH = 13%, CO = 10%, CH₄ = 7% at -30 mA. The high selectivity for C₂H₄O can be attributed to the size of Cu particles. In addition, Cu-AC electrodes reached a selectivity of 50% to C₂H₄O at -30 mA (with CH₃OH as the second main product). However, Cu-G electrodes led to a higher selectivity to CH_3OH (75%) at -30 mA. As a conclusion, an increase in CD for Cu-G and Cu-AC electrodes led

to an increase in CH₃OH selectivity due to a higher rate of protons supplied.

CH₄ and C₂H₄ were also obtained at Cu-based catalyst in a different report [77]. In this case, different anolytes were applied (KOH, KHCO₃, KH₂PO₄ and K₂SO₄). The results showed that the use of 1 M KOH led to the best performance when humidified CO₂ was fed to the cathode. The maximum *FE* to C₂H₄ and CH₄ were 69% and 9.1%, respectively, for an applied voltage of -2.72 V vs. Ag/AgCl. Conversely, Komatsu et al. [53] used dry CO₂ gas as reactant. In this case, C₂H₄, CH₄, CO, H₂ and HCOOH were produced at 25 °C, although HER was predominant (*FE* about 89–97%). They concluded that the use of a CEM, with high protons transport capacity, is required for products that need high amounts of protons and electrons such as CH₄ and C₂H₄.

Prakash et al. [56] used a gas flow electrochemical cell, in which a glass frit was used to separate the two compartments. A Sn-based cathode was applied for the production of HCOOH, with a highest performance (FE = 70%) found at -1.6 V vs. NHE.

As summary, different products such as CO, HCOOH, hydrocarbons and alcohols can be achieved with moderate *FEs* from CO_2 electroreduction using CEM in G-L ecMRs. The use of buffer layers between the cathode and membrane seems to be an interesting approach to increase the *FE* to CO and HCOOH in these reactors. Nevertheless, hydrocarbons and alcohols have been obtained with limited *FEs* (<10%) and productivities, except for the work developed by Cook et al. [77]. To overcome these limitations, the addition of different microporous polymers into the membrane or the utilisation of CNTs as catalytic supports, among others, may be of help [45,46]. These improvements may probably lead to a better performance in the near future.

4.2.2. G-L ecMRs based on AEMs

Other authors have tested AEMs for CO_2 electroreduction in G–L ecMRs [11,22,51,57]. Delacourt et al. [11] employed an AEM (polyethersulfone-based membrane with bicyclic ammonium groups) and humidified CO_2 as catholyte. In this case, a buffer layer was not included in the reactor and the *FE* to CO (3%) was significantly lower than that obtained in configurations discussed above, in which a buffer layer and a CEM (Nafion[®]) were used [11]. These authors also showed that the use of AEM is advantageous when water is present at the anolyte because of the generation of KHCO₃. Hori et al. [51] used Ag-coated AEM as electrode. The CEM alone was not suitable for CO₂ reduction because the surface of the membrane was partly ruptured during CO₂ reduction and the reaction was rapidly suppressed. Thus, the use of an AEM allows a sustained reduction of CO₂ to CO, HCOOH and H₂ for more than 2 h.



Fig. 9. FE vs. V as a function of the type of membrane applied in L-L and G-L ecMRs.

The FE to CO was 92.1% at 20 mA cm⁻², whereas the FE to HCOOH was 12.1% at 100 mA cm⁻².

Aeshala et al. [22,57] evaluated different membrane materials for the electrochemical reduction of CO₂ in gas phase. In the first work [22] two different types of membrane materials doped with KOH were used in order to prepare AEMs: polyethylenimine (PEI) and quaternized PEI (QPEI). Besides, polyvinyl alcohol (PVA) was used as a polymer matrix to form the membrane. The GDE was formed using Cu₂O particles supported on porous carbon papers. H_2 , CO, CH₄, C_2H_4 and C_2H_6 were the main products obtained with a FE of 6-11% to CH₄ and 3-20% to C₂H₆ and a product selectivity of 67.6% for C₂H₆ and 16.4% for CH₄. In a second work [57], the same authors evaluated a MEA configuration with CMI-7000 (CEM) and AMI-7001 (AEM) at the same conditions for humidified CO₂ electroreduction. The results showed that the performance for AMI-7001 membrane was more favourable than that for CMI-7000. since the FE to interesting products were 30% to CH₄, 15% to C₂H₅OH and 20% to CH₃OH with AMI-7001 membrane, whereas CMI-7000 produced mainly H_2 (FE = 80%). That means that a correct membrane selection is essential to achieve high CO₂ electroreduction efficiencies.

In general, the use of AEMs is considerably less efficient than using CEMs for the electroreduction of CO₂ to CO (*FE* = 3% vs. 82%) as explained by Delacourt et al. [11], even though Hori et al. [51] obtained higher *FE* to CO (92.1%) using a Ag-coated AEM as electrode at 20 mA cm⁻². On the other hand, AEMs presented better performance than CEMs for the production of hydrocarbons since CEMs favoured HER instead of CO₂ reduction (*FE* ~ 80% to H₂). Therefore, future research efforts should also include the application of AEMs for the electrochemical reduction of CO₂.

4.3. Overview

Considering the crucial role of membranes in CO_2 reduction processes and the considerable amount of available studies, an overview of the *FEs* to different products reached in the electrochemical reduction of CO_2 in L–L and G–L ecMRs at different voltages has been carried out. Figs. 9 and 10 show, respectively, the *FE* as a function of the membrane used and the main product obtained at different potentials. It should be noted that the figures uniquely provide a picture for the comparison of different membrane materials, although the data come from studies where different variables, namely cathode materials, products, reaction medium, operating conditions and/or cell/electrode structure, may affect the results.

From the figure, it seems that the use of CEMs is, in general, more favourable to reach higher *FE*s, although it depends on the reduced products obtained, as shown in Fig. 10.

Unsurprisingly, the best *FEs* were obtained for CO and HCOOH formation. The highest *FE* to CO (90–100%) was achieved using L–L ecMRs [19,49] and G–L ecMRs [51] with Ag-based catalysts at the cathode side. Hatsukade et al. [19] achieved a *FE* = 90% at -1.3 V vs. Ag/AgCl using a Ag-Foil as working electrode in an electrochemical reactor divided by an AEM. Besides, Rosen et al. [49] obtained a *FE* to CO near 100% by adding 89.5%mol of water to the ionic liquid [bmim] [BF₄] as electrolyte in a L–L ecMR divided by a CEM, where Ag NPs were used as electrocatalyst. Additionally, a similar *FE* was achieved by Hori et al. [51], who reported a *FE* to CO = 92.1% at -1.51 V vs. Ag/AgCl with a Ag-coated electrode in a G–L ecMR divided by an AEM.

On the other hand, the best *FEs* to HCOOH (~90%) were achieved in L–L ecMRs with Sn-GDEs electrodes [10,43] and CEMs at 50 mA cm⁻² and -1.8 V vs. Ag/AgCl, respectively, even though Pb plates also allowed to obtain similar *FEs* at low *CDs* [20,58]. In addition, high concentrations of HCOOH (~1.5 g L⁻¹) were



Fig. 10. *FE* vs. V for the formation of main products in L–L and G–L ecMRs. The points are experimental data and the lines are referred to the equilibrium potential for each product (HCOOH = -0.809 V; CO = -0.729 V; C₂H₄ = -0.539 V; CH₄ = -0.439 V vs. Ag/AgCl).

achieved in Sn-GDE electrodes with a smaller *FE* (70% at -2 V and 90 mA cm⁻²) by Del Castillo et al. [63].

Regarding hydrocarbons formation, the highest *FEs* to CH₄ and to C₂H₄ were 76% at -1.55 V vs. Ag/AgCL and 79.5% at -2.4 V vs. Ag/AgCl, respectively, in L–L ecMRs [35,64]. In these studies, Cu-based electrocatalysts were applied in combination with CEMs in divided cells. However, other available reports did not show *FEs* higher than 50% and 30% in L–L and G–L ecMRs, respectively (considerably lower than *FEs* obtained to CO and HCOOH in these reactors). Therefore, the development of novel approaches in terms of reactor configuration, catalyst materials and electrolyte composition, among others, should be considered in the future in order to obtain hydrocarbons with high *FEs* and *CDs* in ecMRs.

Moreover, a deeper analysis of the reaction mechanisms by which products are formed is crucial to design effective electrocatalysts for the reduction of CO_2 [78]. Different intermediates have been identified in the literature on dependence of the electrocatalytic material applied. In this regard, $CO_{\overline{ads}}$, CO_{ads} , HCO_{ads} and H_3CO_{ads} have been proposed to be probable intermediates in the electrochemical reduction of CO_2 to HCOOH, CO, CH_4 and CH_3OH , respectively. Besides, Kortlever et al. [79] argued that the electrolyte composition and the pH may change the results of the reaction significantly. They considered that the absorbed CO_2^- anion intermediate and the absorbed $(CO)_2^-$ anionic dimer play an essential role in some of mechanistic pathways for C1 and C2 production. Therefore, the optimal electroreduction of CO_2 requires catalysts with suitable absorption properties and electrolytes with positive impacts on the catalytic selectivity and activity [79].

Finally, the highly endothermic CO_2 conversion reactions consume lots of energy. Therefore, the high costs associated to these processes should be taken into account. In this regard, the use of renewable energy might be of help in order to achieve an economically viable CO_2 electroreduction process. It seems that further efforts on evaluating the whole life cycle of CO_2 conversion processes are required.

5. Conclusions and future prospects

In this review, studies on CO_2 electroreduction in different membrane reactor configurations have been compiled and discussed in terms of the type of membrane, electrode configuration and electrocatalyst applied in order to analyse the different technical solutions to perform the electrochemical reduction of CO₂ into valuable products. The role of membranes is to divide the cathode and anode compartments, improving the separation of products and avoiding their re-oxidation. Besides, GDEs can be coupled with ion exchange membranes (cationic or anionic) to form Membrane Electrode Assemblies (MEAs). These systems reduce mass transfer limitations and increase process efficiency, and are gaining importance in CO₂ electrochemical reduction processes. Nafion[®] membranes are the most common membranes applied, especially when high amounts of protons are necessary to form more reduced species. Liquid-Liquid electrochemical membrane cells are the most studied reactors. Gas-Gas membrane reactor reports, however, are recently emerging due to the mass transport enhancements at both, cathode and anode compartments. Furthermore, different metal-based catalysts such as silver, copper, tin and lead are used as electrocatalysts for CO₂ valorisation into different products, such as carbon monoxide, formic acid and hydrocarbons in aqueous salt solutions (e.g., Na⁺, K⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ and OH⁻).

As a conclusion, further advances in new reactor configuration, membranes and catalytic materials need to be accomplished before achieving high conversion rates, *FEs* and *CDs* for the electrochemical reduction of CO_2 in ecMRs.

In this regard, the authors recommend to focus the research efforts on the: (i) development of reactor configurations based on GDEs and MEAs, which favour the transport of components; (ii) addition of new polymers in ion exchange membranes, in order to improve the electrode conductivity; (iii) development of new highly active nanostructured materials as catalyst supports, which are able to increase the productivity for the desired products; (iv) study of different electrolyte solutions, including also ionic liquids, with the aim of suppressing HER; and (v) identify favourable operating conditions (i.e. pressure, temperature, *E*, *CD*, and CO₂ flow rates) for an enhanced reduction of CO₂ in continuous operation.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the project CTQ2013-48280-C3-1-R. Ivan Merino-Garcia and Jonathan Albo would like also to thank the MINECO for the Early Stage Researcher grant (BES2014-070081) and Juan de la Cierva postdoctoral program (JCI-2012-12073).

References

- [1] Intergovernmental panel on climate change, Climate change 2014: mitigation of climate change, in: 12th session of IPPC WG III, Berlin, Germany, 2014.
- [2] J. Albo, A. Irabien, Non-dispersive absorption of CO₂ in parallel and cross-flow membrane modules using EMISE, J. Chem. Technol. Biotech. 87 (10) (2012) 1502–1507.
- [3] G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, Catal. Today 148 (2008) 191–205.
- [4] K.S. Lackner, Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon, Annu. Rev. Energy Environ. 27 (2002) 193–232.
- [5] D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 3451–3458.
- [6] H.R.M. Jhong, S. Ma, P.J.A. Kenis, Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities, Curr. Opin. Chem. Eng. 2 (2013) 191–199.
- [7] B. Hu, C. Guild, S.L. Suib, Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products, J. CO₂ Util. 1 (2013) 18–27.
- [8] J.P. Jones, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, Electrochemical CO₂ reduction: recent advances and current trends, Isr. J. Chem. 53 (2013) 1–17.
- [9] E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazabal, J. Perez-Ramirez, Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic, and electrocatalytic processes, Energy Environ. 6 (2013) 3112–3135.
- [10] D. Kopljar, A. Inan, P. Vindayer, N. Wagner, E. Klemm, Electrochemical reduction of CO₂ to formate at high current density using gas diffusion electrodes, J. Appl. Electrochem. 44 (2014) 1107–1116.

- [11] C. Delacourt, P.L. Ridgway, J.B. Kerr, J. Newman, Design of an electrochemical cell making syngas (CO + H₂) from CO₂ and H2O reduction at room temperature, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B42–B49.
- [12] N. Gutiérrez-Guerra, L. Moreno-López, J.C. Serrano-Ruiz, J.L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, Gas phase electrocatalytic conversion of CO₂ to syn-fuels on Cu based catalysts-electrodes, Appl. Catal. B-Environ. 188 (2016) 272–282.
- [13] R.L. Cook, R.C. Macduff, A.F. Sammells, Ambient temperature gas phase CO₂ reduction to hydrocarbons at solid polymer electrolyte cells, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 1470–1471.
- [14] S.M.A. Kriescher, K. Kugler, S.S. Hosseiny, Y. Gendel, M. Wessling, A membrane electrode assembly for the electrochemical synthesis of hydrocarbons from CO_{2(g)} and H₂O_(g), Electrochem. Commun. 50 (2015) 64–68.
- [15] R.J. Lim, M. Xie, M.A. Sk, J.M. Lee, A. Fisher, X. Wang, K.H. Lim, A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalyst, Catal. Today 233 (2014) 169–180.
- [16] Y. Oh, X. Hu, Organic molecules as mediators and catalysts for photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2253–2261.
- [17] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, Electrocatalytic conversion of CO₂ to liquid fuels using nanocarbon-based electrodes, J. Energy Chem. 22 (2013) 202–213.
- [18] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, A review of catalyst for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 631– 675.
- [19] T. Hatsukade, K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 13814–13819.
- [20] M. Alvarez-Guerra, S. Quintanilla, A. Irabien, Conversion of carbon dioxide into formate using a continuous electrochemical reduction process in a lead cathode, Chem. Eng. J. 207–208 (2012) 278–284.
- [21] J. Albo, A. Sáez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution, Appl. Catal. B-Environ. 176–177 (2015) 709–717.
- [22] L.M. Aeshala, R. Uppaluri, A. Verma, Electrochemical conversion of CO₂ to fuels: tuning the reaction zone using suitable functional groups in solid polymer electrolyte, Phys. Chem. Chem. Phys. (2014), http://dx.doi.org/ 10.1039/c0xx00000x.
- [23] H. Li, C. Oloman, The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 955–965.
- [24] M. Alvarez-Guerra, A. Del Castillo, A. Irabien, Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: comparison with lead cathode, Chem. Eng. Res. Des. 92 (2014) 692–701.
- [25] P. Tamilarasan, S. Ramaprabhu, Task-specific functionalization of graphene for cathode catalyst support in carbon dioxide conversion, J. Mater. Chem. A (2014) 1–27.
- [26] S. Kaneco, K. Iiba, S.K. Suzuki, K. Ohta, T. Mizuno, Electrochemical reduction of carbon dioxide to hydrocarbons with high Faradaic efficiency in LioH/ methanol, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 7456–7460.
- [27] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 7050–7059.
- [28] R. Kas, R. Kortlever, A. Milbrat, M.T.M. Koper, G. Mul, J. Baltrusaitis, Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 12194–12201.
- [29] K.J. Yim, D.K. Song, C.S. Kim, N.G. Kim, T. Iwaki, T. Ogi, K. Okuyama, S.E. Lee, T.O. Kim, Selective, high efficiency reduction of CO₂ in a non-diaphragm-based electrochemical system at low applied voltage, RSC Adv. 00 (2014) 1–3.
- [30] I. Garcia-Herrero, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, CO₂ electro-valorisation to dimethyl carbonate from methanol using potassium methoxide and the ionic liquid [bmim] [Br] in a filter-press electrochemical cell, J. Chem. Technol. Biotechnol. 90 (2015) 1433–1438.
- [31] M.R. Gonçalves, A. Gomes, J. Condeço, R. Fernandes, T. Pardal, C.A.C. Sequeira, J. B. Branco, Selective electrochemical conversion of CO₂ to C2 hydrocarbons, Energy Convers. Manage. 51 (2010) 30–32.
- [32] M.R. Gonçalves, A. Gomes, J. Condeço, R. Fernandes, T. Pardal, C.A.C. Sequeira, J. B. Branco, Electrochemical conversión of CO₂ to C2 hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits, Electrochim. Acta 102 (2013) 388–392.
- [33] S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Electrochemical reduction of CO₂ to methane at the Cu electrode in methanol with sodium supporting salts and its comparison with other alkaline salts, Energy Fuels 20 (2006) 409–414.
- [34] R. Aydin, H.O. Dogan, F. Köleli, Electrochemical reduction of carbon dioxide on polypyrrole coated copper electro-catalyst under ambient and high pressure in methanol, Appl. Catal. B 140–141 (2013) 478–482.
- [35] H. Yano, T. Tanaka, M. Nakayama, K. Ogura, Selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene at a three phase interface on copper (I) halideconfined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides, J. Electroanal. Chem. 565 (2004) 287–293.
- [36] I. Garcia-Herrero, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, Electrosynthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ using potassium methoxide and the ionic liquid [bmim] [Br] in a filter-press cell: a study of the influence of cell configuration, J. Chem. Technol. Biotechnol. 91 (2) (2016) 507–513.
- [37] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, Electrocatalytic conversion of CO₂ to liquid fuels using nanocarbon-based electrodes, J. Energy Chem. 22 (2013) 202–213.

- [38] M.R. Singh, E.L. Clark, A.T. Bell, Effects of electrolyte, catalyst, and membrane composition and operating conditions on the performance of solar-driven electrochemical reduction of carbon dioxide, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 18924–18936.
- [39] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, A gas-phase electrochemical reactor for carbon dioxide reduction back to liquid fuels, Chem. Eng. Trans. 32 (2013) 289–294.
- [40] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, Continuous electroreduction of CO₂ to formate using Sn gas diffusion electrodes, AIChE J. 60 (2014) 3557– 3564.
- [41] Q. Wang, H. Dong, H. Yu, Development of rolling tin gas diffusion electrode for carbon dioxide electrochemical reduction to produce formate in aqueous electrolyte, J. Power Sources 271 (2014) 278–284.
- [42] H. Yano, F. Shirai, M. Nakayama, K. Ogura, Electrochemical reduction of CO₂ at three phase (gas/liquid/solid) and two phase (liquid/solid) interfaces on Ag electrodes, J. Electroanal. Chem. 533 (2002) 113–118.
- [43] Q. Wang, H. Dong, H. Yu, H. Yu, Enhanced performance of gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate by adding polytetrafluoroethlyene into catalyst layer, J. Power Sources 279 (2015) 1–5.
- [44] J. Albo, A. Irabien, Cu₂O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO₂ to methanol, J. Catal. (2015), http://dx.doi. org/10.1016/j.jcat.2015.11.014.
- [45] C. Ampelli, C. Genovese, M. Errahali, G. Gatti, L. Marchese, S. Perathoner, G. Centi, CO₂ capture and reduction to liquid fuels in a novel electrochemical setup by using metal-doped conjugated microporous polymers, J. Appl. Electrochem. 45 (2015) 701–713.
- [46] C. Ampelli, C. Genovese, B.C. Marepally, G. Papanikolaou, S. Perathoner, G. Centi, Electrocatalytic conversion of CO₂ to produce solar fuels in electrolyte or electrolyte-less configurations of PEC cells, Faraday Discuss. 00 (2015) 1–3.
- [47] B.A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M.R. Thorson, W. Zhu, D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, R. I. Masel, Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials, Sci. Exp. 334 (2011) 643–644.
- [48] A. Salehi-Khojin, H.R.M. Jhong, B.A. Rosen, W. Zhu, S. Ma, P.J.A. Kenis, R.I. Masel, Nanoparticle silver catalyst that show enhanced activity for carbon dioxide electrolysis, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 1627–1632.
- [49] B.A. Rosen, W. Zhu, G. Kaul, A. Salehi-Khojin, R.I. Masel, Water enhancement of CO₂ conversion on silver in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) H138–H141.
- [50] J. Wu, F.G. Risalvato, P.P. Sharma, P.J. Pellechia, F.S. Ke, X.D. Zhou, Electrochemical reduction of carbon dioxide II. Design, assembly, and performance of low temperature full electrochemical cells, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F953–F957.
- [51] Y. Hori, H. Ito, K. Okano, N. Nagasu, S. Sato, Silver-coated ion exchange membrane electrode applied to electrochemical reduction of carbon dioxide, Electrochim. Acta 48 (2003) 2651–2657.
- [52] D.W. Dewulf, A.J. Bard, The electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ and C₂H₄ at Cu/Nafion electrodes (solid polymer electrolyte structures), Catal. Lett. 1 (1988) 73–80.
- [53] S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okumura, A. Kungi, Preparation of Cu-solid polymer electrolyte composite electrodes and applications to gas-phase electrochemical reduction of CO₂, Electrochim. Acta 40 (1995) 745–753.
- [54] C.S. Chen, A.D. Handoko, J.H. Wan, L. Ma, D. Ren, B.S. Yeo, Stable and selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on copper mesocrystals, Catal. Sci. Technol. 5 (2014) 161–168.
- [55] L.M. Aeshala, S.U. Rahman, A. Verma, Effect of solid polymer electrolyte on electrochemical reduction of CO₂, Sep. Purif. Technol. 94 (2012) 131–137.
 [56] G.K.S. Prakash, F.A. Viva, G.A. Olah, Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-
- [56] G.K.S. Prakash, F.A. Viva, G.A. Olah, Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion coated electrode for a fuel-cell-like device, J. Power Sources 223 (2013) 68–73.
- [57] L.M. Aeshala, R. Uppaluri, A. Verma, Effect of cation and anion solid polymer electrolyte on direct electrochemical reduction of gaseous CO₂ to fuel, J. CO₂ Util. 3–4 (2013) 49–55.
- [58] K. Subramanian, K. Asokan, D. Jeevarathinam, M. Chandrasekaran, Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbon dioxide to formate, J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 255–260.
- [59] S. Singh, C. Mukherjee, A. Verma, Development of catalytic activity protocol for electrochemical reduction of carbon dioxide to value added products, Clean Technol. Environ. Policy 17 (2015) 533–540.
- [60] J. Xie, Y. Huang, H. Yu, Tuning the catalytic selectivity in electrochemical CO₂ reduction on copper oxide-derived nanomaterials, Front. Environ. Sci. Eng. (2014), http://dx.doi.org/10.1007/s11783-014-0742-1.
- [61] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, Electrochim. Acta 39 (1994) 1833–1839.
- [62] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, Adsorption of CO accompanied with simultaneous charge transfer on copper single crystal electrodes related with electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons, Surf. Sci. 335 (1995) 258– 263.
- [63] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel, A. Irabien, Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: effect of metal loading and particle size, Appl. Energy 157 (2015) 165–173.
- [64] K. Manthiram, B.J. Beberwyck, A.P. Alivisatos, Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 13319–13325.

- [65] R. Kas, R. Kortlever, H. Yilmaz, M.T.M. Koper, G. Mul, Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions, ChemElectroChem 2 (2015) 354–358.
- [66] A.S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser, Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: the effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH, Catal. Today 260 (2016) 8–13.
- [67] C. Genovese, C. Ampelli, B.C. Marepally, G. Papanikolaou, S. Perathoner, G. Centi, Electrocatalytic reduction of CO₂ for the production of fuels: a comparison between liquid and gas phase condition, Chem. Eng. Trans. 43 (2015) 2281–2286.
- [68] C.S. Chen, J.H. Wan, B.S. Yeo, Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethane using nanostructured Cu₂O-derived copper catalyst and palladium(II) chloride, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 26875–26882.
- [69] D. Ren, Y. Deng, A.D. Handoko, C.S. Chen, S. Malkhandi, B.S. Yeo, Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper (I) oxide catalysts, ACS Catal. 5 (2015) 2814–2821.
- [70] M. Alvarez-Guerra, J. Albo, E. Alvarez-Guerra, A. Irabien, Ionic liquids in the electrochemical valorisation of CO₂, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 2574–2599.
- [71] K. Ogura, M.D. Salazar-Villalpando, CO₂ electrochemical reduction via adsorbed halide anions, Energy Conserv. 63 (2011) 35–38.
- [72] G. Keerthiga, B. Viswanathan, R. Chetty, Electrochemical reduction of CO₂ on electrodeposited Cu electrodes crystalline phase sensitivity on selectivity, Catal. Today 245 (2015) 68–73.

- [73] J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castaño, A. Irabien, Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol, Green Chem. 17 (2015) 2304– 2324.
- [74] A. Dominguez-Ramos, B. Singh, X. Zhang, I.E. Hertwich, A. Irabien, Global warming footprint of the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate, J. Clean. Prod. 148 (2015) 148–155.
- [75] C. Ampelli, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, M. Errahali, G. Gatti, L. Marchese, An electrochemical reactor for the CO₂ reduction in gas phase by using conductive polymer based electrocatalysts, Chem. Eng. Trans. 41 (2014) 13–18.
- [76] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, Electrocatalytic conversion of CO₂ on carbon nanotube-based electrodes for producing solar fuels, J. Catal. 308 (2013) 237–249.
- [77] R.L. Cook, R.C. Macduff, A.F. Sammells, High rate gas phase CO₂ reduction to ethylene and methane using gas diffusion electrodes, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 607–608.
- [78] D. Ren, Y. Huang, B.S. Yeo, Electrocatalysts for the selective reduction of carbon dioxide to useful products, Chimia 69 (2015) 131–135.
- [79] R. Kortlever, J. Shen, K.P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, Catalyst and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide, J. Phys. Chem. Lett. 6 (2015) 4073–4082.

4.2. Merino-Garcia, I., Albo J., Irabien A., Productivity and selectivity of gas-phase CO₂ electroreduction to methane at copper nanoparticle-based electrodes. Energy Technol., 2017, 5, 922-928.

<u>Resumen</u>

En el presente estudio, se soportan nanopartículas de cobre en papel de carbono poroso mediante aerografía; este elemento se acopla posteriormente a una membrana de Nafion 117 para formar electrodos de trabajo para la producción de metano en modo continuo a través de la electrorreducción de CO₂ en fase gas empleando una celda electroquímica de tipo filtro prensa. Se evalúa la producción de metano y la eficiencia de Faraday (FE) y se comparan en función del voltaje aplicado (desde -1,8 V a -2,4 V vs. Ag/AgCl) y de la carga de catalizador utilizada (0,25-0,5-1-1,5 mg/cm²). La producción de metano más elevada se alcanza a -2 V vs. Ag/AgCl y 0,5 mg/cm² (4,4 µmol/m²s), mientras que la FE más alta en función de la carga y el potencial se puede obtener a 1 mg/cm² (FE= 10,1 %) y -1,8 V vs. Ag/AgCl (FE= 12,1 %). Además, se analiza el papel que juega el soporte carbonoso y la posibilidad de humidificar la corriente de CO₂ previo paso por la celda electroquímica. Los resultados obtenidos pueden proporcionar una nueva comprensión en relación con el empleo de reactores de membrana de tipo gas-líquido para la conversión directa de CO₂ en fase gas.

Original abstract

In this study, copper nanoparticles are supported on porous carbon papers by airbrushing; they are then coupled with a Nafion 117 membrane to form working electrodes for the continuous production of methane through gas-phase electroreduction of CO₂ in a filter-press electrochemical cell. The methane production and Faradaic efficiency (FE) are evaluated and compared at different applied voltages (from -1.8 to -2.4V vs. Ag/AgCl) and catalyst loadings (0.25, 0.5, 1, and 1.5 mgcm⁻²). The maximum methane production rate is achieved at -2 V and 0.5 mgcm⁻² (4.4 μ molm⁻²s⁻¹) whereas the highest Faradaic efficiencies can be obtained at 1 mgcm⁻² (FE=10.1%) and at -1.8 V (FE=12.1%). The role of the porous carbon support and the possibility of humidifying the CO₂ stream before it enters the cell are also tested. These results may provide a new understanding of the use of gas–liquid electrochemical membrane reactors for the direct conversion of CO₂ in the gas phase.

Productivity and Selectivity of Gas-Phase CO₂ Electroreduction to Methane at Copper Nanoparticle-Based Electrodes

Ivan Merino-Garcia,^{*[a]} Jonathan Albo,^[a, b] and Angel Irabien^[a]

In this study, copper nanoparticles are supported on porous carbon papers by airbrushing; they are then coupled with a Nafion 117 membrane to form working electrodes for the continuous production of methane through gas-phase electroreduction of CO_2 in a filter-press electrochemical cell. The methane production and Faradaic efficiency (FE) are evaluated and compared at different applied voltages (from -1.8 to -2.4 V vs. Ag/AgCl) and catalyst loadings (0.25, 0.5, 1, and 1.5 mg cm⁻²). The maximum methane production rate is

Introduction

The continuous combustion of fossil fuels has led to an increase in CO_2 emissions into the atmosphere. The National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) announced in 2015 that CO_2 concentration in the atmosphere exceeded the limit of 400 ppm, which implies that the emissions need to be drastically reduced to mitigate the negative effects of global warming.^[1]

Among the available CO2 mitigation alternatives, carbon capture and storage (CCS) and carbon capture and utilization (CCU) are presented as short-term strategies, and their consideration has increased in the last decades.^[2] CCS consists of: i) the separation of CO₂ from industrial and energyrelated sources,^[3-6] ii) transport to a storage location, and iii) long-term isolation from the atmosphere. However, the general negative public perception on CO₂ storage, as well as the high costs of CO₂ capture, separation and purification, limit the widespread use of this technology.^[7] In this context, alternatives to complement CCS technologies are needed. The development of CCU approaches, which allows the conversion of CO₂ into useful chemicals, is particularly interesting as it may alleviate our reliance on fossil fuels for energy and chemical synthesis while, at the same time, helping to reduce CO₂ emissions and related effects. Different approaches to activate and convert CO₂ can be found in the literature such as chemical, photochemical, or electrochemical techniques.^[8] Among them, the electrocatalytic reduction of CO_2 is an attractive option as it allows storing the excess of energy from renewable sources (e.g., wind or solar energy) at low temperatures in the form of chemical bonds such as hydrocarbons and oxygenates.^[9-16] However, some issues such as the high-energy requirements for CO₂ electrochemical conversion processes and market limitations have complicated the practical application of this technology. In addition, achieved at -2 V and 0.5 mg cm⁻² (4.4 µmol m⁻² s⁻¹) whereas the highest Faradaic efficiencies can be obtained at 1 mg cm⁻² (*FE*=10.1%) and at -1.8 V (*FE*=12.1%). The role of the porous carbon support and the possibility of humidifying the CO₂ stream before it enters the cell are also tested. These results may provide a new understanding of the use of gas–liquid electrochemical membrane reactors for the direct conversion of CO₂ in the gas phase.

the slow kinetics for CO_2 electroreduction, the low energy efficiencies of the process, and the high energy consumption are issues that need to be tackled before this technology could be applied at industrial level.

Electrochemical membrane reactors (ecMRs) have been widely studied for CO₂ conversion due to the possibility of using different catholyte and anolyte volumes, resulting in an easier separation of reduction products and avoiding their reoxidation.^[10] Mass-transfer limitations and CO₂ solubility issues are, however, two of the main problems that limit the widespread use of these systems.^[17,18] The former can be parusing gas-diffusion electrodes tially overcome by (GDEs).^[19-21] Besides, membrane electrode assemblies (MEAs) can improve the contact between the electrodes, enhancing the transport of species (i.e., CO₂).^[22-24] On the other hand, the low solubility of CO₂ in water can be tackled by applying alternative solvents such as ionic liquids^[25] or operating with CO₂ gas at the cathode side, which also aids in reducing the competitive hydrogen evolution reaction (HER).^[24,26]

Additionally, different products can be obtained from the electroreduction of CO_2 such as CO, formic acid (HCOOH),

 Department of Chemical and Biomolecular Engineering University of Cantabria Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria (Spain) E-mail: merinoi@unican.es [b] Dr. J. Albo Department of Chemical Engineering University of the Basque Country Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain) ^(C) This publication is part of a Special Issue on "CO₂ Utilization". To v the complete issue with thr://dx doi.org/10.1002/entevs.5 	[a]	I. Merino-Garcia, Dr. J. Albo, Prof. A. Irabien
 University of Cantabria Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria (Spain) E-mail: merinoi@unican.es [b] Dr. J. Albo Department of Chemical Engineering University of the Basque Country Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain) This publication is part of a Special Issue on "CO₂ Utilization". To v the complete issue with tht://dx doi.org/10.1002/entev5.6 		Department of Chemical and Biomolecular Engineering
 Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria (Spain) E-mail: merinoi@unican.es [b] Dr. J. Albo Department of Chemical Engineering University of the Basque Country Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain) This publication is part of a Special Issue on "CO₂ Utilization". To v the complete issue visit: http://dv.doi.org/10.1002/ente.v5.6 		University of Cantabria
 E-mail: merinoi@unican.es [b] Dr. J. Albo Department of Chemical Engineering University of the Basque Country Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain) This publication is part of a Special Issue on "CO₂ Utilization". To we the complete issue with the issue of a Special Issue of "CO₂ Utilization". To we the complete issue of the		Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria (Spain)
 [b] Dr. J. Albo Department of Chemical Engineering University of the Basque Country Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain) This publication is part of a Special Issue on "CO₂ Utilization". To we the complete issue with the issue of a Special Issue of the complete i		E-mail: merinoi@unican.es
Department of Chemical Engineering University of the Basque Country Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain) This publication is part of a Special Issue on "CO ₂ Utilization". To v the complete issue visit: http://dv.doi.org/10.1002/ente.v5.6	[b]	Dr. J. Albo
University of the Basque Country Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain) This publication is part of a Special Issue on "CO ₂ Utilization". To v the complete issue visit: http://dv.doi.org/10.1002/ente.v5.6		Department of Chemical Engineering
Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain) This publication is part of a Special Issue on "CO ₂ Utilization". To v the complete issue visit: http://dv.doi.org/10.1002/entev5.6		University of the Basque Country
This publication is part of a Special Issue on "CO ₂ Utilization". To v the complete issue visit: http://dv.doi.org/10.1002/entevs.6		Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain)
the complete issue, visit. http://dx.doi.org/10.1002/ente.v5.0	CO 2	This publication is part of a Special Issue on $"CO_2$ Utilization". To view the complete issue, visit: http://dx.doi.org/10.1002/ente.v5.6

alcohols (e.g., CH₃OH and C₂H₆O), CH₄, C₂H₄, among others, depending on the number of electrons exchanged.^[27] In spite of the multiple applications of CH₄ such as its use as raw material in the chemical industry, natural gas, or as potential substitute for gasoline,^[8] the literature on specifically the gas-phase electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ in gas–liquid (G-L) electrochemical cells is still scarce^[26,28-33] although the formation of CH₄, together with valuable products such as C₂H₄ and alcohols, has already been reported at Cu-based electrodes in different configurations.^[10,26-31,34-36]

In particular, for the application of G-L ecMRs for CH₄ production, Dewulf and Bard reported in 1988 a Faradaic efficiency (FE) to CH₄ and C₂H₄ of 9 and 10%, respectively, at -1.95 V versus Ag/AgCl in a Cu-solid polymer electrolyte electrode prepared by an electroless plating method.^[26] The two-compartment cell was fed with humidified CO₂ gas (cathode side) and aqueous H₂SO₄ (anode side). Two years later, Cook et al.^[28] reported a FE to CH₄ of 9.1% at -3.01 V versus Ag/AgCl by using a GDE configuration based on a Cu gauze. The H-type cell used in this study was fed with humidified CO2 at the cathode side and different aqueous salts as anolytes (e.g., KOH, KHCO₃, KH₂PO₄ and K_2SO_4), with the KOH solution being the most suitable in terms of CH₄ formation. Few years later, Komatsu et al.^[29] achieved a lower FE to CH_4 (<0.2%) at -1.45 V versus Ag/ AgCl in a Cu-solid polymer electrolyte configuration based on a Nafion 117 membrane. This lower FE was related to the HER effect (*FE* to $H_2 > 90\%$), when a 0.5 M K₂SO₄ solution was used as anolyte. They concluded that the use of cation exchange membranes (CEMs) is recommended for an increased production of CH₄ due to their high capacity for the transport of protons. Aeshala et al.^[30] obtained a FE to CH₄ of 4.5% at 11.1 mA cm⁻² by applying a membrane reactor including Cu/carbon paper-based cathodes, Pt (40 wt %)/carbon paper as anode, and CEMs (Nafion or sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)) as membrane material. One year later, the same authors reported a FE to CH₄ of 30% at 5.4 mA cm⁻² by using Cu₂O/carbon paper as electrocatalytic material, which was coupled to an AMI-7001 anion exchange membrane (AEM).^[31] They also tried to increase the selectivity for CH₄ formation by using Cu₂O-based electrodes in a MEA configuration.^[32] However, the use of amine-based AEMs doped with KOH suppressed the production of CH4 (FE < 10%) because the solid polymer electrolyte worked as co-catalyst for the electrochemical reduction of CO₂ due to the presence of amine groups, favoring the production of C_2H_6 (67.6% selectivity) over CH_4 (16.4% selectivity). All experiments showed a CH₄ productivity of less than 7 µmol during 25 min electrolysis. Furthermore, several researchers focused their research on improving hydrocarbon selectivity (not uniquely for CH₄) at Cu-based catalysts.^[33,34,37,38] Genovese et al.^[34] analyzed the performance of Fe or Cu nanoparticles (NPs) supported on gas diffusion layers (GDLs) as working electrodes, with an 0.5 M KHCO₃ aqueous solution acting as anolyte. However, traces of hydrocarbons were obtained using Cu-based electrodes. Recently, Gutiérrez-Guerra et al.^[33] analyzed hydrocarbon productivity and selec-

tivity using a MEA configuration based on a Cu powder electrode as cathode, a Sterion® CEM to divide the cell, and IrO2-carbon paper as anode. Different supports such as graphite (G), activated carbon (AC), and carbon nanofibers (CNFs) were evaluated, observing CH₄ production in all cases although the CH₄ productivity was close to zero using Cu-G and Cu-AG working electrodes. A CH₄ production rate of $0.007 \,\mu\text{mol}\,\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ was obtained using Cu–CNFs at -1.8 V. A Cu-based electrocatalyst seems to be preferred due to their ability to significantly reduce the CO intermediate to more reduced species (i.e., CH_4 and C_2H_4),^[39] although an overpotential of almost 1 V is required and a broad mix of products are produced.^[16] Searching for new active catalytic materials, the hypothetical mechanisms for the conversion of CO₂ to CH₄ have also been hypothesized^[40] although the mechanisms seem to be still unclear.

In spite of the interest in this reaction, only few researchers reported productivity and selectivity values for CH_4 formation from the gas-phase electroreduction of CO_2 , which is of crucial relevance to analyze the technical feasibility of this process. Therefore, the aim of this work is to evaluate, in terms of productivity and selectivity, the continuous gas-phase electroreduction of CO_2 to CH_4 using a G-L ecMR in which Cu NPs supported over porous carbon paper are coupled to a CEM (Nafion 117) to form the working electrode. The main objectives of this study are as follows:

- to assess the performance of a filter-press ecMR for the continuous gas-phase electroreduction of CO₂ to CH₄ at Cu-based working electrodes;
- to analyze the effect of the applied voltage (E; from −1.8 to −2.4 V vs. Ag/AgCl) on the process;
- to study the influence of catalyst loading (*L*; from 0.25 to 1.5 mg cm⁻²) on the continuous electroreduction of CO₂ to CH₄;
- to evaluate the effect of the GDL in the prepared Cubased MEAs; and finally
- to analyze the effect of humidifying the CO₂ stream.

Results and Discussion

Figure 1 shows the time evolution for current density (*j*) and the reaction rate (*r*) in the continuous production of CH₄ through CO₂ electroreduction at the Cu NP-based electrodes ($L=0.5 \text{ mg cm}^{-2}$) at E=-2 V versus Ag/AgCl. As shown in Figure 1, a pseudostable value of *j* is reached after 15 min operation (*j* averaged at 7.5 mA cm⁻² with a deviation of 24%), although *j* oscillates during the experimental time, which can be associated with the use of CO₂ as gas in the cathodic compartment and the formation of gaseous products from CO₂ at the surface of the working electrode. The evolution of *j* with time at other applied potentials follows the same trend.

The formation of CH₄, together with CO and H₂, is observed. Other authors reported the formation of C_2H_4 at Cubased electrocatalysts in G-L ecMRs.^[26,28,29,31] No other hydrocarbons, however, are detected in our experiments. The

30 15 20 j / mA cm⁻² 10 10 r / µmol m⁻² 0 -10 5 -20 C -30 -40 0 25 50 75 0 100 Time / min

Figure 1. Time evolution of current density in the production of CH_4 at -2 V vs. Ag/AgCl.

absence of C₂H₄ and higher hydrocarbons in our system may be associated with the rather large size of the Cu NPs used (i.e., 60–80 nm) as reported by Baturina et al.,^[41] who obtained larger C₂H₄/CH₄ ratios when reducing the size of Cu NPs due to an increase in the amount of corners, edges, and defects in the electrocatalytic material. The use of small Cu NPs (i.e., <3 nm), however, is not recommended for the production of hydrocarbons as demonstrated by Reske et al.^[42] at Cu NP (2–15 nm)-based surfaces, where the formation of both, CH₄ and C₂H₄, was suppressed at -1.25 V versus Ag/ AgCl.

The formation of H₂, apart from competing with the CO₂ reduction reaction to produce CH₄, may affect the MEA stability due to a partial detachment of Cu particles from the electrode surface.^[19] A striking feature of our experiments is that no significant variations in *r* are observed during 100 min, which might indicate a stable activity of the Cu NP-based MEAs for CH₄ formation ($r_{CH_4} \approx 5 \,\mu mol \,m^{-2} \,s^{-1}$). Based on the results, an experimental time of 40 min is selected for the remainder of experiments.

Analysis of the applied voltage

Figure 2 shows the *FE* and *r* for the gaseous products detected (CH₄, CO, and H₂) as a function of the applied potential (from -1.8 to -2.4 V vs. Ag/AgCl). It should be noted that H₂ production rates are much higher than those achieved for CH₄ and CO and, thus, are not included in the Figure for the sake of clarity.

Productivity and selectivity values for CH₄ production as a function of the applied voltage are presented in Table 1. The selectivity is defined as follows: $S_{CH_4/X} = r_{CH_4}/r_X$, with X being other by-products obtained from CO₂ reduction (i.e., H₂ and CO). The highest *FE* to CH₄ is obtained at -1.8 V versus Ag/AgCl (12.1%), whereas *FEs* ranging from 3 to 5% are reached at the other applied potentials. The *FEs* for CO follow a similar trend whereas H₂ is the remaining product in all experiments.

The highest CH₄ production can be obtained at -2 V versus Ag/AgCl ($j=7.5 \text{ mA cm}^{-2}$) with a reaction rate of $r \approx 5 \,\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, although the rates for H₂ and CO are remarkably higher (161 and 12.5 $\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectively) at this potential. In fact, a higher H₂ production rate compared



Figure 2. FE and r at different E (L=0.5 mg cm⁻²). The lines were added to guide the eye.

Table 1. Producti 0.5 mg cm ⁻²).	ion and sel	ectivity for CH_4 at	different	E (L=
E [V vs. Ag/AgCl]	<i>j</i> [mA cm ⁻²]	CH_4 production rate $[\mu mol m^{-2} s^{-1}]$	$\boldsymbol{S}_{\mathrm{CH}_4/\mathrm{H}_2}$	$S_{\rm CH_4/CO}$
-1.8 -2 -2.2 -2.4	0.7 7.5 4.0 2.5	$\begin{array}{c} 1.10 \pm 0.06 \\ 4.40 \pm 1.4 \\ 1.53 \pm 0.26 \\ 1.79 \pm 0.38 \end{array}$	0.013 0.027 0.026 0.013	0.274 0.351 0.254 0.252

to CH₄ and CO is observed as well at the other applied potentials (i.e., 84, 58, and 136 μ mol m⁻²s⁻¹ for -1.8, -2.2, and -2.4 V, respectively). Accordingly, the highest mass percentage (wt %) of CH_4 is also achieved at this potential (9.5%). Higher values for S_{CH_4/H_2} are reached at potentials ranging from -2 to -2.2 V (S=0.027 and 0.026, respectively), which are two or more fold higher than those obtained at -1.8 V and -2.4 V (S=0.013). These results agree well with those reported by Baturina et al.,^[41] in which the highest CH₄ production was obtained in a potential range from -2 to -2.2 V versus Ag/AgCl using Cu-based electrodes. Moreover, a Cusolid polymer electrolyte based on a Nafion membrane was used as working electrode at a similar applied potential (-1.95 V vs. Ag/AgCl),^[26] leading to CH₄ and C₂H₄ formation from CO₂ gas even though the method used for the preparation of the working electrode was different, which could partially explain the differences in product distribution.

 $S_{\text{CH}_4/\text{CO}}$ reaches an optimal value of 0.351 at -2 V whereas a selectivity of ≈ 0.25 –0.27 has been achieved at the other applied potentials. *FE* results are in the same order as the values reported in the literature for G-L ecMRs-based systems in the electroreduction of CO₂ to CH₄ using Cu-based catalysts. For example, Aeshala et al.^[30,32] reported a *FE* to CH₄ lower than 10% in a complete MEA configuration (i.e., Cu-based cathode, membrane and anode coupled by hotpressing). In addition, a *FE* to CH₄ of 9.1% was also reported using a GDE configuration based on a Cu gauze.^[28] Komatsu et al.^[29] reported a *FE* to CH₄ lower than 0.2% due to H₂ formation (*FE* to H₂ >90%). To the best of our

FULL PAPER

knowledge, the highest *FE* to CH₄ in G-L ecMRs was achieved by Aeshala et al.,^[31] who developed a Cu₂O–C MEA (by hot-pressing). A *FE*=30% to CH₄ was obtained at -2.5 V, with concomitant C₂H₄ formation (*FE*=5%).

Previous studies did not usually report CH₄ productivity except for the work developed by Gutiérrez-Guerra et al.,^[33] in which a production of 0.007 μ molm⁻²s⁻¹ at -1.8 V was achieved in a G-L ecMR. This value is below the CH₄ production result in our system at -2 V versus Ag/AgCl (r_{CH_4} = 4.4 μ molm⁻²s⁻¹), which exemplifies the relevance of this study.

It is also important to note the decreases observed in j at potentials more negative than -2 V, which might be associated with the formation of intermediate species that deactivate the active Cu-based surface.^[32]

Effect of catalyst loading

Catalyst loading may have an important influence on process performance.^[11,43] Figure 3 shows the *FE* and *r* for CH₄ formation at different *L* (0.25, 0.5, 1, and 1.5 mg cm⁻²). CO and H₂ are also presented to analyze the selectivity of the reaction. For the sake of clarity, H₂ rate is not included in the figure due to its high value compared to those obtained for CH₄ and CO. Additionally, Table 2 shows the CH₄ productivity and selectivity values as a function of *L* at E = -2 V versus Ag/AgCl, where CH₄ formation can be improved (see Table 1).

The highest CH_4 production is achieved at 0.5 mg cm⁻² (4.40 μ mol m⁻²s⁻¹). Interestingly, according to Figure 3, an in-



Figure 3. FE and r at different L (E = -2 V vs. Ag/AgCl). The lines were added to guide the eye.

Table 2. Pro AgCl).	oduction and se	lectivity for CH₄ at differe	ent L ($E = -2$	V vs. Ag/
L [mg cm ⁻]	<i>j</i> [mA cm ⁻²]	CH_4 production rate $[\mu mol m^{-2} s^{-1}]$	$\boldsymbol{S}_{\mathrm{CH}_4/\mathrm{H}_2}$	$\boldsymbol{S}_{\mathrm{CH}_4/\mathrm{CO}}$
0.25	4.0	2.48 ± 0.23	0.011	0.263
0.5	7.5	4.40 ± 1.4	0.027	0.351
1	2.3	2.95 ± 0.03	0.029	0.296
1.5	3.5	1.79±0.17	0.017	0.134

crease in L from 0.5 to 1 mg cm^{-2} leads to an increase in the FE to CH₄, reaching a maximum value of 10.1%. In this range, the $S_{\rm CH_4/H_2}$ and $S_{\rm CH_4/CO}$ values are higher than those obtained at 0.25 and 1.5 mg cm⁻². The production of H_2 is favored at lower catalyst loadings, namely 0.25 and 0.5 mg cm⁻² $(r_{\rm H_2} = 225 \text{ and } 161 \,\mu\text{mol}\,\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectively). The low electrode activity at higher catalyst loading (i.e., 1.5 mg cm^{-2}) is probably associated with a particle agglomeration effect, which involves a low accessibility of the catalytic active area for the reactants.^[11,43-45] In fact, our previous results also showed particle agglomeration at higher Cu-based catalytic loadings (i.e., 1.8 mg cm^{-2}).^[11] The normalized r (by the total charge and the mass of catalyst) decreased by half in comparison with the r obtained at 1 mg cm^{-2} although the FE remained relatively constant. A similar approach can be used to explain the low productivity and selectivity values for CH₄ at the lowest L (i.e., 0.25 mg cm^{-2}). In this case, the active surface area might not be enough to perform the electroreduction of CO_2 to CH_4 .

Therefore, the performance of the electrode containing 1 mg cm^{-2} is clearly superior to that containing 0.5 mg cm^{-2} in terms of *FE* to CH₄. The same cannot be said in terms of CH₄ production as the electrode containing 0.5 mg cm^{-2} reaches the highest rate for CH₄ (4.40 vs. 2.95 µmol m⁻²s⁻¹). Consequently, a Cu NP loading range from 0.5 to 1 mg cm^{-2} is preferred for the process. It is also worth noting that the *FEs* to CH₄ obtained in this work at 0.5 mg cm⁻² and -1.8 V (12.1%) and at 1 mg cm^{-2} and -2 V (10.1%) are among the highest values reported for G-L ecMRs including Cu-based electrodes in combination with a CEM for CH₄ production.

Influence of gas diffusion layer

With the aim of reducing process costs, the possibility of suppressing the porous carbon support from the working electrode has also been studied. In this case, Cu NPs are directly deposited onto the Nafion membrane. Table 3 shows productivity and selectivity values for the formation of CH_4 at $j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$ in the absence/presence of the GDL (carbon paper).

Table 3. P a GDL (j=	Production and selectivity for C = 7.5 mA cm ⁻²).	H_4 in the absence	e/presence of
GDL	CH₄ production rate [µmol m ⁻² s ⁻¹]	$S_{\rm CH_4/H_2}$	$S_{\rm CH_4/CO}$
yes no	$\begin{array}{c} 4.40 \pm 1.4 \\ 1.33 \pm 0.37 \end{array}$	0.027 0.003	0.351 0.111

Unsurprisingly, the production of CH_4 is reduced when spraying the Cu NPs directly onto the membrane, which can probably be attributed to a reduction in electrode conductivity in the absence of the carbon support. As a result, the productivity decays more than three times (from 4.40 to $1.33 \mu mol m^{-2} s^{-1}$) when a GDL is not included in the MEA. Besides, a voltage of -2 V is required for the Cu NP-GDL-

Nafion electrode whereas a voltage ranging from -5 to -7 V vs. Ag/AgCl is needed for the Cu NP-Nation electrode to reach $j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$, which implies higher energy requirements for the second electrode. The higher electrocatalytic activity of the Cu NP-GDL-Nafion electrode might also be related to its high porosity and surface, involving an increased dispersion of the Cu NPs,^[19,33] which affects CO₂ adsorption and its activation for reduction. Accordingly, the reaction selectivity values are smaller when a GDL is not used ($S_{CH_4/H_2} = 0.003$ vs. 0.027 when using a GDL configuration). Overall, the results may indicate that further advances are required to develop membrane materials that have a high conductivity (better transport of protons) and thus facilitate the production of CH₄ in the absence of a GDL.

[32]

[33]

Table 5. FE and r for CH₄ production from CO₂ reduction using different Cu-based materials in G-L ecMRs Ref. Ε FE_{CH4} CH₄ production rate Catalytic material [V] [%] [µmol m⁻² s⁻¹] this work (0.5 mg cm⁻²) -2^[a] 4.5 4.40 Cu NPs (MEA) $-1.8^{[a]}$ this work (0.5 mg cm⁻²) 12.1 1.10 Cu NPs (MEA) -2^[a] this work (1 mg cm⁻²) Cu NPs (MEA) 10.1 2.95 [26] -1.95^[a] 9 Cu-SPE^[b] -3.01^[a] [28] 9.1 _ Cu gauze (GDE) [29] $-1.45^{[a]}$ < 0.1 _ Cu-SPE^[b] [30] 4.5 _ Cu/C -2.5^[c] [31] 30 Cu₂O/C -2.5^[c] 0.005^[d]

[a] Ag/AgCl reference electrode. [b] SPE = solid polymer electrolyte. [c] Unknown reference electrode. [d] μ mol s⁻¹.

0.007

10

-1.8^[c]

Effect of humidifying the CO₂ stream

In an attempt to increase CH₄ productivity by increasing the amount of protons available at the cathode side, additional experiments are conducted using a humidified CO₂ gas stream. Table 4 shows the results at galvanostatic conditions $(j=7.5 \text{ mA cm}^{-2}).$

Table 4. Producti the CO ₂ gas stream	on and selectivity am (j=7.5 mAcm	v for CH₄ with/without ⁻²)	humidifi	cation of
Humidified CO ₂	E [V vs. Ag/AgCl]	CH_4 production rate $[\mu mol m^{-2} s^{-1}]$	$\boldsymbol{S}_{CH_4/H_2}$	$\boldsymbol{S}_{CH_4/CO}$
yes no	-2 -2	$\begin{array}{c} 4.23 \pm 1.52 \\ 4.40 \pm 1.4 \end{array}$	0.023 0.027	0.294 0.351

Contrary to expectations, the CH₄ productivity and selectivity did not improve when humidifying the CO₂ stream. As observed, the same voltage is required in case of humidifying the CO₂ stream, and thus the overpotential required remains the same. This leads to a similar CO₂ reduction performance in terms of CH₄ reaction rates and FE, denoting the high capacity of Nafion CEMs for the transport of protons from the anode to the cathode side, which is in accordance with previous literature.^[29] S_{CH_4/H_2} also remains on the same order of magnitude, which might indicate the presence of a sufficient amount of protons for the reaction at the cathode side.

Literature comparison

Finally, the results are compared with previous reports for the gas-phase electroreduction of CO₂ to CH₄ at Cu-based electrocatalysts.^[26,28-33] Table 5 only provides a picture of the performance of G-L ecMRs reported in literature; however, other variables such as operating conditions, cell and electrode structures, among others, may affect the results.^[11]

According to the results, the CH₄ production rates achieved using a MEA configuration (Cu NP-GDL-Nafion) in this work clearly surpass the productivity reported at Cu/C in a MEA configuration $(0.007 \,\mu\text{mol}\,\text{m}^{-2}\text{s}^{-1})$.^[33] Furthermore, the FEs to CH₄ obtained are on the same order of magnitude than those obtained using a G-L ecMR based on CEMs and Cu-based electrodes (5-12%). Nevertheless, these FEs are below those values achieved for Cu_2O (FE to $CH_4=30\%$) with $L=2 \text{ mg cm}^{-2}$ using a MEA configuration based on an AEM and humidifying the CO₂ stream with a potential of $-2.5 \text{ V}^{[31]}$ In any case, the results may indicate that further advances are still needed to bring the technology for CO₂ electrochemical reduction to CH₄ using G-L ecMRs closer to application. The authors recommend focusing future research efforts on:

- development of novel and highly active electrocatalysts i) to increase CH₄ productivity;
- ii) application of new electrode and reactor configurations to improve the transfer of reactants and products;
- iii) development of alternative polymeric membranes with enhanced conductivity; and
- iv) a deeper understanding of reaction mechanisms.

Conclusions

In this work, the continuous gas-phase electroreduction of CO₂ to CH₄ is investigated under ambient conditions in a filter-press electrochemical cell equipped with a Cu-carbon paper-Nafion electrode assembly (MEA configuration). The Cu nanoparticles were airbrushed over the porous carbon paper at different catalyst loadings (0.25, 0.5, 1, 1.5 mg cm⁻²), showing stability for as long as 100 min at -2 V versus Ag/ AgCl.

The highest CH_4 production rate was achieved at -2 Vversus Ag/AgCl and a catalyst loading of 0.5 mg cm⁻² ($r_{CH_4} =$ 4.4 μ molm⁻²s⁻¹; Faradaic efficiency to CH₄=4.5%). This productivity value is significantly higher than the formation rates reported in the literature for the same process. Further-

FULL PAPER

Cu₂O/C

Cu powder/C (MEA)

more, the results showed an increase in the Faradaic efficiency when increasing the catalyst loading from 0.5 to 1 mg cm⁻² (4.5% vs. 10.1%) although a higher value was reached at -1.8 V and 0.5 mg cm⁻² (12.1%). Further increases in catalyst loading (i.e., 1.5 mg cm⁻²) influenced the CH₄ production rate negatively, which might be associated with particle agglomeration. The results also showed the essential role that the porous carbon support plays in the conversion of CO₂ in gas–liquid electrochemical membrane reactors. In the same way, the humidification of the CO₂ stream resulted in a similar performance, which seems to indicate a high transport capacity of protons through Nafion membranes.

Overall, the results from this study are promising, but further efforts are required to develop new electrocatalytic materials and electrode configurations to improve CH_4 production and to minimize H_2 formation.

Experimental Section

Cu-based electrodes (geometric area, $A = 10 \text{ cm}^2$) were prepared in a two-step procedure: The first step begins by airbrushing the electrocatalytic material onto a TGP-H-60 (Toray Inc.) porous carbon paper (Teflon treated).^[11,43] The catalytic ink was formed by a mixture of Cu NPs (Sigma-Aldrich, particle size 60-80 nm, >99.5% purity) as electrocatalytic material, Nafion solution (5 wt %, Alfa Aesar, copolymer polytetrafluoroethylene) as binder, and isopropanol (IPA) (Sigma-Aldrich) as vehicle, with a 70:30 Cu/Nafion mass ratio and 3 wt % of solids (Cu+Nafion). The resulting mixture was agitated in an ultrasound bath for 30 min. The Cu-based electrodes with different catalyst loadings $(L=0.25; 0.5; 1; 1.5 \text{ mg cm}^{-2})$ were prepared by accumulation of the catalytic material after IPA evaporation in the airbrushing process. The second step consisted of assembling the Cu-based electrode with a Nafion 117 membrane at 50°C and 80 bar for 5 min using a filter press (Carver, Inc., United States) to form a MEA.

The continuous electrochemical reduction of CO_2 to CH_4 was carried out using a filter-press cell (Micro Flow Cell, ElectroCell A/S, Denmark) at ambient conditions. The MEA served as a separation of the cathode and anode compartments as well as a working electrode. A dimensionally stable anode (DSA) based on a platinized titanium electrode was used as the counter electrode, and a leak-free Ag/AgCl (sat. KCl) was used as the reference electrode (RE). Additionally, the experimental setup includes a mass-flow controller (MFC) EL-FLOW (Bronkhorst Hi-Tech B.V., The Netherlands) for CO₂, two pressure indicators (WIKA, Spain) for the reactor inlet and outlet, two tanks (anolyte: inlet and outlet), one gear pump (Micropump, Inc., United States), and an AutoLab PGSTAT 302N potentiostat (Metrohm, Autolab B.V., The Netherlands). Figure 4 shows an overview of the experimental setup.

CO₂ gas as catholyte and an aqueous solution (0.1 M) of potassium bicarbonate (KHCO₃, Panreac, pure, pharma grade) as anolyte were fed to the different compartments as shown in Figure 4. A MFC was used for supplying CO₂ gas and a gear pump for the liquid electrolyte. Pure CO₂ was used to perform the experiments (99% purity) at a flow rate of 150 mLmin⁻¹ whereas the aqueous KHCO₃ solution was fed at a flow rate of 10 mLmin⁻¹. To analyze the effect of humidifying the feed stream, CO₂ passed through a bubbler located before the electrochemical cell. A complete saturation of the CO₂ stream was as-



Figure 4. Overview of the experimental setup.

sumed. The experiments were conducted at galvanostatic (j= 7.5 mA cm⁻²) or potentiostatic conditions (*E* ranging from -1.8 to -2.4 V vs. Ag/AgCl), for which a higher CH₄ production was expected.^[41] The experimental time was 40 min. It should also be noted that the results were collected in four independent samples (three replicates each) with an experimental deviation in CH₄ yield of ±0.55 µmol L⁻¹.

An analysis and control system was used to identify the different products obtained at the cell outlet. This system consisted of a mixing box and a gas chromatograph using a four-channel gas microchromatograph (3000 micro GC, Inficon) equipped with a thermal conductivity detector (TCD). Helium and argon (99.999 % purity) were employed as carrier gases. H₂, N₂, O₂, CH₄, and CO were separated in a molecular sieve column (10 m Molsieve/3 m Plot U, 1.0 μ L Backflush Injector) whereas long-chain hydrocarbons and CO₂ were separated in a Plot Q column (12 m Plot Q/1 m Plot Q, 1.0 μ L Backflush). Volatile solvents and polar compounds could also be measured using an OV-1 column (10 m OV-1 2.0 um thick/1.2 m Stabilwax 1.0 μ L Backflush Injector) and a Stabilwax column (14 m Stabilwax/1.2 m Stabilwax, 1.0 μ L Backflush Injector), respectively.

Gas samples were taken every 5 min, and a final average concentration was calculated for each test. The values were also normalized to reacting CO_2 (inlet–outlet) in the system. The performance of the process was evaluated using the CH_4 reaction rate (μ molm⁻²s⁻¹), which represents the quantity of CH_4 obtained per unit of area and time, the selectivity for CH_4 , and the *FE*, considering that eight electrons are required to form one molecule of CH_4 from CO_2 reduction:

$$FE(\%) = \frac{znF}{Q} \times 100 \tag{1}$$

where z is the number of exchanged electrons required to obtain each products, n is the number of moles produced, F is the Faraday constant (F=94485 Cmol⁻¹), and Q represents the total charge applied in the process.

FULL PAPER

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the project CTQ2013-48280-C3-1-R. I.M.-G. and J.A. would like also to thank the MINECO for the Early Stage Researcher Contract (BES2014-070081) and Juan de la Cierva postdoctoral program (JC-2012-12073), respectively. Finally, all authors would like also to thank Enrique Alvarez-Guerra for his help in designing the experimental setup.

Keywords: carbon dioxide • copper • electroreduction • membrane reactors • methane

- International Energy Agency (IEA), CO₂ Emissions From Fuel Combustion Highlights, http://www.iea.org/publications/freepublications/ publication/CO2EmissionsfromFuelCombustion_Highlights 2016.pdf, 2016.
- [2] R. M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, J. CO₂ Util. 2015, 9, 82-102.
- [3] L. Gomez-Coma, A. Garea, J. C. Rouch, T. Savart, J. F. Lahitte, J. C. Remigy, A. Irabien, J. Membr. Sci. 2016, 498, 218–226.
- [4] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernandez, M. C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallet, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao, P. S. Fenell, *Energy Environ. Sci.* 2014, *7*, 130–189.
- [5] J. Albo, A. Irabien, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2012, 87, 1502– 1507.
- [6] J. Albo, P. Luis, A. Irabien, Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 11045-11051.
- [7] B. W. Terwel, D. D. L. Daamen, Clim. Policy 2012, 12, 288-300.
- [8] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazabal, J. Perez-Ramirez, *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 3112–3135.
- [9] J. Albo, D. Vallejo, G. Beobide, O. Castillo, P. Castaño, A. Irabien, *ChemSusChem* 2016, DOI: 10.1002/cssc.201600693.
- [10] I. Merino-Garcia, E. Alvarez-Guerra, J. Albo, A. Irabien, *Chem. Eng. J.* 2016, 305, 104–120.
- [11] J. Albo, A. Sáez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, *Appl. Catal. B* 2015, 176–177, 709–717.
- [12] J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castaño, A. Irabien, Green Chem. 2015, 17, 2304–2324.
- [13] H. R. Jhong, S. Ma, P. J. A. Kenis, Curr. Opin. Chem. Eng. 2013, 2, 191–199.
- [14] B. Hu, C. Guild, S. L. Suib, J. CO2 Util. 2013, 1, 18-27.
- [15] J. P. Jones, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, Isr. J. Chem. 2013, 54, 1451– 1466.
- [16] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7050–7059.
- [17] Q. Wang, H. Dong, H. Yu, J. Power Sources 2014, 271, 278-284.
- [18] J. Wu, F. G. Risalvato, P. P. Sharma, P. J. Pellechia, F. S. Ke, X. D. Zhou, J. Electrochem. Soc. 2013, 160, F953-F957.

- [19] J. Albo, A. Irabien, J. Catal. 2016, 343, 232-239.
- [20] C. Ampelli, C. Genovese, M. Errahali, G. Gatti, L. Marchese, S. Perathoner, G. Centi, J. Appl. Electrochem. 2015, 45, 701–713.
- [21] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Eng. Trans.* 2013, 32, 289–294.
- [22] B. A. Rosen, W. Zhu, G. Kaul, A. Salehi-Khojin, R. I. Masel, J. Electrochem. Soc. 2013, 160, H138–H141.
- [23] A. Salehi-Khojin, H. R. M. Jhong, B. A. Rosen, W. Zhu, S. Ma, P. J. A. Kenis, R. I. Masel, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 1627–1632.
- [24] C. Delacourt, P. L. Ridgway, J. B. Kerr, J. Newman, J. Electrochem. Soc. 2008, 155, B42–B49.
- [25] M. Alvarez-Guerra, J. Albo, E. Alvarez-Guerra, A. Irabien, *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 2574–2599.
- [26] D. W. Dewulf, A. J. Bard, Catal. Lett. 1988, 1, 73-80.
- [27] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 631– 675.
- [28] R. L. Cook, R. C. Macduff, A. F. Sammells, J. Electrochem. Soc. 1990, 137, 607–608.
- [29] S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okumura, A. Kungi, *Electrochim. Acta* 1995, 40, 745–753.
- [30] L. M. Aeshala, S. U. Rahman, A. Verma, Sep. Purif. Technol. 2012, 94, 131–137.
- [31] L. M. Aeshala, R. Uppaluri, A. Verma, J. CO₂ Util. 2013, 3-4, 49-55.
- [32] L. M. Aeshala, R. Uppaluri, A. Verma, Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 17588–17594.
- [33] N. Gutiérrez-Guerra, L. Moreno-López, J. C. Serrano-Ruiz, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, *Appl. Catal. B* 2016, 188, 272–282.
- [34] C. Genovese, C. Ampelli, B. C. Marepally, G. Papanikolaou, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Eng. Trans.* 2015, 43, 2281–2286.
- [35] F. S. Roberts, K. P. Kuhl, A. Nilsson, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 5179–5182; Angew. Chem. 2015, 127, 5268–5271.
- [36] C. W. Li, J. Ciston, M. W. Kanan, Nature 2014, 508, 504-507.
- [37] A. Dutta, M. Rahaman, N. C. Luedi, M. Mohos, P. Broekmann, ACS Catal. 2016, 6, 3804–3814.
- [38] A. S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser, Catal. Today 2016, 260, 8–13.
- [39] P. Hirunsit, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 8262-8268.
- [40] D. Y. Shin, J. H. Jo, J. Y. Lee, D. H. Lim, Comput. Theor. Chem. 2016, 1083, 31–37.
- [41] O. A. Baturina, Q. Lu, M. A. Padilla, L. Xin, W. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, F. Xu, A. Epshteyn, T. Brintlinger, M. Schuette, G. E. Collins, ACS Catal. 2014, 4, 3682–3695.
- [42] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. R. Cuenya, P. Strasser, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 6978–6986.
- [43] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel, A. Irabien, *Appl. Energy* 2015, 157, 165–173.
- [44] T. Y. Chang, R. M. Liang, P. W. Wu, J. Y. Chen, Y. C. Hsieh, *Mater. Lett.* 2009, 63, 1001–1003.
- [45] E. Andrews, M. Ren, F. Wang, Z. Zhang, P. Sprunger, R. Kurtz, J. Flake, J. Electrochem. Soc. 2013, 160, H841–H846.

Manuscript received: October 5, 2016

Revised manuscript received: November 17, 2016

Accepted manuscript online: December 14, 2016 Version of record online: January 31, 2017

4.3. Merino-Garcia, I., Albo J., Irabien A., Tailoring gas-phase CO₂ electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles. Nanotechnology, 2018, 29, 014001.

<u>Resumen</u>

Las superficies basadas en Cu parecen ser los catalizadores más activos para la electrorreducción de CO₂ hacia hidrocarburos, aunque las productividades y eficiencias necesitan mejorarse. El objetivo del presente trabajo reside en evaluar la electrorreducción de CO₂ en fase gas y modo continuo hacia hidrocarburos (p.ej. metano y etileno) empleando superficies nanoparticuladas basadas en Cu, haciendo hincapié en la influencia del tamaño de partícula (desde 25 nm hasta 80 nm) en la productividad, selectividad y eficiencia de Faraday (FE) de la reacción de conversión de CO2. También se evalúa el efecto de la densidad de corriente y la presencia de una capa microporosa adicional en el electrodo de trabajo. Los electrodos de difusión de gases basados en cobre se preparan mediante la aerografía de una tinta catalítica en soportes carbonosos, los cuales se acoplan posteriormente a una membrana de intercambio catiónico (Nafion) en una configuración ensamblaje membrana-electrodo. Los resultados muestran que la utilización de las nanopartículas de Cu más pequeñas (25 nm) implica una mayor producción de etileno (1148 µmol/m²s) con una remarcable FE (92,8 %), disminuyendo, al mismo tiempo, la competitiva reacción de evolución de hidrógeno en términos de FE. Este trabajo demuestra la importancia del tamaño de partícula en la selectividad de la reacción, lo cual puede ser de utilidad para el diseño de electrocatalizadores mejorados para la valorización de CO₂ hacia hidrocarburos.

<u>Original abstract</u>

Copper-based surfaces appear as the most active catalysts for CO_2 electroreduction to hydrocarbons, even though formation rates and efficiencies still need to be improved. The aim of the present work is to evaluate the continuous gas-phase CO_2 electroreduction to hydrocarbons (i.e. ethylene and methane) at copper nanoparticulated-based surfaces, paying attention to particle size influence (ranging from 25–80 nm) on reaction productivity, selectivity, and Faraday efficiency (FE) for CO_2 conversion. The effect of the current density and the presence of a microporous layer within the working electrode are then evaluated. Copper-based gas diffusion electrodes are prepared by airbrushing the catalytic ink onto carbon supports, which are then coupled to a cation exchange membrane (Nafion) in a membrane electrode assembly. The results show that the use of smaller copper nanoparticles (25 nm) leads to a higher ethylene production (1148 µmolm⁻²s⁻¹) with a remarkable high FE (92.8%), at the same time, diminishing the competitive hydrogen evolution reaction in terms of FE. This work demonstrates the importance of nanoparticle size on reaction selectivity, which may be of help to design enhanced electrocatalytic materials for CO_2 valorization to hydrocarbons. Nanotechnology 29 (2018) 014001 (9pp)

Tailoring gas-phase CO₂ electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles

I Merino-Garcia[®], J Albo and A Irabien

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Cantabria, Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria, Spain

E-mail: merinoi@unican.es

Received 11 October 2017, revised 6 November 2017 Accepted for publication 9 November 2017 Published 29 November 2017



Abstract

Copper-based surfaces appear as the most active catalysts for CO₂ electroreduction to hydrocarbons, even though formation rates and efficiencies still need to be improved. The aim of the present work is to evaluate the continuous gas-phase CO₂ electroreduction to hydrocarbons (i.e. ethylene and methane) at copper nanoparticulated-based surfaces, paying attention to particle size influence (ranging from 25–80 nm) on reaction productivity, selectivity, and Faraday efficiency (FE) for CO₂ conversion. The effect of the current density and the presence of a microporous layer within the working electrode are then evaluated. Copper-based gas diffusion electrodes are prepared by airbrushing the catalytic ink onto carbon supports, which are then coupled to a cation exchange membrane (Nafion) in a membrane electrode assembly. The results show that the use of smaller copper nanoparticles (25 nm) leads to a higher ethylene production (1148 μ mol m⁻² s⁻¹) with a remarkable high FE (92.8%), at the same time, diminishing the competitive hydrogen evolution reaction in terms of FE. This work demonstrates the importance of nanoparticle size on reaction selectivity, which may be of help to design enhanced electrocatalytic materials for CO₂ valorization to hydrocarbons.

Keywords: CO2 electroreduction, Cu nanoparticles, hydrocarbons, reaction selectivity, ethylene

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The continuous rise of carbon dioxide (CO_2) emissions into the atmosphere led to an increase of 6 ppm in CO₂ concentration between 2015 and 2017 (406.42 ppm) [1]. This represents an unprecedented 2 years record for the National Oceanic and Atmospheric Administration, which has been reporting the rate of CO₂ growth since 1960. It is therefore crucial to reduce CO₂ emissions in order to mitigate the negative effects of global warming. In this context, the utilization of CO₂ represents an attractive alternative to reduce our reliance on fossil fuels for energy and chemical synthesis, helping also to palliate global warming effects [2].

The electrochemical reduction technology is particularly interesting for CO_2 utilization, since it allows the storage of intermittent renewable energy in the form of chemical bonds [3].

The slow kinetics of the reaction, the high energy requirements and market limitations, among others, are, however, issues that limit the practical application of this technology [4].

Among the different products obtained from the electroreduction of CO_2 (e.g. carbon monoxide, formic acid, alcohols or hydrocarbons) at different conditions [5–7], the formation of hydrocarbons such as ethylene (C_2H_4) or methane (CH_4) is appealing due to their several applications in the chemical industry as raw materials, energy vectors and fuels [3]. However, the overpotential of these reactions is too large, which makes these processes energetically inefficient [8]. Besides, the limited productivity rates hinder the CO_2 -to-hydrocarbons electrochemical reaction, which is mainly associated with the catalytic material applied.

Up to date, only copper (Cu)-based electrocatalysts seem to be able to electroreduce CO_2 to hydrocarbons with modest

reaction rates and efficiencies [9], in which controlling the selectivity to hydrocarbons and reducing the overpotential of the reaction are nowadays two of the most scientific challenges [10]. In this regard, several authors have focused their research on evaluating different aspects of Cu-based catalytic materials such as surface structure, morphology and particle size, showing a dramatic influence on reaction performance [10–14]. For instance, Hori et al [11, 12] analyzed the effect of Cu facets on hydrocarbons selectivity, demonstrating that Cu (111) facets favored the formation of CH₄. In contrast, Cu (100) facets were favorable for the production of C_2H_4 at the same conditions, which can be explained as differences in the chemisorption characteristics of the surfaces [10]. This significant dependence of CO₂ reduction selectivity on surface structure may explain the differences in product formations on electrodeposited Cu and Cu film-based electrocatalysts. On the other hand, the morphological effect has also been studied by using polycrystalline Cu and Cu meshes with mesopores of different width and depth at the nanometre scale [13]. As narrowing and decreasing the pore width and depth the Faraday efficiency (FE) to CH₄ significantly decreased. As a consequence, the FE to C2-products (i.e. C2H4 and C_2H_6) was enhanced at these conditions. As summary, both local pH and mass flow can be affected by morphology, enhancing C-C coupling reaction and extending retention times of key reaction intermediates. Furthermore, particle size analyzes have been carried out for different electrocatalytic reactions such as the oxygen reduction reaction [15] and the electrocatalytic CO oxidation [16], among others. The first study on particle size effect for the electrochemical reduction of CO₂ at Cu nanoparticles in a liquid-liquid reactor configuration was developed by Reske and coworkers in 2014 [10]. The product selectivity was evaluated in the size range of 2-15 nm. The authors suggested that very small particles (<3 nm) should be avoided for the production of hydrocarbons due to the increase in the strength of the binding of products (i.e. CO) and intermediate species, favoring the formation of H₂ and CO. However, at the intermediate particle size level (i.e. 5-15 nm) hydrocarbon formation was favored owing to the weaker CO and H bonding. Accordingly, similar trends were observed using Cu nanoparticles on different supports [14]. The C₂H₄/CH₄ ratio was highly influenced by the particle size. Larger ratios were observed for smaller particles. Nevertheless, the FE to CH₄ was slightly improved as increasing the size of the Cu nanoparticles.

Furthermore, different electrochemical reactor configurations have been reported for the conversion of CO_2 [17, 18]. Among them, the use of membrane reactors allows the separation of cathode and anode compartments, involving an easier separation of reduction products and avoiding their re-oxidation [17, 19]. Moreover, mass transfer limitations in the process have led to apply gas diffusion electrodes (GDEs) and membrane electrode assemblies (MEAs), in which the contact and the transport of ionic species are enhanced [20–23], promoting CO_2 transformation into more reduced products such as hydrocarbons. Besides, the introduction of

Table 1. Electrocatalytic Cu materials applied.

	-	
Nomenclature	Size (nm)	Purity (%)
Cu25	25	_
Cu40-60	40-60	>99.5
Cu60-80	60-80	>99.5

 CO_2 directly as gas is an interesting alternative, which allows avoiding issues related to the low solubility of CO_2 in water [9, 24–26].

Overall, the aim of this work is to evaluate the influence of Cu nanoparticle size (ranging from 25-80 nm) on reaction productivity, selectivity and FE for the continuous gas-phase CO₂ electroreduction to hydrocarbons. As far as the authors know this is the first attempt in the literature to evaluate the effect of electrocatalyst size in gas-phase CO₂ electroreduction systems, although the effects of Cu nanoparticle size in the range 2-15 nm on the catalytic electroreduction of CO₂ has been previously evaluated in liquid-phase-based systems [10]. Consequently, this study may contribute to a better understanding of the performance of the process at a larger Cu nanometre size range (25-80 nm). The performance of the Cu-GDE system is tested using a filter-press type electrochemical membrane reactor in continuous operation. The effect of the current density (j) applied and the presence of a diffusion microporous layer (MPL) within the working electrode structure is also analyzed. The obtained results may provide new insights in the development of highly active catalytic materials for CO2-to-hydrocarbons electrochemical reactions.

2. Experimental details

2.1. Cu-GDE preparation and characterization

Table 1 summarizes the main technical features of the electrocatalytic materials evaluated in the present study. Cu nanoparticles (NPs) with different particle size were provided by Sigma-Aldrich. Regarding the manufacturing process of the different GDEs, a Toray paper was used as carbon support (TGP-H-60, Toray Inc.). The catalytic layer was prepared by air-brushing a catalytic ink composed by a mixture of Cu NPs, a Nafion solution (5 wt%, Alfa Aesar, copolymer polytetrafluoroethylene) as binder, and isopropanol (IPA) (AcroSeal, Extra Dry 99.5% purity) as vehicle, with a 70:30 Cu/Nafion mass ratio and 3 wt% of solids (Cu + Nafion). The final mixture was agitated in an ultrasound bath for at least 30 min. Under these conditions, Cu GDEs with a geometric surface area (A) of 10 cm^2 and a Cu loading (L) of 0.5 mg cm^{-2} were obtained. The assembly of the membrane (Nafion 117) with the Cu-GDE in a MEA was completed at 323 K and 80 bar using a filter press (Carver, Inc.).

The MPL ink includes Vulcan carbon powder (VXC72R, Cabot, carbon black) and polytetrafluoroethylene, PTFE (Sigma-Aldrich, 60 wt% dispersion in H_2O) with a 70:30


Figure 1. Cyclic voltammograms for (a) Cu-GDEs in CO₂-saturated 0.1 M KHCO₃ aqueous electrolyte. Color codes: Toray paper (blue), Cu25 (red), Cu40–60 (black), Cu60–80 (yellow) and, (b) Cu25-GDE in CO₂ (continuous-red line) and N₂ (dotted-red line) saturated 0.1 M KHCO₃ solution.

Vulcan/PTFE mass ratio. The mixture was then diluted to 3% in IPA and agitated in an ultrasound bath. This solution was air-brushed onto the Toray paper and the obtained MPL layer was sintered at 623 K for 30 min.

The Cu-based GDEs were electrochemically characterized by cyclic voltammetry (CV) tests in a three-electrode undivided cell, in which a CO₂ saturated-based 0.1 M potassium bicarbonate (KHCO₃) aqueous solution was used as electrolyte. A graphite rod and an Ag/AgCl electrode were used as counter and reference electrodes, respectively. Small pieces of Cu-GDEs (Cu NP = 25 nm, 40–60 nm and 60–80 nm) were used as working electrodes. The resulting *j* were normalized to the geometric area of the electrode. The applied potential was controlled using a MSTAT4 system (Arbin Instruments) and the samples were cycled five times from 0 V versus Ag/AgCl to -2 V versus Ag/AgCl.

2.2. CO₂ electroreduction tests

The experimental setup to perform the gas-phase CO₂ electroreduction has been described in our previous study [9]. The core of the filter-press type electrochemical reactor is the MEA, which serves as working electrode and separates the cathode and anode compartments. A dimensionally stable anode [DSA/O₂(Ir-MMO (mixed metal oxide) on platinum)] and a leak-free Ag/AgCl were used as counter and reference electrodes, respectively. Humidified CO2 was fed to the cathode compartment at a flow rate, Q_g/A , of 18 ml min⁻¹ cm⁻² and a 0.1 M KHCO₃ aqueous solution was used as anolyte. The CO₂ reduction experiments were conducted at galvanostatic conditions $(j = 7.5, 15, 30 \text{ mA cm}^{-2})$ using an AutoLab PGSTAT 302 N potentiostat. All experiments were carried out at ambient conditions. Gas reduction products were analyzed using a fourchannel gas microchromatograph (3000 micro GC, Inficon) equipped with a thermal conductivity detector. Gas samples were measured every 5 min for 45 min, with three replicates for each experiment to obtain an averaged reaction rate, r $(\mu \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1})$, selectivity, S, defined as the ratio between $r_{C_2H_4}$ and r_X , with x being CH₄ and H₂, and FE, for each product.

3. Results and discussion

3.1. CV tests

Figure 1(a) shows the current–voltage responses after 5 electrochemical scans for the Cu NP based-GDEs (i.e. 25 nm, 40–60 nm and 60–80 nm) and that response for the Toray paper for comparison. Additionally, to further analyze the catalytic activity for CO_2 electroreduction, figure 1(b) reveals the CV results for the Cu25-GDE in the absence of CO_2 (under N₂ saturation).

Figure 1(a) displays similar trends for all the Cu-based electrodes tested, even though higher activities can be clearly observed when decreasing Cu nanoparticle size (from 60-80 to 25 nm). The main characteristic of the CV voltammograms is the difference between the starting potentials for the reduction process as a function of each material tested, which may be initially associated with the particle size influence on reaction mechanisms [10], involving different pathways and reaction intermediates. For instance, larger Cu particle-based GDEs (i.e. 60-80 and 40-60 nm) presented a similar CO₂ reduction peak (starting at around -0.9 V versus Ag/AgCl). However, Cu25-based GDEs reached an onset potential of about -0.8 V versus Ag/AgCl. The highest catalytic activity of the Cu25-based electrode (continuous-red line) might be related to an increase in the fraction of under-coordinated sites, such as defects, edges and corners on the electrode surface due to the smaller size of the Cu NPs, which might involve an increased reaction selectivity to more reduced species [14]. Figure 1(b) demonstrated the reduction of CO_2 molecule, as the activity increased in comparison to that curve under N₂ conditions.



Figure 2. Time evolution for *E* and *r* in the production of C_2H_4 (circles) and CH_4 (triangles) at Cu25-based GDE. j = 15 mA cm⁻².

3.2. Gas-phase CO₂ electroreduction

Figure 2 shows the time evolution for the potential (*E*) and the reaction rate (*r*) in the continuous gas-phase CO₂ electrochemical conversion to C₂H₄ and CH₄ at the GDE-based electrode (Cu25; $L = 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$) when applying a constant current of $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$. Besides C₂H₄ and CH₄, CO and H₂ were also detected.

As shown in the figure, steady state conditions can be reached after 15 min of operation, when *E* remains constant (*E* averaged at -2.1 V versus Ag/AgCl with a deviation of 5%), although the fact that CO₂ is directly fed as gas to the cathodic compartment also provokes fluctuation in the voltage owing to the presence of bubbles. It is also worth noting that the evolution of *E* with time for the other materials (i.e. Cu40–60 and Cu60–80) shows a similar pseudo-stable behaviour after 15 min. The $r_{C_2H_4}$ and r_{CH_4} behave similarly, which may indicate the suitability of the Cu25-based electrode for the production of C_2H_4 and CH_4 after 45 min, even though material deactivation might occur at longer reaction times [21]. Future research efforts should include long-term stability test, which is essential to analyze the technical feasibility of the gas-phase CO₂ electroreduction process.

3.2.1. Particle size effect. Table 2 and figure 3 show the main results for the continuous gas-phase CO_2 reduction in the filter press electrochemical cell as a function of the Cu particle size.

From the results, a significant production of C₂H₄ was achieved at lower particle sizes. CH₄, CO and H₂ were also observed over the entire Cu NP size range. In addition, lower rates for liquid-phase products such as CH₃OH ($r < 0.5 \,\mu$ mol m⁻² s⁻¹) and C₂H₅OH ($r < 2.4 \,\mu$ mol m⁻² s⁻¹) were detected with a FE < 0.5%. Previous findings in the group demonstrated that Cu60–80 are able to electroreduce CO₂ to CH₄, also producing H₂ and CO in a wide range of applied potentials (i.e. from -2.4 to -1.8 V versus Ag/AgCl) and catalytic loadings (i.e. from 0.25 to 1.5 mg cm⁻²) in a MEA configuration [9]. The highest CH₄ production was achieved at 0.5 mg cm⁻² and -2 V versus Ag/AgCl ($j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$). However, C₂H₄ was not detected at this Cu NP size level (60–80 nm), in contrast to those results obtained in the present



Figure 3. FE and $r_{C_2H_4}$ as a function of Cu NP size at $j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$. Color codes for FEs (columns): light to dark shading (C₂H₄, H₂ and CH₄, respectively), and dotted points (CO).

report when reducing particle size (i.e. Cu40–60 and Cu25). The absence of C_2H_4 at the largest Cu NP size tested (Cu60–80) may be associated with the lower presence of corners, specific crystal orientation surfaces, edges and defects in the electrocatalyst than those presented when reducing particle size [14, 27]. The presence of edge sites may represent key sites which facilitate the adsorption and stabilization of CO₂ reduction reaction intermediates towards C–C coupling [28]. In contrast, the lower presence of these parameters at the largest particle size tested seems to be beneficial for CH₄ formation, at least in terms of FE. Consequently, it is crucial to identify which structural parameters in electrocatalysts for CO₂ electroreduction are able to control the selectivity of the reaction to multicarbon products.

The best values for C₂H₄ production were reached when using Cu25, in which a rate of $r = 1148 \ \mu \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and a FE of 92.8% were obtained. In the same manner, the optimum CH₄ production rate was achieved at this particle size level $(r = 37.6 \,\mu\text{mol}\,\text{m}^{-2}\,\text{s}^{-1}$ with a FE of 2%). This change in reaction performance compared to larger Cu NPs (i.e. 60–80 nm) also entails a decrease in the FE to H_2 and CO. In addition, the $S_{C_2H_4/H_2}$ was enhanced when decreasing the Cu particle size ($S_{C_2H_4/H_2} = 3.1$ at Cu25) due to the presence of defects in the material in comparison to larger Cu particles $(S_{C_2H_4/H_2} = 0.99)$, whereas the highest $S_{C_2H_4/CH_4}$ was reached at Cu40–60 ($S_{C_2H_4/CH_4} = 51.2$), in which CH₄ formation was considerably reduced in comparison to the Cu25 performance $(S_{C_2H_4/CH_4} = 30.5)$. Thus, the most active material for the reduction of CO₂ was Cu25, in agreement with the higher reduction response observed from CV profiles (figure 1). The literature shows that the formation of hydrocarbons from CO₂ can be suppressed at very small NPs (i.e. 2-15 nm) due to the reduction of catalytic active surface area as discussed by Reske *et al* in 2014 [10], where the formation of syngas was preferred over the formation of hydrocarbons. The authors suggested that very small (i.e. <3 nm) Cu catalysts should be avoided for the formation of hydrocarbons from CO₂ electroreduction.

It is also worth noting that similar potentials are required to reach a current $j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$ at Cu60–80 and Cu40–60 (-2.2 V versus Ag/AgCl and -2.5 V versus Ag/Cl,

	т	able 2. r and F	E at Cu-based	-GDEs as a fu	unction of the C	u NP size. j	= 7.5 mA	m^{-2} .			
			r (µmol	$m^{-2} s^{-1}$)		S	1		FE	(%)	
Cu NP (nm)	E (V versus Ag/AgCl)	H ₂	СО	CH ₄	C ₂ H ₄	S _{C2H4/CH4}	$S_{\rm C_2H_4/H_2}$	H ₂	СО	CH ₄	C ₂ H ₄
25 40–60 60–80	-1.7 -2.5 -2.2	$\begin{array}{c} 366.6 \pm 20 \\ 218.8 \pm 7.0 \\ 184.7 \pm 31 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4.5\pm1.3\\ 16.7\pm0.3\\ 17.6\pm1.8\end{array}$	$\begin{array}{c} 37.6 \pm 5.2 \\ 4.23 \pm 0.5 \\ 4.1 \pm 0.5 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1148 \pm 136 \\ 216.7 \pm 75 \\ \end{array}$	30.5 51.2	3.1 0.99 —	4.9 14.0 47.5	<0.1 1.1 4.5	2.0 1.1 4.17	92.8 83.4

Table 3. r and FE at Cu25-based-GDEs. j = 7.5-30 mA cm⁻².

			r (µmo	$1 \mathrm{m}^{-2} \mathrm{s}^{-1}$)		S	FE (%)				
j (mA cm ⁻²)	<i>E</i> (V versus Ag/AgCl)	H ₂	СО	CH ₄	C ₂ H ₄	$S_{\rm C_2H_4/CH_4}$	$S_{ m C_2H_4/H_2}$	H ₂	СО	CH ₄	C ₂ H ₄
7.5	-1.7	366.6 ± 20	4.5 ± 1.3	37.6 ± 5.2	1148 ± 136	30.5	3.1	4.9	< 0.1	2.0	92.8
15	-2.1	682.4 ± 22	9.5 ± 7.3	4.8 ± 4.4	1242 ± 88	259	1.8	8.4	< 0.15	0.2	91.2
30	-3.4	1034 ± 11	9.9 ± 8.0	5.5 ± 3.4	1165 ± 54	212	1.1	12.8	< 0.15	0.3	86.8

respectively). Nevertheless, a considerable decrease in the voltage needed is observed at Cu25 (-1.7 V versus Ag/AgCl), which may involve lower energy consumptions to perform the CO₂ reduction reaction. These findings can be explained by alteration of energetic barriers for the different intermediates involved when decreasing Cu NP size, which may imply changes in product distribution (i.e. more reduced species can be obtained with higher rates).

3.2.2. Current density influence. Previous findings in our group demonstrated the possibility to modulate product yields with the applied current density [20, 29]. Thus, the performance of the system is evaluated at different current density levels in an attempt to enhance hydrocarbon yields. Table 3 and figure 4 summarize the productivity, selectivity and efficiency values at the Cu25-based GDEs as a function of the applied j.

As shown in table 3 and figure 4, the product distribution, rates and process efficiency are correlated with the current applied to the system. In this regard, the production of H_2 gained importance when increasing *j*, involving a reduction in the FE to C₂H₄ (from 92.8% to 86.8%) and CH₄ (from 2.0%–0.3%), as well as in reaction selectivity $(S_{C_2H_4/H_2})$. This effect might be explained by the consumption of the additional current in producing H_2 (with only two electrons exchanged required) through the hydrogen evolution reaction instead of producing hydrocarbons from CO_2 electroreduction at higher j levels. Similarly, r to CH₄ is negatively affected by j, with $r = 37.6 \,\mu\text{mol}\,\text{m}^{-2}\,\text{s}^{-1}$ and $r = 5.5 \,\mu\text{mol}\,\text{m}^{-2}\,\text{s}^{-1}$ for $j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$ and $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, respectively. Additionally, the $S_{C_2H_4/CH_4}$ value goes from 30.5 to 212 when increasing the current from $j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$ to $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, respectively. On the other hand, CO productivity and efficiency were slightly improved at higher *j* probably because of the simplicity of the CO₂-to-CO reaction (two electrons exchanged).

To sum up, applying a current density of $j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$, which allows achieving the highest C₂H₄ production $(r = 1148 \,\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, FE = 92.8 and S_{C₂H₄/H₂ = 3.1) with lower energy requirements (E = -1.7 V versus Ag/AgCl), resulted in an improved gas-phase CO₂ electroreduction. This results may be taken into consideration when designing future applications for gas-phase CO₂ electroreduction processes.}

3.2.3. Microporous layer evaluation. As discussed above, mass transfer limitations usually affect selectivity, productivity and efficiency in CO₂ electroreduction processes. Therefore, the use of a carbon MPL between the catalytic layer and the Toray carbon support may help to alleviate these limitations, favoring the transport of species (i.e. CO₂ and intermediates) in the filter-press cell. Table 4 shows the results for the presence/ absence of a MPL within the Cu25-based working electrode at the optimal current density level ($j = 7.5 \text{ mA cm}^{-2}$).

Similar C₂H₄ formation rates were obtained in the presence and absence of the MPL (considering experimental standard deviation). The same can be said for the FE to C₂H₄. In the same manner, CO and H₂ production was not affected neither by the presence of an additional porous layer. Conversely, a decrease in CH₄ reaction rate (involving a significant increase in $S_{C_2H_4/CH_4}$) and FE was observed when using the MPL within the working electrode. The results may indicate that the presence of the MPL favored the electrochemical reduction of CO₂ to more reduced products ($S_{C_2H_4/CH_4} = 628$ versus $S_{C_2H_4/CH_4} = 30.5$ in its absence) with an insignificant effect on the C₂H₄/H₂ ratio. This finding can be probably associated with an improved transport of CO₂ through the working electrode.

Another advantage of the MPL seems to be the energy consumption, reaching voltage values of -1 and -1.7 V versus Ag/AgCl, for the presence and absence of the MPL, respectively. This can be justified by increases in the electrode

		Table 4.	r and FE at C	Cu25 and MPL	-Cu25-based-G	DEs. $j = 7.5$	5 mA cm^{-2} .				
			r (μ mol	$m^{-2} s^{-1}$)		S			FE	(%)	
MPL	<i>E</i> (V versus Ag/AgCl)	H ₂	СО	CH_4	C ₂ H ₄	S _{C2H4/CH4}	$S_{\rm C_2H_4/H_2}$	H ₂	СО	CH ₄	C ₂ H ₄
No Yes	-1.7 -1.0	$\begin{array}{c} 366.6\pm20\\ 364.7\pm22 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4.5 \pm 1.3 \\ 5.6 \pm 0.6 \end{array}$	$\begin{array}{c} 37.6 \pm 5.2 \\ 1.3 \pm 0.4 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1148 \pm 136 \\ 816 \pm 428 \end{array}$	30.5 628	3.1 2.2	4.9 6.9	<0.1 <0.15	2.0 <0.1	92.8 92.8



Figure 4. FE and $r_{C_2H_4}$ at different *j* on Cu25-based MEAs. Color codes for *FEs* (columns): light to dark shading (C₂H₄, H₂ and CH₄, respectively).

conductivity, which is a key factor for an efficient CO_2 valorization system.

3.2.4. Final remarks. Table 5 shows a summary of the r and FE to C_2H_4 and CH_4 (and other subproducts) from literature, paying attention to electrochemical reactor configuration (i.e. G: gas; L: liquid), electrocatalytic materials and process conditions.

As observed, this work reports the highest productivity values for C_2H_4 ($r_{C_2H_4} = 1148 \ \mu \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) and one of the highest for CH_4 ($r_{CH_4} = 37.6 \ \mu \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) achieved so far, which denotes the relevance of the work. Besides, the highest FE to C_2H_4 has been also reached with this study (92.8%) at Cu25-based GDEs. However, higher FEs to CH_4 have been reported in literature for G-L and L-L systems (up to 76%). It is also worth noting that several researchers have detected long-chain hydrocarbons at different Cu-based catalytic materials (i.e. electrodeposited Cu, oxide-derived Cu, Cu + glycine, etc), with higher FEs to C_2H_6 (e.g. 43%). In any case, most of the systems are more selective to H_2 , which should be reduced if we intend to increase the formation of hydrocarbons.

To sum up, further advances are needed to improve the key parameters for the electroreduction of CO_2 to hydrocarbons (i.e. *r*, *S*, FE, energy consumption, etc) in order to get closer to real applications. The authors recommend focusing future research on the development of alternative catalytic materials (i), reactor configurations (ii) and ion-exchange membranes (iii). Additionally, a deeper understanding on reaction mechanisms (iv) is required to better understand the behaviour of the system.

- (i) Alternative catalytic materials. Highly active electrocatalyts should be developed in order to boost *r* and FEs to hydrocarbons. In this regard, particle size, crystal orientation and catalyst shapes need to be controlled, owing to their influence on the selectivity of the electrochemical reaction. In addition, the combination of other metals with Cu (i.e. multimetallic electrocatalysts) may imply changes in reaction pathways and intermediates, involving a reduction of the overpotential and the competitive hydrogen evolution reaction. The application of new catalyst structures, such as metal organic frameworks may also be interesting due to their tunable structure.
- (ii) Reactor configurations. Electrochemical reactors have an essential role in the progress of CO₂-valorization processes because of mass transfer limitations, which limits the widespread use of the technology. CO₂ solubility issues should also be taken into account. These limitations may be overcome by the application of GDEs and MEAs. Therefore, the possibility of suppressing the liquid phase from the electrochemical systems (i.e. G-L and G-G configurations) are attractive, even though big efforts are still required to make progresses in this field.
- (iii) Ion-exchange membranes. Highly conductive cation exchange membranes are needed to carry out the electrochemical CO_2 reduction to hydrocarbons because of the high number of protons involved in the reaction. Therefore, the development of alternative conductive membrane materials is required in order to replace the costly Nafion membranes.
- (iv) Mechanisms understanding. The key determining step in CO_2 reduction to hydrocarbons processes seems to be the protonation of adsorbed CO to obtain CHO. On the one hand, the pathway for the formation of CH_4 at Cu surfaces involves further protonation steps of adsorbed CHO, in which OCH₃ adsorbed is finally protonated to produce CH₄, with different intermediates involved depending on the crystal orientation and lattice of the electrocatalytic material applied, among others. On the other hand, the formation of C_2H_4 requires C–C bonding and adsorbed CH₂O species seems to be key intermediates for further dimerization to obtain C_2H_4 . In any case, the reaction pathway is still unclear and further research efforts are required in this regard.

		Table 5. r	and FE at C	O ₂ redu	ction syst	ems with	Cu-based el	ectrodes.		
				FE (%)		$r \ (\mu mol r)$	$n^{-2} s^{-1}$)		
Reactor type	Catalyst	E (V versus Ag/ AgCl)	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₄	Other	Reference
G-L	Cu NP 25 nm	-1.7	4.9	<0.1	2.0	92.8	37.6	1148	$CH_3OH,$ C_2H_5OH	This work
G-L	Cu-SPE ^a	- 1 95			9.0	10.0			(traces)	[24]
G-L	Cu gauze	-3.01	_		9.1	69	_	_		[2]
G-L	Cu-SPE ^a	-1.45	86.8	2.6	< 0.1	8.8	_	_	HCOOH	[31]
G-L	Cu/C	_	79	0.3	4.5	_	—	—	НСОН, СН₃ОН	[32]
G-L	Cu_2O/C	2.5 ^b	45	_	30	5	—	—	CH ₃ OH	[33]
G-L	Cu_2O/C	2.5 ^b	20	Low	10	_	0.005 [°]		CH ₃ OH, C ₂ H ₆	[34]
G-L	Cu/C	-1.8^{b}		Low	Low		0.007	_	Alcohols	[26]
G-L	Cu/CNFs	—	_	—	_	—	0.001	—	CO, alcohols, CH ₃ CHO	[35]
G-L	Cu NP	-2.0	41.5	3.22	4.5	—	4.4	—		[9]
L-L	Electropolished Cu	-1.65	20.5	1.3	33.3	25.5		—	Alcohols, HCOOH	[36]
L-L	Cu (110)	-1.75	18.8	_	49.5	15.1		—	Alcohols, HCOOH	[37]
L-L	Cu foil	-4.0	Low	17	60	15	—	_	HCOOH	[38]
L-L	Cu (100)	-1.6	6.8	0.9	30.4	40.4	—	_	HCOOH	[12]
L-L	CuBr-Cu mesh	-2.4	9.3	2.4	5.8	79.5	—	_	C_2H_6	[<mark>39</mark>]
L-L	Cu foil	-3.0	17.9	3.2	70.5	3.1	—	_	HCOOH	[40]
L-L	Polished Cu	-1.9	40	7	19.4	18.7	—	_	_	[41]
L-L	Cu foil	-1.35	52	<2%	40	10		—	HCOOH, alco- hols, CH ₃ CHO	[42]
L-L	Cu NP	-1.3	28	33	2	35	—	—	C_2H_6	[43]
L-L	Cu mesh	-1.9	Balance	5	15	8		_		[44]
L-L	Polypyrrol coated Cu	$-3 V^{d}$	Not ana- lyzed	15.1	25.5	3.1	_	—	HCOOH, CH ₃ COOH	[45]
L-L	Cu layers on Pt	-1.2	Balance	—	33	7	—	—	—	[<mark>46</mark>]
L-L	Cu foil	-1.35	45	—	30	—	—	—	—	[47]
L-L	Electrodeposited Cu NP	-2.2	5	2.5	60	20		—	—	[14]
L-L	Cu foil	-1.3	20	3	57	20	—	_	_	[10]
L-L	Cu nanoneedles	-1.4	18	—	14	6	—	_	HCOOH	[48]
L-L	Cu nanofoam	-1.7	60	7.5	0.2	1.3		—	HCOOH, C_2H_6	[49]
L-L	Cu NP	-1.55	25		76			_		[50]
L-L	Deposited Cu ₂ O	-1.3	Balance	3	5	37.5		_	C_2H_6	[51]
L-L	Cu ₂ O over Cu	-1.19	39	Low	Low	39	_	_	НСООН, С ₂ H ₆ , С ₂ H ₅ OH	[52]
L-L	Cu ₂ O-derived Cu	-1.2	18	Low	Low	Low		_	HCOOH, C ₂ H ₆ (30%), C ₂ H ₅ OH,	[53]
L-L	Cu mesocrystals	-1.19	60	2	2.7	27.2		_	НСООН	[54]
L-L	Cu ₂ O reduced to Cu	-1.8	24	Low	2	44	—	—	—	[27]
L-L	Electrodeposited Cu	-1.4	30	—	28	_	—	_	C ₂ H ₆ (43%)	[55]
L-L	Cu foil	-1.6	15	1	70	15	62	5		[56]
L-L	Oxide-derived Cu	-1.0	15	15		20		250 ^e	HCOOH, C ₂ H ₆ (35%)	[57]
L-L	Cu foil	-1.2	15	1	60	20	10	6	HCOOH	[58]
L-L	Cu foil + glycine	-1.9	_		30	25	_	_	C_2H_6, C_3H_8	[59]
L-L	Cu + graphene oxide	-1.5	50	Low	40	Low	—	—	HCOOH	[60]

				Table	5. (Contir	nued.)				
				FE (4	%)		$r \ (\mu mol)$	$m^{-2} s^{-1}$)		
Reactor type	Catalyst	E (V versus Ag/ AgCl)	H ₂	СО	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₄	Other	Reference
L-L	Cu foil	-1.65	_	_	45	2		_	НСООН	[61]
L-L	Cu ₂ O–CuBr films	-2.1	81	_	_	17	_	_	C_2H_6	[62]
L-L ^f	Cu sheet	-1.6	30	Low	10	30	250 ^g	140 ^g		[63]
L-L	Cu mesh	-1.9		5	10	38	_		_	[13]
L-L	Cu films	-1.6	21	5	4	40	_		_	[64]
G-G	Cu deposit	_		_	0.11	1.7	_		C_2H_6	[65]
G-G	Cu felt	3.9 ^b			0.12	_	_	_	Long-chain hydrocarbons (traces)	[66]

Note:

Solid polymer electrolyte.

^b Unknown reference electrode.

 $\mu \text{mol s}^{-1}$.

^a Pb(Hg)x/PbSO₄/SO₄²⁻ reference electrode.

 $\int_{f}^{e} ppm \ cm^{-2} \ h^{-1}.$

^r CO₂ (70%)–O₂ (30%) inlet.

° ppm.

4. Conclusions

This work presents innovative results on the continuous production of hydrocarbons (i.e. ethylene and methane) from gasphase CO_2 electroreduction at Cu-based electrodes including different nanoparticles sizes (ranging from 25–80 nm). Cyclic voltammetry tests showed that Cu 25 nm based electrodes displayed an improved performance in comparison to larger Cu particles (i.e. 40–60 nm and 60–80 nm), which can be explained by an increase in the fraction of under-coordinated sites when decreasing particle size.

The highest ethylene production $(1148 \,\mu \text{mol m}^{-2} \,\text{s}^{-1})$ was achieved at the lowest particle size level tested (i.e. 25 nm), with a FE of 92.8%. When increasing Cu particle size (i.e. 40-60 nm and 60-80 nm) the productivity and the FE to C₂H₄ was negatively affected, involving also higher overpotentials. Conversely, ethylene/methane ratio was enhanced at the 40-60 nm based electrodes (51.2), although the hydrogen evolution was also improved (ethylene/hydrogen ratio = 0.99) compared to that obtained at the lowest particle size level (3.1). In addition, similar ethylene rates were achieved in the whole current density range $(7.5-30 \text{ mA cm}^{-2})$, while the FE to ethylene decreased. Finally, the use of a MPL led to higher ethylene/methane ratios with an insignificant effect on ethylene/hydrogen ratios, which means that the presence of the MPL favors the electrochemical reduction of CO₂ to more reduced products.

Overall, the productivity, selectivity and efficiency of the gas-phase CO_2 electroreduction to hydrocarbons are highly dependent on the Cu particle size. Other aspects such as crystal orientation and shape, among others, should be considered in future research for an efficient CO_2 electroreduction to hydrocarbons process.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the projects CTQ2013-48280-C3-1-R and CTQ2016-76231-C2-1-R. Ivan Merino-Garcia and Jonathan Albo would also like to thank the MINECO for the Early Stage Researcher Contract (BES-2014-070081) and Ramón y Cajal programme (RYC-2015-17080), respectively.

ORCID iDs

I Merino-Garcia https://orcid.org/0000-0003-3240-5400

References

- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Carbon dioxide levels rose at record pace for 2nd straight year, March 10th, 2017. http://noaa.gov/news/carbondioxide-levels-rose-at-record-pace-for-2nd-straight-year
- [2] Albo J, Alvarez-Guerra M, Castaño P and Irabien A 2015 Green Chem. 17 2304
- [3] Kondratenko E V, Mul G, Baltrusaitis J, Larrazabal G O and Perez-Ramirez J 2013 *Energy Environ. Sci.* 6 3112
- [4] Jhong H R M, Ma S and Kenis P J A 2013 Curr. Opin. Chem. Eng. 2 191
- [5] Qiao J, Liu Y, Hong F and Zhang J 2014 Chem. Soc. Rev. 43 631
- [6] Martín A J, Larrazábal G O and Pérez-Ramírez J 2015 Green Chem. 17 5114
- [7] Wu J and Zhou X-D 2016 Chin. J. Catal. 37 999
- [8] Durand W J, Peterson A A, Studt F, Abild-Pedersen F and Nørskov J K 2011 Surf. Sci. 605 1354
- [9] Merino-Garcia I, Albo J and Irabien A 2017 Energy Technol. 5 922

- [10] Reske R, Mistry H, Behafarid F, Cuenya B R and Strasser P 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 6978
- [11] Hori Y, Takahashi I, Koga O and Hoshi N 2002 J. Phys. Chem. B 106 15
- [12] Hori Y, Takahashi I, Koga O and Hoshi N 2003 J. Mol. Catal.
 A: Chem. 199 39
- [13] Yang K D, Ko W R, Lee J H, Kim S J, Lee H, Lee M H and Nam K T 2017 Angew. Chem., Int. Ed. 56 796
- [14] Baturina O A et al 2014 ACS Catal. 4 3682
- [15] Corradini P G, Pires F I, Paganin V A, Perez J and Antolini E 2012 J. Nanopart. Res. 14 1080
- [16] Jaramillo T F, Baeck S-H, Cuenya B R and McFarland E W 2003 J. Am. Chem. Soc. 125 7148
- [17] Merino-Garcia I, Alvarez-Guerra E, Albo J and Irabien A 2016 Chem. Eng. J. 305 104
- [18] Endrődi B, Bencsik G, Darvas F, Jones R, Rajeshwar K and Janáky C 2017 Prog. Energy Combust. Sci. 62 133
- [19] Delacourt C, Ridgway P L, Kerr and Newman J 2008 J. Electrochem. Soc. 155 B42
- [20] Del Castillo A, Alvarez-Guerra M, Solla-Gullón J, Sáez A, Montiel V and Irabien A 2017 J. CO₂ Util. 18 222
- [21] Albo J and Irabien A 2016 J. Catal. 343 232
- [22] Salehi-Khojin A, Jhong H R M, Rosen B A, Zhu W, Ma S, Kenis P J A and Masel R I 2013 J. Phys. Chem. C 117 1627
- [23] Ampelli C, Genovese C, Errahali M, Gatti G, Marchese L, Perathoner S and Centi G 2015 J. Appl. Electrochem. 45 701
- [24] Dewulf D W and Bard A J 1988 Catal. Lett. 1 73
- [25] Jiménez C, García J, Camarillo R, Martínez F and Rincón J 2017 Energy Fuels 31 3038
- [26] Gutiérrez-Guerra N, Moreno-López L, Serrano-Ruiz J C, Valverde J L and de Lucas-Consuegra A 2016 Appl. Catal. B 188 272
- [27] Kas R, Kortlever R, Yilmaz H, Koper M T M and Mul G 2015 ChemElectroChem 2 354
- [28] Loiudice A, Lobaccaro P, Kamali E A, Thao T, Huang B H, Ager J W and Buonsanti R 2016 Angew. Chem., Int. Ed. 55 5789
- [29] Albo J, Vallejo D, Beobide G, Castillo O, Castaño P and Irabien A 2017 ChemSusChem 10 1100
- [30] Cook R L, Macduff R C and Sammells A F 1990 J. Electrochem. Soc. 137 607
- [31] Komatsu S, Tanaka M, Okumura A and Kungi A 1995 Electrochim. Acta 40 745
- [32] Aeshala L M, Rahman S U and Verma A 2012 Sep. Purif. Technol. 94 131
- [33] Aeshala L M, Uppaluri R and Verma A 2013 J. CO2 Util. 3-4 49
- [34] Aeshala L M, Uppaluri R and Verma A 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. 16 17588
- [35] Gutiérrez-Guerra N, Valverde J L, Romero A, Serrano-Ruiz J C and de Lucas-Consuegra A 2017 *Electrochem. Commun.* 81 128
- [36] Hori Y, Wakebe H, Tsukamoto T and Koga O 1994 Electrochim. Acta 39 1833
- [37] Hori Y, Wakebe H, Tsukamoto T and Koga O 1995 Surf. Sci. 335 258
- [38] Kaneco S, Iiba K, Suzuki S K, Ohta K and Mizuno T 1999*J. Phys. Chem.* B 103 7456
- [39] Yano H, Tanaka T, Nakayama M and Ogura K 2004 J. Electroanal. Chem. 565 287

- [40] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T and Ohta K 2006 Energy Fuels 20 409
- [41] Gonçalves M R, Gomes A, Condeço J, Fernandes R, Pardal T, Sequeira C A C and Branco J B 2010 Energy Convers. Manage. 51 30
- [42] Kuhl K P, Cave E R, Abram D N and Jaramillo T F 2012 Energy Environ. Sci. 5 7050
- [43] Tang W, Peterson A A, Varela A S, Jovanov Z P, Bech L, Durand W J, Dahl S, Nørskov J K and Chorkendorff I 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 76
- [44] Gonçalves M R, Gomes A, Condeço J, Fernandes R, Pardal T, Sequeira C A C and Branco J B 2013 *Electrochim. Acta* 102 388
- [45] Aydin R, Dogan H O and Köleli F 2013 Appl. Catal. B 140–141 478
- [46] Reske R, Duca M, Oezaslan M, Schouten K J P, Koper M T M and Strasser P 2013 J. Phys. Chem. Lett. 4 2410
- [47] Varela A S, Schlaup C, Jovanov Z P, Malacrida P, Horch S, Stephens I E L and Chorkendorff I 2013 J. Phys. Chem. C 117 20500
- [48] Xie J, Huang Y and Yu H 2015 Front. Environ. Sci. Eng. 9 861
- [49] Sen S, Liu D, Tayhas G and Palmore R 2014 ACS Catal.4 3091
- [50] Manthiram K, Beberwyck B J and Alivisatos A P 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 13319
- [51] Kas R, Kortlever R, Milbrat A, Koper M T M, Mul G and Baltrusaitis J 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. 16 12194
- [52] Ren D, Deng Y, Handoko A D, Chen C S, Malkhandi S and Yeo B S 2015 ACS Catal. 5 2814
- [53] Chen C S, Wan J H and Yeo B S 2015 J. Phys. Chem. C 119 26875
- [54] Chen C S, Handoko A D, Wan J H, Ma L, Ren D and Yeo B S 2015 Catal. Sci. Technol. 5 161
- [55] Keerthiga G, Viswanathan B and Chetty R 2015 *Catal. Today* 245 68
- [56] Varela A S, Kroschel M, Reier T and Strasser P 2016 Catal. Today 260 8
- [57] Dutta A, Rahaman M, Luedi N C, Mohos M and Broekmann P 2016 ACS Catal. 6 3804
- [58] Varela A S, Ju W, Reier T and Strasser P 2016 ACS Catal.
 6 2136
- [59] Xie M S, Xia B Y, Li W, Yan Y, Yang Y, Sun Q, Chan S H, Fisher A and Wang X 2016 Energy Environ. Sci. 9 1687
- [60] Lum Y, Kwon Y, Lobaccaro P, Chen L, Clark E L, Bell A T and Ager J W 2016 ACS Catal. 6 202
- [61] Bevilacqua M, Filippi J, Folliero M, Lavacchi A, Miller H A, Marchionni A and Vizza F 2016 Energy Technol. 4 1020
- [62] De Tacconi N R, Chanmanee W, Dennis B H and Rajeshwar K 2017 J. Mater. Res. 32 1727
- [63] Engelbrecht A, Hämmerle M, Moos R and Fleischer M 2017 Electrochim. Acta 224 642
- [64] Padilla M, Baturina O, Gordon J P, Artyushkova K, Atanassov P and Serov A 2017 J. CO₂ Util. 19 137
- [65] Cook R L, MacDuff R C and Sammells F 1988 J. Electrochem. Soc. 135 1470
- [66] Kriescher S M A, Kugler K, Hosseiny S S, Gendel Y and Wessling M 2015 Electrochem. Commun. 50 64

Anexo I. Tablas 1.1 y 1.2

"La ciencia más útil es aquella cuyo fruto es el más comunicable"

Leonardo Da Vinci (1452-1519)

Polímata florentino del Renacimiento italiano

Anexo I. Tablas 1.1 y 1.2

Tabla 1.1. Condiciones experimentales, materiales catalíticos, productos mayoritarios y resultados principales para la valorización de CO₂ en ecMRs L-L (^aelectrodo de referencia: Pb(Hg)x/PbSO₄/SO₄²⁻; ^bdiferencia de 1 V entre los electrodos).

Tamilarasan y Ramaprabhu, Hatsukade et al., 2014 Kopljar et al., 2014 Alvarez-Guerra Li y Oloman, 2005 Kaneco et al., 1999 Delacourt et Albo et al., 2015 Kuhl et al., 2012 et al., 2012 Guerra et al. Alavarezal., 2008 2014 2014 Ref. P (atm) / T (°C) - / -30 1 / 25 1 / 25 1 / 25 1 / 25 1 / 25 1 / 25 1 / 25 1 / 25 ï HCOOH: modo continuo (0-35 mM); modo discontinuo (0-18 FE CO= 90 %; HCOOH= 8 % -1,35 hasta FE CH₄= 40 %; C₂H₄= 25 %; -1,07 V HCOOH= 23 % FE HCOOH= 94,7 % (14,4 FE $(CH_4 + C_2H_4) = 78 \%$ Principales resultados FE CH₃OH= 45,7 % FE HCOOH= 93 % % FE HCOOH= 86% FE CO= 40 % FE HCOOH= 70 mg/L) (Mm 2,5 mA/cm² НСООН, Н2, СО, 50 mA/cm² -1,6 hasta HCOOH, H2, CO, 22 mA/cm² E (V) vs. Ag/AgCI / i (mA/cm²) 12,25 mA/cm² -1,38 V -1,3 V -1,3 V -4 V ï CO, H₂, HCOOH, CH₄, CH₃OH, CH4, C2H4, CO, HCOOH 16 productos diferentes Productos C₂H₅OH CO, H₂ нсоон нсоон CH₃OH нсоон CH₄ CH₄ Agua desionizada KHCO₃ ac. KHCO₃ ac. KHCO₃ ac. KHCO₃ Anolito ac. KOH ac. KOH ac. KOH ac. KOH KOH en CH₃OH pura ac. Agua desionizada o KHCO₃ CO₂, LiOH en CH₃OH CO₂ , KCl + KHCO₃ CO_2 , KHCO_3 CO_2 , KHCO₃ CO_2 , KHCO₃ CO_2 , KHCO_3 CO₂, KHCO₃ CO2 , KCI + CO₂ y N2, KHCO₃ Catolito KHCO₃ Hoja de Pt Hoja de Pt Hoja de Pt olatinizado platinizado Pt-Ir (1:1) Placa de Alambre de Pt Aleación Titanio Titanio Ánodo DSA DSA Ъ Hoja de Ag Hoja de Cu Placa de Pb Malla de Cu Hoja de Cu Placa de Sn estañada Electrodo Sn-GDE Cátodo de Pt/C Cu₂O Ag electrolito polimérico SelemionTM (AEM) SelemionTM (AEM) Membrana de Nafion[®] 117 Nafion[®] 117 Nafion[®] 117 Nafion[®] 450 Nafion[®]117 Membrana Nafion® Nafion®

Tabla 1.1 (c	ontinuación).	Condiciones experimentales, ma	ateriales catalíticos,	productos mayoritarios y
result	ados principales	s para la valorización de CO ₂ en	ecMRs L-L (aelectroc	lo de referencia:
	Pb(Hg):	<pre>k/PbSO₄/SO₄²⁻; ^bdiferencia de 1 \</pre>	V entre los electrodo	os).

Ref.	Kas et al., 2014	Yim et al., 2015	Garcia-Herrero et al., 2015	Gonçalves et al., 2010	Gonçalves et al., 2013	Kaneco et al., 2006	Aydin et al., 2013	Yano et al., 2004	Garcia-Herrero et al., 2016
P (atm) / T (°C)	1 / 25	1,2 / 25	,	1 / 25	1 / 25	- / -30	1-60 / -		
Principales resultados	FE $C_2H_4 = 20 \%$; $CH_4 = 5$ %; $CO = 4 \%$; $C_2H_6 = 2,5$ %	Sin membrana y usando KOH: FE CH ₄ = 35,6 %	DMC: 11,37 mM	FE C ₂ H ₄ = 33 %; CH ₄ = 10 %	FE CH ₄ = 15 %; C ₂ H ₄ = 8 %	FE CH ₄ = 70,5 % en NaClO ₄ /CH ₃ OH	20 bares: FE CH ₄ = 25,5 %; CO= 15,1 %; HCOOH= 22,1 %; CH ₃ COOH= 40,2 %	Electrodo CUBr y electrolito KBr: FE $C_2H_4 =$ 79,5 %; CH ₄ = 5,8 %	Celda no dividida: 80,85 mM; Membrana FAB: 9,74 mM
E (V) vs. Ag/AgCl / İ (mA/cm²)	-1,3 V	ı	ı	۲ '4 V	V 9,1-	-3 V	-3 V ^a		
Productos	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , CH ₄ , CO	CH4, H2	DMC	CH4, C2H4, C2H6, H2, CO	CH4, C2H4, C2H6, H2, CO	CH4, C2H4, HCOOH, CO, H2	сН ₄ , с ₂ Н ₄ , со, нсоон, сН ₃ соон	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, C ₂ H ₅ OH, H ₂	DMC
Anolito	ac. KHCO ₃	NaOH o KOH en CH ₃ OH	CH ₃ OH + [bmim][Br] + CH ₃ OK	ac. KHCO ₃	ac. KHCO ₃	KOH en CH ₃ OH	ac. H ₂ SO ₄	ac. Haluros potásicos	CH ₃ OH + [bmim][Br] + CH ₃ OK
Catolito	CO2 , KHCO3	CO ₂ , NaOH o KOH en CH ₃ OH	CO ₂ , CH ₃ OH + [bmim][Br] + CH ₃ OK	CO2 , KHCO3	CO2 , KHCO3	CO ₂ , sales de sodio en CH ₃ OH	CO ₂ , LiClO ₄ en CH ₃ OH	CO ₂ , haluros potásicos	CO ₂ , CH ₃ OH + [bmim][Br] + CH ₃ OK
Anodo	Malla de Pt	Placa de Pt	Placa de Pt/Nb (95% Pt)	Malla de Pt	Malla de Pt	Hoja de Pt	Placa de Pt	Placa de Pt	Placa de Pt/Nb (95 % Pt)
Cátodo	Películas de Cu ₂ O	Placa de Cu	Placa de Pt/Nb (95% Pt)	Electrodos de Cu modificados	Malla de Cu	Hoja de Cu	Alambre de Cu	Electrodos de Cu- haluros	Placa de Pt/Nb (95 % Pt)
Membrana	Nafion [®] 112	Nafion [®] 117 o sin membrana	Nafion [®] 117	CEM	CEM	Nafion [®] 117	Nafion [®] 117	Selemion TM (CEM)	FAB (AEM) o sin membrana

Tabla 1.1 (continuación). Condiciones experimentales, materiales catalíticos, productos mayoritarios y
resultados principales para la valorización de CO2 en ecMRs L-L (aelectrodo de referencia:
Pb(Hg)x/PbSO ₄ /SO ₄ ^{2-; b} diferencia de 1 V entre los electrodos).

Wang et al., 2015 Ampelli et al., 2015b Rosen et al., 2013 Rosen et al., 2013 Chen et al., 2015a Subramanian et al., 2007	- / 25 - / 25 - / 22 - 1 / 25	FE HCOOH= 87 % HCOOH= 2,3x10 ⁴ M; CH ₃ COOH= 1,8x10 ⁴ M; EE CO> 9 % (balance para H ₂) FE CO> 100 % cuando un 89,5 % mol de agua se añadió al [bmim][BF 4] FE C ₂ H ₄ = 27,2 %; HCOOH= 17,5 %; CO= 7,5 %; CH ₄ = 2,7 % FE HCOOH= 93 % HCOOH a 2 mA/cm ² . La concentración HCOOH aumenta con j (max.= 0,016 M)	-1,8 V - -1,5 V - -	нсоон, нсоон, сн ₃ соон, со, н ₂ со, н ₂ со, н ₂ со, н ₂ нсоон, сн ₄ , со, н ₂	ac. KHCO ₃ ac. KHCO ₃ ac. H ₂ SO ₄ ac. H ₂ SO ₄ ac. KHCO ₃ ac. KOH	CO2 , KHCO3 CO2 , KHCO3 (emim][Br] [emim][Br4] CO2 , KHCO3 CO2 , KJPO4 +	Hoja de Pt Varilla de Pt Pt NP Pt NP Malla de Pt IrO ₂ /Ta ₂ O ₅	Sn-GDE + PTFE Pt NP-CNT Ag - grafito GDL Ag NP Mesocristales de Cu Placa de Pb
Ampelli et al., 2015b	- / 25	HCOOH= 2,3x10 ⁻⁴ M; CH ₃ COOH= 1,8x10 ⁻⁴ M	ľ	нсоон, сн ₃ соон	ac. KHCO ₃	CO2 , KHCO3	Varilla de Pt	ot NP-CNT
Wang et al., 2015	- / 25	FE HCOOH= 87 %	-1,8 V	НСООН	ac. KHCO ₃	CO2 , KHCO3	Hoja de Pt	GDE + PTFE
Yano et al., 2002		AgNO ₃ añadido al electrolito. FE CO> 45 %	·	CO, H ₂	ac. KCl	cO ₂ , KCl	Placa de Pt	ectrodo de Ag
Wang et al., 2014	- / 25	FE HCOOH= 78 %	-1,8 V	нсоон	Agua	CO2 , KHCO3	Hoja de Pt	Sn-GDE
Del Castillo et al., 2014	1 / 25	FE HCOOH= 70 % (1348 mg/L)	ı	нсоон	ac. KOH	CO ₂ , KCl + KHCO ₃	DSA	Sn-GDE
kef.	P (atm) / T (°C)	Principales resultados	E (V) vs. Ag/AgCl / J (mA/cm ²)	Productos	Anolito	Catolito	Ánodo	Cátodo

Tabla 1.1 (continuación).	Condiciones experimentales, materiales catalíticos, productos mayoritarios y
resultados principales	para la valorización de CO_2 en ecMRs L-L (^a electrodo de referencia:

Pb(Hg)x/PbSO₄/SO₄²⁻; ^bdiferencia de 1 V entre los electrodos).

Ref.		Singh et al., 2015b	Xie et al., 2015	Hori et al., 1994	Hori et al., 1995	Del Castillo et al., 2015	Manthiram et al., 2014	Kas et al., 2015	Varela et al., 2016
P (atm) / ⊤ /⁰C)		1 / 25	- / 10	- / 19	- / 18	1 / 25	1,2 / 25	- / 1	
Principales resultados		Cu, CuO, ZnO, Co ₃ O ₄ resultan activos en el protocolo propuesto	Cu NWS: FE C ₂ H ₄ = 12%; Cu NNS: FE CH ₄ = 14 % y HCOOH= 48 %	FE CH ₄ = 33,3 %; C ₂ H ₄ = 25,5 % a -1.44V y 5 mA/cm ²	Cu (110): FE CH ₄ = 49,5 %; C ₂ H ₄ = 15,1 %	FE HCOOH=70 % (1519 mg/L)	FE CH ₄ = 76 %	FE CH ₄ = 21 %; C ₂ H ₄ = 11 %; H ₂ = 50 %	FE CH ₄ = 0-70 %; C ₂ H ₄ = 0-35 %; H ₂ = 10-95 %; CO= 0-13%
E (V) vs. Ag/AgCl /	j (mA/cm²)		-1,5 Hasta -1,1 V	-1,64 V	-1,75 V	-2 V / 90 mA/cm²	-1,55 V	-1,9 V	-1,65 hasta -1,4 V
Productos			CH4, C2H4, HCOOH, H2	CH4, C2H4, CO, HCOOH	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, HCOOH, H ₂ , alcoholes	нсоон	CH4, H2	CH4, C2H4, H2, CO, HCOOH	CH ₄ , C ₂ H ₄ , H ₂ , CO
Anolito		Agua	ac. KHCO ₃	ac. KHCO ₃	ac. KHCO ₃	ac. KOH	ac. NaHCO ₃	ac. KHCO ₃	ac. KHCO ₃
Catolito		CO ₂ , KHCO ₃ or KOH o DMF	CO ₂ , KHCO ₃	CO ₂ , KHCO ₃	CO ₂ , KHCO ₃	CO ₂ , KCl + KHCO ₃	CO ₂ , NaHCO ₃	CO ₂ , KHCO ₃	CO2 , KHCO3
Ánodo		Pt/C (40% en peso)	Hoja de Pt	ı		DSA		Malla de Pt	Malla de Pt
Cátodo		Electrocatalizador es: Cu, CuO, ZnO, Mo ₂ C, Co ₃ O ₄	Cu NWS o Cu NNS	C	Crystal de Cu	Sn-GDE	Cu NP/C	Cu ₂ O electrodepositado	Hoja de Cu
Membrana		Nafion [®]	Nafion [®] 112	Selemion TM (CEM)	CEM	Nafion [®] 117	Selemion TM	Nafion [®] 112	Nafion [®]

Tabla 1.1 (continuación). Condiciones experimentales, materiales catalíticos, productos mayoritarios y
resultados principales para la valorización de CO2 en ecMRs L-L (aelectrodo de referencia:
Pb(Hg)x/PbSO ₄ /SO ₄ ^{2-; b} diferencia de 1 V entre los electrodos).

Ref.	Genovese et al., 2015	Chen et al., 2015b	Ren et al., 2015a
P (atm) / T (°C)	- / 25	ı	
Principales resultados	Productividad total: 1,75x10 ² mmol/h	FE $C_2H_6 = 30 \%$; $H_2 = 15$ %; alcoholes< 15 %; CH ₄ , C_2H_4 and CO= trazas	FE C ₂ H ₄ = 39 %; H ₂ ~ 50 %; resto de productos< 10 %
E (V) vs. Ag/AgCl / j (mA/cm ²)	1 V ^b	-1,2 V	-1,2 V
Productos	HCOOH, CH ₃ COOH, CH ₃ OH	C ₂ H ₆ , H ₂ , alcohols, CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO	C ₂ H ₄ , H ₂ , C ₂ H ₅ OH, CH ₄ , CO, HCOOH
Anolito	ac. KHCO ₃	ac. KHCO ₃	ac. KHCO ₃
Catolito	CO ₂ , KHCO ₃	CO2, KHCO3, PdCl2	CO2 , KHCO3
Ánodo	Alambre de Pt	Alambre de Pt	Alambre de Pt
Cátodo	Fe NP sobre GDL	Cu ₂ O derivado de Cu	Capas de Cu ₂ O en un disco de Cu
Membrana	Nafion [®]	Selemion TM (AEM)	Selemion TM (AEM)

P (atm) / Ref. τ (°C)	1 / 25 Delacourt et al., 2008	13 1 / 90 Gutiérrez-Guerra et al., 2016	1 / 60 Genovese et al., 2013a	1 / 25 Aeshala et al., 2014	a: 0 - / 60 Ampelli et al., 2015a	- / 25 Ampelli et al., 2015b	1 / 25 Wu et al., 2013	1 / - Hori et al., 2003	 - / 22 Dewulf y Bard, 1988
Principales resultados	FE CO= 82 % con disolución amortiguadora	Selectividad: C ₂ H ₄ O= 70 %; metil-HCOO ⁻ = 1 %; CO= 10 %; CH ₄ = %	Fe-CNTs conducen a mejores resultados	FE CH ₄ = 6-11 %; C ₂ H ₄ = 3-20 %	Productividad más alta 70 % Pt/TPE-CMP + 3 % CNTs (7,2x10 ⁻⁵	Fe-CNT/GDL: mayor producción (4,8x10 ⁻⁴ mmol/h)	FE HCOOH= 70 %	FE CO= 92,1 %	FE CH ₄ = 8 %; C ₂ H ₄ = 10 %
E (V) vs. Ag/AgCl / i (mA/cm ²)	-1,38 V	-30 mA	2 V	Potencial de celda: 1,8 hasta 3 V	-1,5 V		-1,2 V	-1,51 V / 20 mA/cm ²	-1,95 V
Productos	CO, H ₂	C ₂ H₄O, metil- HCOO', CH₄	Alcoholes e hidrocarburos (trazas)	CO, H2, CH4, C2H4, C2H6	Compuestos oxigenados C ₁ -C ₈	CO, H ₂ , CH ₃ OH, C ₂ H ₄ O, C ₂ H ₅ OH, acetona, C ₃ H ₈ O, CH ₃ COOH	HCOOH, CO, H ₂	со, нсоон, н ₂	H4, C2H4
Anolito	Agua pura/KHCO ₃	H ₂ O saturado con N ₂	ac. KCl	Agua desionizada	ac. KHCO ₃	ac. KCl	ac. KOH	ac. K ₂ SO ₄	ac. H_2SO_4
Catolito	CO ₂ gas humidificado	CO ₂ gas	CO ₂ gas	CO ₂ gas	CO ₂ gas	CO ₂ gas	CO ₂ gas	CO ₂ gas	CO ₂ gas humidificado
Ánodo	Aleación Pt-Ir (1:1)	IrO ₂ sobre papel de carbono	Alambre de Pt	Pt/C	Alambre de Pt	Alambre de Pt	Pt/C + GDL	Placa de Pt	Pt
Cátodo	Ag	Polvo de Cu/CNTs	Fe o Pt sobre CNTs	Cu ₂ O sobre papel de carbono	Pt o Fe + TPE- CMP/CNTs	NP metálica sobre CNT/GDL	Tinta de Sn + GDL	Ag depositada sobre membrana	Cu/SPE
Membrana	Nafion®	Sterion [®] (CEM)	Nafion [®] 117	PEI y OPEI dopadas con KOH (AEM)	Nafion [®] 115	Nafion [®] 117	Nafion [®] con disolución tampón	AEM	Nafion [®] 115

Tabla 1.2.Condiciones experimentales, materiales catalíticos, productos mayoritarios y resultadosprincipales para la valorización de CO2 en ecMRs G-L.

Tabla 1.2 (continuación). Condiciones experimentales	, materiales catalíticos, productos mayoritarios y
resultados principales para la valoriza	ación de CO ₂ en ecMRs G-L.

Membrana	Cátodo	Ánodo	Catolito	Anolito	Productos	E (V) vs. Ag/AgCl / J (mA/cm ²)	Principales resultados	^о (atm) / Т (°С)	Ref.
Nafion®	Cu-SPE	Malla de Pt	CO ₂ gas	ac. K ₂ SO ₄	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, H ₂ , HCOOH	-1,45 V	FE H ₂ > 89 %	- / 22	Komatsu et al., 1995
Nafion [®]	Cu sobre soporte carbonoso	Pt/C (40 % en peso de Pt)	CO ₂ gas	Álcali-PVA	CH ₃ OH, HCOH, CH ₄	Potencial de celda: 2 V	FE CH ₄ = 4,5 %; CH ₃ OH y HCOH < 1%	1 / 25	Aeshala et al., 2012
Glass frit	Sn-GDL	Alambre de Pt	CO ₂ gas	ac. NaHCO ₃	НСООН	-1,8 V	FE HCOOH= 70 %		Prakash et al., 2013
AMI-7001 (AEM)	Cu ₂ O sobre papel de carbono	Pt/C (40 % en peso de Pt)	CO ₂ gas humidificado	Agua	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CH ₃ OH, H ₂	-2,7 hasta -2,2 V	FE CH ₄ = 30 %; CH ₃ OH= 20 %; C ₂ H ₄ = 15 %	1 / 25	Aeshala et al., 2013
Nafion®	NP metálicas + TPE-CMP	Alambre de Pt	CO ₂ gas	ac. KHCO ₃	Hidrocarburos, C ₂ H₄O, H₂, alcoholes	·	Trazas de hidrocarburos	- / 90	Ampelli et al., 2014
Nafion [®] 115	GDM-Fe	Alambre de Pt	50 % CO ₂ en He	ac. KCl	CO, H ₂ , hidrocarburos y orgánicos	10-20 mA	FE CO= 18,9 %; H ₂ = 80,6 %; hidrocarburos y orgánicos= 0,55 %	- / 60	Genovese et al., 2013c

Anexo II. Difusión de resultados en congresos

"Confia en el tiempo, que suele dar dulces salidas a muchas amargas dificultades"

Miguel de Cervantes (1547-1616)

Soldado, novelista, poeta y dramaturgo español

Anexo II. Difusión de resultados en congresos

A continuación se listan las contribuciones a congresos nacionales e internacionales del ámbito de la Ingeniería Química a través de los cuales se ha llevado a cabo la difusión de los resultados de la presente Tesis Doctoral:

1. <u>Merino-Garcia I.</u>, Albo J., Irabien A., Gas-phase CO₂ electroreduction at Cu/ZnO-based electrodes, 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10). 1 octubre 2017 - 5 octubre 2017, Barcelona (España). Comunicación oral.



2. <u>Merino-Garcia I.</u>, Albo J., Mul G., Irabien A., Copper/gold-based hollow fibre electrodes for the electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons, XXXVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. 25-29 junio 2017, Sitges (España). Comunicación oral.

3. <u>Merino-Garcia I.</u>, Albo J., Irabien A., Materiales catalíticos basados en cobre para la electrorreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos, II Jornadas Aportando Valor al CO₂. 9-10 mayo 2017, Tarragona (España). <u>ISBN</u>: 978-84-697-2852-9. Comunicación póster.

4. Albo J., Del Castillo A., Alvarez-Guerra M., <u>Merino-Garcia I.</u>, Irabien A., Electrocatalysis for CO₂ conversion into value-added products, 1st FOTOFUEL School and Conference: Current challenges in solar fuels production. 25-27 octubre 2016, Almería (España). Comunicación oral.

5. <u>Merino-Garcia I.</u>, Albo J., Irabien A., Gas diffusion electrocatalytic reactors for CO₂ utilisation, XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22). 19-23 septiembre 2016, Londres (Reino Unido). Comunicación oral.









6. <u>Merino-Garcia I.</u>, Albo J., Irabien A., Cu-based gas diffusion electrodes for the electrochemical reduction of CO₂ into hydrocarbons, 6th Euchems Chemistry Congress. 11-15 septiembre 2016, Sevilla (España). Comunicación oral.

7. Albo J., <u>Merino-Garcia I.</u>, Casado-Coterillo C., Irabien A., Copper-coated ion exchange membrane electrodes for the continuous electrosynthesis of CH₄ from CO₂, 6th Euchems Chemistry Congress. 11-15 septiembre 2016, Sevilla (España). Comunicación póster.

8. <u>Merino-Garcia I.</u>, Albo J., Irabien A., Trends in the electrochemical reduction of CO₂ into value-added products, 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC). 7-9 septiembre 2016, Madrid (España). Comunicación oral.

9. Irabien A., Alvarez-Guerra M., Albo J., Dominguez-Ramos A., Alvarez-Guerra E., Del Castillo A., <u>Merino-Garcia I.</u>, Electrocatalytic approach to carbon dioxide utilization, 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA). 27-31 agosto 2016, Praga (República Checa). Ponencia invitada.

10. <u>Merino-Garcia I.</u>, Albo J., Irabien A., Hydrocarbons production from gas phase CO₂ electrochemical reduction using copper-based gas diffusion electrodes, XXXVII Reunión del grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 17-20 julio 2016, Alicante (España). <u>ISBN</u>: 978-84-16724-13-0. Comunicación oral.

11. Casado-Coterillo C., Marcos-Madrazo A., <u>Merino-Garcia I.</u>, Albo J., Irabien A., Preparation and characterization of ion exchange membranes for CO₂ electroreduction, XXXVII Reunión del grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 17-20 julio 2016, Alicante (España). <u>ISBN</u>: 978-84-16724-13-0. Comunicación póster.













12. <u>Merino-Garcia I.</u>, Alvarez-Guerra E., Irabien A., Electrochemical reduction of carbon dioxide to hydrocarbons, 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE10). 27 septiembre 2015 - 1 octubre 2015, Niza (Francia). <u>ISBN</u>: 978-2-910239-82-4. Comunicación póster.



13. <u>Merino-Garcia I.</u>, Alvarez-Guerra E., Irabien A., Carbon dioxide electrochemical reduction into hydrocarbons, XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. 19-23 julio 2015, A Coruña (España). <u>ISBN</u>: 978-84-606-9786-2. Comunicación póster.

14. <u>Merino-Garcia I.</u>, Alvarez-Guerra E., Irabien A., Carbon dioxide electrochemical reduction to hydrocarbons, XXXVI Reunión del grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 13-15 julio 2015, Vigo (España). <u>ISBN</u>: 978-84-8158-691-6.





Asimismo, se ha participado en el curso de verano "Valorización Química Sostenible de dióxido de carbono". 27-30 junio 2016, Santander (España), mediante la comunicación póster titulada "Methane production from gas phase CO₂ electrochemical reduction".