UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

PROGRAMA DE DOCTORADO DE INGENIERÍA QUÍMICA, DE LA ENERGÍA Y DE PROCESOS



TESIS DOCTORAL

Valorización electroquímica de CO₂ para la producción de formiato en continuo usando electrodos de difusión de gas

PHD THESIS

CO₂ electrochemical valorization for the continuous production of formate using gas diffusion electrodes

Realizada por: Andrés Del Castillo Martín

Dirigida por: Prof. Dr. Ángel Irabien Gulías Dr. Manuel Álvarez Guerra

Escuela de Doctorado de la Universidad de Cantabria Santander 2018

La Tesis Doctoral se presenta como un resumen de trabajos elaborados para su publicación en revistas científicas 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 referente a la elaboración de Tesis Doctorales por compendio de artículos. Durante la elaboración de la Tesis Doctoral se ha realizado una estancia predoctoral de tres meses de duración (enero - abril 2017) en el grupo de investigación "Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques" de la Université Pierre et Marie Curie (París, Francia), bajo la supervisión del Dr. Carlos Sánchez-Sánchez.

A continuación, se listan las publicaciones que forman parte de la presente tesis:

Compendio de artículos publicados:

- Manuel Alvarez-Guerra, <u>Andrés Del Castillo</u>, Angel Irabien. 2014. Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. *Chemical Engineering Research and Design*. 92, 4, 692–701.
- <u>Andrés Del Castillo</u>, Manuel Alvarez-Guerra, Angel Irabien. 2014. Continuous Electroreduction of CO₂ to Formate Using Sn Gas Diffusion Electrodes. *AIChE Journal*. 60, 10, 3557-3564.
- <u>Andrés Del Castillo</u>, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. 2015. *Applied Energy*. 157, 165–173.
- <u>Andrés Del Castillo</u>, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. 2017. Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate. *Journal of CO₂ Utilization*. 18, 222–228.

Contribuciones a congresos publicadas en libros con ISBN:

- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Electrorreducción de CO₂ a formiato mediante electrodo Sn-GDE. XXXIV Reunión Bienal RSEQ. 2013. Santander, España. ISBN: 978-84-695-8511-5. Comunicación Oral.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Electrovalorization of CO₂ using gas difussion electrodes: innovative processes for obtaining formate. 4th International Congress on Green Process Engineering (GPE). 2014. Sevilla, España. ISBN: 978-84-15107-50-7. Comunicación póster.

- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Exploring the electrochemical behaviour of sn gas diffusion electrodes for CO₂ electroreduction to formate. The ANQUE-ICCE-BIOTEC 2014 Congresses on Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology. 2014. Madrid, España. ISBN: 978-84-697-0726-5. Comunicación póster.
- 4. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Influence of size and load of Sn particles for continuous CO₂ electroreduction to formate. XXXV Meeting of Electrochemistry of the Spanish Royal Society of Chemistry. 2014. Burgos, España. ISBN: 978-84-92681-93-8. Comunicación póster.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Electroreduction of CO₂ to formate: Effect of particle size and load of Sn powder deposited over carbon support. Faraday Discussion 172, Carbon in Electrochemistry. 2014. Shefield, Reino Unido. ISBN: 978-17-82620-29-7. Comunicación póster.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Electrochemical valorisation of CO₂ to formate: comparison of Sn plate and Sn gas diffusion electrode. 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA. 2014. Praga, República Checa. ISBN: 978-80-02-02555-9. Comunicación póster.
- Andrés Del Castillo Martín; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Vicente Montiel Leguey; Angel Irabien Gulías. Gas diffusion electrodes for valorization of CO₂ to formate: influence of particle size and load. AIChE Annual meeting 2014. 2014. Atlanta, Estados Unidos de América. ISBN: 978-0-8169-1086-1. Comunicación oral.
- Andrés Del Castillo Martín; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Síntesis de nanopartículas de Sn para la valorización electroquímica de CO₂ hacia formiato. XXXVI Reunión del grupo de electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 2015. ISBN: 978-84-8158-691-6. Vigo, España. Comunicación oral.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Valorización de CO₂: electrorreducción hacia formiato con electrodos nanoparticulados de Sn. XXXV Reunión Bienal Real Sociedad Española de Química. 2015. La Coruña, España. ISBN: 978-84-606-9786-2. Comunicación oral.

- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Electrochemical valorization of CO₂: GDEs based on Sn nanoparticles for a continuous process to obtain formate. 10th European Congress of Chemical Engineering. 2015. Niza, Francia. ISBN: 978-2-910239-82-4. Comunicación oral.
- 11. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Síntesis y uso de nanopartículas de Sn en GDEs para la conversión de CO₂ a formiato Nombre del congreso: XXXVII Reunión del grupo de electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 2016. Alicante, Comunidad Valenciana, España. ISBN: 978-84-16724-13-0. Comunicación oral.
- Andrés Del Castillo Martín; Manuel Álvarez Guerra; Jonathan Albo, Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey, Angel Irabien Gulías. Electrochemical reactor for continuous CO₂ valorization: synthesis and use of Sn nanoparticles on GDEs. XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22). 2016. Londres, Reino Unido. ISBN 978-5-906376-14-5. Comuncación oral.
- Ángel Irabien Gulías; Vicente Montiel Leguey; <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández. Improvement of Sn electrodes for CO₂ conversion into formate. 2016 AIChE Annual Meeting. 2016. San Francisco, Estados Unidos de América. ISBN: 978-0-8169-1097-7. Comuncación oral.
- Andrés Del Castillo Martín, Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón, Leticia García Cruz, Vicente Montiel Leguey, Angel Irabien Gulías. Reducción electroquímica de CO₂ hacia formiato mediante reactor zero-gap. II Jornadas Aportando valor al CO₂. 2017. Tarragona, España. ISBN: 978-84-697-2852-9. Comunicación póster.
- 15. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>, Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón, Leticia García Cruz, Vicente Montiel Leguey, Angel Irabien Gulías. Electrochemical reduction of CO₂ to formate: zero-gap electrochemical reactor approach. 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10). Barcelona, España. ISBN: 978-84-697-8629-1. Comunicación oral.

Este trabajo ha sido financiado a través de los proyectos ENE2010-14828 "Desarrollo de un proceso de captura y reciclado de CO₂", del Ministerio de Ciencia e Innovación y del proyecto CTQ2013-48280-C3-1-R "Desarrollo e integración de procesos con membranas para la captura y valorización de dióxido de carbono", del Ministerio de Economía y Competitividad.

Durante la ejecución del presente trabajo, su autor, Andrés del Castillo Martín, ha disfrutado de un contrato predoctoral para la formación de doctores de la Universidad de Cantabria concedido por resolución de 18 de diciembre de 2013, con referencia CVE-2013-19011. Asimismo, Andrés Del Castillo Martín ha disfrutado de una ayuda a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves del Ministerio de Economía y Competitividad de España concedida por resolución de 20 de febrero de 2017, para la realización de una estancia breve de investigación de tres meses de duración en la *Université Pierre et Marie Curie* (París).

Por todo ello, se expresa el más sincero agradecimiento hacia dichas instituciones y entidades.

Agradecimientos

Qué decir después de todos estos años... al final hasta se han hecho cortos y me parece que fue ayer cuando empecé con esta cosa del doctorado.

En primer lugar, quisiera dar las gracias a mis directores de tesis por su guía y sabiduría, sin los cuáles esta tesis no habría sido posible. Al Prof. Dr. Ángel Irabien deseo agradecerle el haberme dado la oportunidad de entrar en el mundo de la investigación y por confiar en mí para poder llevar a cabo este trabajo. Al Dr. Manuel Álvarez por su paciencia y dedicación, por enseñarme a cómo investigar y plasmar los resultados en trabajos para generar conocimiento de una calidad excelente.

También me gustaría dar las gracias a todo el profesorado del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular. Quisiera agradecer a los técnicos de laboratorio su imprescindible ayuda que facilita mucho la tarea investigadora.

Gracias a mis compañeras de despacho. A Ana, porque hemos compartido casi todas las fases de la tesis al mismo tiempo y me ha ayudado en todo lo que ha podido. A Lucía por aportar siempre su experiencia y buen humor. A Isabel, por hacer los días más llevaderos y por su ayuda todos estos años. A Clara, por estar siempre dispuesta a echar un cable. Agradecer también a los compañeros de la universidad Paula, Iván, Mariana, Pablo, Gabriel, Germán y Esther por los buenos momentos vividos. Gracias también a mi compañera de trabajo Isa por su ayuda en la elaboración de este documento.

Agradecer al Dr. Jose Solla y la Dra. Leticia García por su ayuda recibida en las estancias en la Universidad de Alicante. Agradecer también al Dr. Carlos Sánchez por facilitar mi estancia en la Université Pierre et Marie Curie y a todos los compañeros del Colegio de España, Alicia, Chema, Cristian, Berta, Isabel, Rafa e Idoia por compartir conmigo tan buenos momentos por las calles de París.

Agradecer también a toda la gente que he conocido gracias al baile, por ayudarme a desconectar los peores días y hacer la vida más divertida.

Gracias a los integrantes de la ismacueva, por su amistad durante todos estos años y los que están por venir. Alfonso, Paloma, Bob, Rober, Tola, Isma, Andrea, Paula, Jexu y Raquel, muchas gracias de todo corazón.

Gracias a mis padres, Raquel y Yeyo, y a mi hermano Daniel, por su amor y apoyo incondicional. Sin ellos nada de esto hubiese sido posible. Gracias por estar siempre ahí y servirme de ejemplo en la vida.

No siempre ha sido fácil, pero ha merecido la pena.

Brace yourselves, thesis is coming.



INDICE

RESUMEN / ABSTRACT	1
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO	7
1.1. Justificación: valorización electroquímica de CO2 como sumidero de carbono	9
1.2. Demanda y producción de ácido fórmico / formiato	12
1.3. Electrorreducción de CO ₂ hacia formiato	13
1.3.1 Material del electrodo	14
1.3.2 Configuración de celda y electrolitos	14
1.3.3 Configuración de electrodo	16
1.3.4 Retos para la implantación a gran escala	18
1.4. Objetivos y estructura de la tesis	19
1.5. Referencias del Capítulo 1	20
CAPÍTULO 2. DESARROLLO	29
2.1. Materiales y métodos	31
2.1.1. Sistema experimental	31
2.1.2. Características y fabricación de electrodos	32
2.1.2.1. Electrodos de placa plana	32
2.1.2.2. Electrodos particulados	32
2.1.2.3. Electrodos de difusión de gas (gas diffusion electrodes "GDEs")	33
2.1.3. Caracterización de electrodos	34
2.1.3.1. Voltamperometría cíclica	34
2.1.3.2. Cronoamperometría	35
2.1.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	35
2.1.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
2.1.3.5. Adsorción de N ₂	35
2.1.4. Medida y evaluación de resultados	36
2.2. Resultados	37

2.2.1. Electrodos de placa plana de Sn: Análisis de la influencia de las variables de operación	37
2.2.2. Electrodos particulados de Sn	44
2.2.2.1. Electrodos particulados de Sn: análisis de la influencia de variables	44
2.2.2.2. Electrodos particulados de Sn: efecto del tamaño de partículas	52
2.2.3. Electrodos GDE: mejora del proceso con nanopartículas de Sn sintetizadas	62
2.2.4. Obtención del área electrocatalítica: influencia del tamaño de partícula	69
2.2.5. Propuesta de mejora del proceso: diseño de un sistema para trabajar en fase gas	74
2.3. Referencias del Capítulo 2	77
CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES / CHAPTER 3. CONCLUSIONS	79
3.1. Conclusiones	81
3.2. Trabajo futuro	83
3.1. Conclusions	85
3.2. Further work	87
CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS / CHAPTER 4. SCIENTIFIC ARTICLES	89
4.1. Manuel Alvarez-Guerra, Andrés Del Castillo, Angel Irabien. 2014. Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. Chemical Engineering Research and Design. 92, 4, 692–701.	91
4.2. Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Angel Irabien. 2014. Continuous Electroreduction of CO ₂ to Formate Using Sn Gas Diffusion Electrodes. AIChE Journal. 60, 10, 3557-3564.	103
4.3. Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. Electrocatalytic reduction of CO ₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. 2015. Applied Energy. 157, 165–173.	113
4.4. Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. 2017. Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO ₂ electroreduction to formate. Journal of CO ₂ Utilization. 18, 222–228.	125
ANEXO I: COMUNICACIONES A CONGRESOS	135
ANEXO II: NOMENCLATURA	141



Abstract

Resumen

La captura de CO₂ de gases de combustión y su posterior conversión en productos de interés (la denominada CCU, "Carbon Capture and Utilization") se ha planteado como una estrategia interesante para mitigar las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera. Particularmente, la valorización de CO₂ por vía electroquímica está recibiendo cada vez mayor atención, ya que acoplando esta tecnología a energías renovables, sería posible almacenar excesos de energía renovable en forma de productos químicos. Una de los mayores problemas en la implantacion de las energías renovables es su intermitencia; en este sentido, los productos químicos obtenidos mediante electrorreducción de CO₂ podrían ser usados como combustibles en las horas de máxima demanda eléctrica, equilibrando así la producción con la demanda. Uno de los productos de electrorreducción de CO₂ que mas interés despierta es el ácido fórmico o formiato, ya que se usa como materia prima en diversas industrias y puede ser empleado como molécula renovable portadora de hidrógeno y también como combustible en pilas de combustible. En este contexto, el objetivo de esta tesis es la mejora de un proceso continuo de electrorreducción de CO₂ hacia formiato, empleando para ello Sn como electrocatalizador en diferentes configuraciones de electrodo.

En primer lugar, se analizó la influencia de variables de operación como la densidad de corriente y la relación de caudal de electrolito / área de electrodo mediante un diseño factorial de experimentos, utilizando como cátodo un electrodo de placa plana de Sn. Tras este estudio se emplearon electrodos particulados de Sn con partículas de Sn de 150 μ m, que permitieron aumentar el área electrocatalítica, obteniéndose mayores concentraciones y velocidades de producción de formiato, por ejemplo, una velocidad de 1,4·10⁻³ mol m⁻² s⁻¹ con una concentración de 1348 mg L⁻¹ y un 70% de eficiencia faradaica aproximadamente. Con este tipo de electrodos se llevó a cabo también un diseño factorial de experimentos para analizar la influencia de las variables densidad de corriente, relación caudal de electrolito / área de electrodo y carga de Sn en el electrodo. Finalizado este estudio se estudiaron electrodos partículados de Sn con un tamaño de partícula de 150 nm, para aumentar todavía más el área electrocatalítica, obteniéndose una mejora tanto en velocidad de producción como en concentración de formiato y pudiendo mantener la eficiencia faradaica cercana al 70%. Con estos electrodos se alcanzaron concentraciones de hasta 1,5 g L⁻¹ trabajando en modo continuo, con un solo paso por el reactor y con una velocidad de producción de 3,2·10⁻³ mol m⁻² s⁻¹.

Debido a que no existían partículas comerciales de Sn con un tamaño menor de 150 nm fue necesario adaptar un método de síntesis de nanopartículas de Sn fácil y rápido para poder fabricar electrodos con un menor tamaño de partícula e intentar de esta forma aumentar el área electrocatalítica del electrodo. Las partículas sintetizadas mediante este método tenían un tamaño de 15 nm y estaban soportadas sobre carbono. Con estas partículas se fabricaron electrodos de difusión de gases (GDEs) para ser utilizados en un proceso continuo de electrorreducción de CO₂

hacia formiato. Con estos electrodos se alcanzaron, por ejemplo, concentraciones de formiato de 2,5 g L⁻¹ con una eficiencia faradaica del 70% trabajando a una densidad de corriente de 150 mA cm⁻². Por otro lado, aumentado la densidad de corriente hasta 200 mA cm⁻² y disminuyendo la relación de caudal de electrolito / área de electrodo se lograron alcanzar concentraciones de aproximadamente 17 g L⁻¹ de formiato.

Con el objetivo de analizar los efectos de la disminución del tamaño de partícula, se propuso como método de estimación la adsorción de N₂ para obtener el área electrocatalítica de los electrodos particulados. Después de aproximar el área electrocatalítica y calcular las velocidades de formación y densidades de corriente reales no se observó otra influencia más que el efecto de aumento de área electrocatalítica.

Finalmente, se llevaron cabo pruebas preliminares con un sistema para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato de como continuo con alimentación en fase gas. Tras obtener concentraciones de formiato superiores a las obtenidas con GDEs pero con un consumo energético un 50% más bajo, se diseñó una planta a escala de laboratorio para analizar la influencia de las variables de operación en este sistema.

Abstract

The CO₂ capture from combustion gases and the subsequent conversion in products of interest (the so-called CCU "Carbon Capture and Utilization") has been proposed as an interesting strategy to mitigate CO₂ emissions to the atmosphere. Particularly, the electrochemical valorization of CO₂ is receiving increasing attention since coupling this technology to renewable energies could allow to store the excess of renewable energy in form of chemical products. One of the main issues on wide implementation of renewable energy is its intermittence; in this sense, the chemical products obtained by electrochemical reduction of CO₂ could be used as fuels during the hours of maximum electrical demand, adjusting the production with the consumption. One of the most interesting products of CO₂ electrochemical reduction is formic acid o formate, since it is used as raw material in several industries and it could be used as a renewable hydrogen carrier molecule and also as fuel for fuel-cells. In this context, the aim of this thesis is the improvement of a continuous process for CO₂ electroreduction to formate, using Sn as electrocatalyst with different electrode configurations.

First, the influence of operating variables such as the current density and the ratio of electrolyte flow rate / electrode area was analyzed by means of a factorial design of experiments, using a Sn plate electrode as a cathode. After this study, Sn particulate electrodes with Sn particles of 150 μ m were used, which made it possible to increase the electrocatalytic area, achiving higher concentrations and rates of formate production, for example, a rate of 1.4[•]10⁻³ mol m⁻² s⁻¹ with a concentration of 1348 mg L⁻¹ and approximately 70% faradaic efficiency. With this type of electrodes, a factorial design of experiments was also carried out to analyze the influence of the variables current density, electrolyte flow rate / electrode area ratio and Sn load in the electrode. At the end of this study, particulate Sn electrodes with a particle size of 150 nm were studied to further increase the electrocatalytic area, obtaining an improvement both in production rate and in formate concentration and keeping the faradaic efficiency close to 70%. With these electrodes concentrations of up to 1.5 g L⁻¹ were reached working in continuous mode, with a single pass through the reactor and with a rate of 3.2 \cdot 10⁻³ mol m⁻² s⁻¹.

Because there were no commercial Sn particles with a size smaller than 150 nm, it was necessary to adapt an easy and fast Sn nanoparticle synthesis method to manufacture electrodes with a smaller particle size and thus try to increase the electrocatalytic area of the electrode. The particles synthesized with this method had a size of 15 nm and they were supported on carbon. With these particles, gas diffusion electrodes (GDEs) were manufactured to be used in a continuous process of CO_2 electroreduction to formate. These electrodes allowed achieving, for example, formate concentrations of 2.5 g L⁻¹ with a faradaic efficiency of 70% working at a current density of 150 mA cm⁻². On the other hand, increasing the current density up to 200 mA cm⁻² and decreasing the ratio of electrolyte flow rate / electrode area, it was possible to reach concentrations of approximately 17 g L⁻¹ of formate.

To analyze the effects of decreasing the particle size, N_2 adsorption was proposed as a method to estimate the electrocatalytic area of the particulate electrodes. After approximating the electrocatalytic area and calculating the real rate and current densities, no other influence than effect of the higher electrocatalytic area was observed.

Finally, preliminary tests were carried out with a system for CO₂ electroreduction to formate in continuous mode with a gas phase feed. After obtaining formate concentrations higher than those obtained with GDEs but with a 50% lower energy consumption, a laboratory-scale plant was designed to analyze the influence of the operating variables in this system.

Planteamiento

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO

1.1. Justificación: valorización electroquímica de CO2 como sumidero de carbono

Uno de los grandes retos que afronta la humanidad en este nuevo siglo es el cambio climático (Karl y Trenberth, 2003). La acumulación de gases de efecto invernadero en la atmosfera está provocando un aumento de la temperatura global, incrementando la frecuencia de fenómenos climáticos extremos. La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera ha aumentado desde 280 ppm en la era preindustrial (1750) hasta los 407 ppm en 2017 (Dlugokencky et al., 2018). Además, de no llevarse a cabo medidas para la reducción de las emisiones de dióxido de carbono, se estima que este valor podría llegar a estar entre los 540 y los 970 ppm para el año 2100 (Liu et al., 2016). Este aumento de concentración de CO₂ en la atmósfera es principalmente debido al uso de combustibles fósiles (Figueroa et al., 2008). En el año 2014 el 91% de las emisiones de CO₂ antropogénico se debieron al uso de combustibles fósiles (Irabien et al., 2018), entre las que destacan el carbón (42%), petróleo (33%) y cemento (6%)(Pichs-Madruga et al., 2014).

Debido a la magnitud y al alcance del problema que supone el cambio climático, existen políticas a nivel mundial para reducir las emisiones de CO₂; como por ejemplo, el acuerdo de París de 2016, en el que se pretende reforzar la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático con acciones entre las que destacan mantener el aumento de la temperatura media mundial por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales, y proseguir los esfuerzos para limitar ese aumento de la temperatura a 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales (Rogelj et al., 2016).

Para disminuir las emisiones de CO_2 a nivel global es necesario el aumento del uso de fuentes de energías renovables; como por ejemplo la energía solar o la energía eólica, y el aumento de la eficiencia de los procesos industriales. Sin embargo, la transición hacia sistemas basados fundamentalmente en energías renovables es lenta, y se estima que la demanda energética mundial seguirá aumentando, dependiendo de combustibles fósiles durante décadas. Por ello surge el interés de buscar opciones que permitan ese uso de combustibles fósiles, pero sin aumentar los niveles de CO_2 en la atmosfera, como las tecnologías de almacenamiento, captura y valorización de CO_2 , que se presentan como alternativas viables a corto y medio plazo (Qiao et al., 2016).

La captura de CO₂ consiste en la retirada de éste de las corrientes de combustión para evitar su emisión a la atmósfera. La tecnología más madura para la captura es la absorción en torres de absorción mediante el uso de aminas (Fernández-Barquín et al., 2017; Gómez-Coma et al., 2017). Sin embargo, esta tecnología presenta el inconveniente de que se necesita un aporte de energía para desorber el CO₂ de las aminas y que se producen pérdidas de disolvente. Tras la captura de CO₂ es necesario buscar un destino para el CO₂ capturado. Como podemos ver en la figura 1.1, existen diversos usos y destinos para el CO₂ actualmente. Una opción es el almacenamiento del CO₂ que consiste en su aislamiento de la atmosfera a largo plazo (Metz, B. et al., 2005). Las tecnologías de almacenamiento requieren de un gasto energético para el transporte de CO₂ a los sumideros. Los sumideros más comunes son estructuras geológicas como los pozos de gas o de petróleo agotados. Estos sumideros pueden presentar el riesgo de una liberación repentina por fenómenos geológicos (Riemer, 1996), o favorecer la actividad geológica en la zona, por lo que existe un rechazo desde la opinión pública a este tipo de proyectos (Terwel et al., 2012; Terwel y Daamen, 2012; Upham y Roberts, 2011).



Figura 1.1. Usos del CO₂.

Por otro lado, una estrategia que parece más atractiva es la utilización del CO₂ capturado, es decir, utilizar el CO₂ para algún uso beneficioso o transformar el CO₂ en productos con valor añadido. El CO₂ puede ser usado directamente, como por ejemplo en la carbonatación de bebidas, en procesos de extracción supercrítica (King y Bott, 1993; Uribe et al., 2011) o utilizado como materia prima para la obtención de otros productos químicos o materiales como polímeros o dimetil carbonato (Garcia-Herrero et al., 2016). Existen diversos tipos de reacciones para la conversión del CO₂ en productos químicos, como por ejemplo reacciones fotoquímicas, bioquímicas, catalíticas y electroquímicas (Centi et al., 2013; Mikkelsen et al., 2010; Quadrelli et al., 2011). Entre todas ellas las reacciones electroquímicas se presentan como una opción muy interesante (Qiao et al., 2016). En estas reacciones se necesita aportar energía eléctrica para obtener los productos. Estas reacciones se llevan cabo en equipos conocidos como celdas o reactores electroquímicos. En estos dispositivos se aporta la energía eléctrica necesaria para establecer una diferencia de potencial entre dos electrodos (i.e. electrodo de trabajo o cátodo y contraelectrodo o ánodo) para que en el medio de reacción se produzca la reacción química de conversión del CO₂ en productos de interés.

En la figura 1.2 podemos ver un ejemplo con una celda electroquímica. En este esquema el cátodo es un material electrocatalítico como el estaño. Aportando energía eléctrica y en contacto con CO₂ y un electrolito, el Sn cataliza la reducción del CO₂ hacia otros productos, en este caso

concreto hacia formiato, y un ánodo, donde se produce la oxidación de otro compuesto que es el que aporta los electrones necesarios. El medio de reacción debe de ser conductor y tiene que ser capaz de compensar este transporte de cargas entre ánodo y cátodo, por ejemplo, una disolución acuosa de sales. En el ejemplo mostrado se observan las dos semirreacciones en el ánodo y el cátodo. En el cátodo se produce la reducción de CO₂ hacia formiato y en el ánodo la oxidación de los iones OH⁻ a O₂. En este caso concreto existe una separación entre los compartimientos del ánodo y cátodo, una membrana de Nafion, que permite el paso de cationes para compensar las cargas, pero evita que el formiato generado o los iones OH⁻ la atraviesen.



Figura 1.2. Esquema de una celda electroquímica con electrodo de placa plana de Sn para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato.

Debido a este uso de electricidad en el proceso, la valorización electroquímica del CO₂ puede ser una opción viable para el almacenamiento de energía renovable (Aeshala et al., 2012). Una de las características de la mayoría de las energías renovables es que son intermitentes. Un claro ejemplo de ello son la energía eólica o la energía solar: el viento no sopla constantemente, o solo se puede aprovechar la luz del sol durante las horas diurnas. Debido a esta particularidad, el desarrollo de sistemas y procesos de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala que permitan equilibrar la producción eléctrica con la demanda es crítico para la implantación de una red eléctrica basada en energías renovables (Grace et al., 2014; Olah et al., 2011; Whipple et al., 2010). Es aquí, precisamente, donde los procesos electroquímicos de valorización del CO₂ y las energías renovables presentan una sinergia. Procesos electroquímicos de conversión del CO₂ a productos útiles, acoplados a fuentes de energía renovables, pueden ser una excelente forma de almacenar los excesos de producción de energías renovables, tanto en forma de materias primas como de combustibles (Watkins y Bocarsly, 2014). Estos combustibles obtenidos a partir de CO₂ y energía renovable podrían usarse en medios de transporte o para generar energía eléctrica las horas de máxima demanda (Dominguez-Ramos et al., 2015; Kuhl et al., 2012). Existen diversos productos que pueden obtenerse mediante la electrorreducción del CO₂, por ejemplo, monóxido de carbono, metano, metanol, acido fórmico. La tabla 1.1 muestra los potenciales de referencia para diferentes reacciones de reducción del CO₂. Entre los diferentes productos que pueden obtenerse por electrorreducción de CO₂, uno de uno de los más interesantes es el ácido fórmico o formiato (dependiendo del pH) debido a que es una de las reacciones más prometedoras para ser usadas a escala industrial (Agarwal et al., 2011; Li y Oloman, 2006).

Reacción	E ₀ (V) vs. NHE (pH = 7)*
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0.61
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.53
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0.48
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.38
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0.24

* Potencial de referencia vs. electrodo estándar de hidrógeno

1.2. Demanda y producción de ácido fórmico/formiato

El ácido fórmico es un líquido incoloro, transparente, corrosivo y con un olor acre, que se obtuvo por primera vez de la destilación seca de hormigas (en latín, Formica) de donde deriva su nombre (Reutemann et al., 2011). Actualmente la mayor parte del ácido fórmico se obtiene mediante la carbonilación del metanol y una posterior deshidratación del metilformiato, que son procesos con un gran impacto ambiental debido al uso de reactivos tóxicos y peligrosos. La ruta de síntesis más usada es la carbonilación del metanol para dar metilformiato y su posterior hidrolisis, siendo utilizada para el 81% de la producción mundial de ácido fórmico (Reutemann et al., 2011). Este proceso conlleva el uso de metóxido de sodio o potasio como catalizador, que es un reactivo peligroso y tóxico, y unas condiciones de proceso de temperaturas y presiones diferentes de las condiciones ambientales, con unas condiciones típicas de reacción de 45 bar de presión y 85°C (Artz et al., 2018). Estas condiciones requieren un consumo de energía elevado, aumentando los costes de la producción de ácido fórmico (Agarwal et al., 2011). El desarrollo de un método de producción de ácido fórmico más sostenible desde un punto de vista ambiental y económicamente competitivo favorecería la demanda de este producto en sus aplicaciones actuales, así como la aparición de nuevos usos para este producto (Kang et al., 2014).

Actualmente, el ácido fórmico se emplea en diversos sectores industriales, por ejemplo, en el agroalimentario como conservante de forraje, en la industrial textil para el tintado de fibras o en la industria farmacéutica en las rutas de síntesis de distintos compuestos activos. Además, las sales de formiato presentan también diversos usos, como por ejemplo como anticongelante debido a que no son corrosivas en comparación con las sales de cloruro. Otro uso de las sales de formiato es en los pozos de gas o petróleo como aditivo del fluido de perforación (Reutemann et al., 2011). Recientemente el ácido fórmico ha sido propuesto como combustible en pilas de combustible (An y Chen, 2016; Mishra y de Leeuw, 2016; Rees y Compton, 2011). Actualmente el combustible más usado en pilas de combustible es el hidrógeno, que para su almacenamiento y transporte requiere

ser presurizado. El manejo de un combustible líquido, como el ácido fórmico, es mucho más sencillo que el manejo de un gas presurizado inflamable. Por otro lado, el ácido fórmico ha sido propuesto como uno de los materiales más prometedores como carrier de hidrógeno renovable, con una densidad de almacenamiento de 4,4 % w/w (Du et al., 2017). Esto podría facilitar el transporte de hidrógeno, al ser transportado en forma de ácido fórmico y convertido mediante un proceso catalítico en hidrógeno una vez en su destino como se muestra en la figura 1.3. Este medio de transporte de hidrógeno es señalado como uno de los más prometedores en una futura "economía de hidrógeno" (Pérez-fortes y Tzimas, 2016).



Figura 1.3. Esquema del transporte de hidrogeno mediante el uso de ácido fórmico.

Comercialmente el ácido fórmico se encuentra disponible al 85, 90, 95, 98 y 99% de pureza, siendo al 85% la pureza más demandada. La producción anual de ácido fórmico en 2013 fue de 720 kt (Artz et al., 2018). Un 34% fue empleado en alimentación animal, un 32% en el curtido de cuero y un 13% en el tintado de fibras textiles. Se espera que la demanda anual crezca a un ritmo del 3.8% anual hasta 2019 (Pérez-fortes y Tzimas, 2016).

1.3. Electrorreducción de CO₂ hacia formiato

En la literatura pueden encontrarse excelentes trabajos que revisan y discuten el estado del arte de la reducción electroquímica de CO₂, como, por ejemplo, los libros de Hori (2016); Irabien et al., (2018), Masel et al. (2016) y Qiao et al. (2016); o los artículos de revisión de Bevilacqua et al. (2015), Jhong et al. (2013), Kondratenko et al. (2013), Kumar et al. (2016), Qiao et al. (2014), Alvarez-Guerra et al. (2015), Albo et al. (2015), Martín et al. (2015), Jones et al. (2014), Merino-Garcia et al. (2016), Lu y Jiao (2016), Zhu et al. (2016) y Zhang et al. (2018).

También existen en la literatura algunos trabajos de revisión centrados específicamente en la electrorreducción de CO₂ hacia ácido fórmico/formiato (por ej. Du et al. (2017), Lu et al. (2014) y Taheri y Berben(2016)).

Hay también discusiones sobre diferentes vías de formación de formiato por electrorreducción de CO₂, así como propuestas de mecanismos que pueden encontrarse en otras revisiones anteriores

(por ej. Chaplin y Wragg (2003), Gattrell et al. (2006), Jitaru et al. (1997) y Sánchez-Sánchez et al. (2001).

En esta sección se discutirán brevemente aspectos clave en la electrorreducción de CO₂ hacia formiato, como: i) material utilizado como electrocatalizador en el electrodo; ii) configuración de celda electroquímica y electrolitos utilizados; iii) configuración del electrodo; para concluir con los principales retos que esta tecnología debe afrontar para su implantación.

1.3.1. Material del electrodo

En los procesos electroquímicos los productos obtenidos dependen entre otros factores del material electrocatalítico. De esta forma, metales como In (por ej. Bitar et al. (2016)), Ir (por ej. Kang et al. (2014)), Pd (por ej. Kortlever et al. (2015) y Min y Kanan (2015)), Cu (por ej. Lan et al. (2014)), Pb (por ej. Alvarez-Guerra et al. (2012), Lee y Kanan (2015), Yadav y Purkait (2015)) o Sn (por ej. Anawati et al. (2014) y Scialdone et al. (2016)) son selectivos para la reducción del CO₂ a formiato en disolución acuosa en condiciones ambiente. De entre ellos el Sn presenta la ventaja de una baja toxicidad y de ser un metal abundante en la corteza terrestre en comparación con el resto, por lo que será el empleado en esta tesis como electrocatalizador.

1.3.2. Configuración de celda y electrolitos

Existen varias configuraciones usadas en el estudio de la electrorreducción de CO₂ hacia formiato (Irabien et al., 2018). En esta sección se describen brevemente los tipos más relevantes de celdas:

a) Celdas no divididas

Estas celdas no presentan separación entre compartimiento catódico y anódico, situándose en el mismo compartimento el ánodo, cátodo y electrodo de referencia. Son usadas generalmente para llevar a cabo estudios destinados a la comprensión fundamental de la reacción de electrorreducción de CO₂ hacia formiato (por ej. Kortlever et al. (2015) y Wu et al. (2012)).

b) Celdas tipo H y celdas divididas

Las celdas tipo H deben su nombre a la forma típica en "H" de estos reactores electroquímicos. Estas celdas presentan compartimientos anódicos y catódicos separados por un diafragma, una placa de vidrio porosa o una membrana de intercambio iónico. Un reactor con 2 compartimentos permite evita la oxidación en el ánodo de los productos obtenidos de la reducción de CO₂ en el cátodo (Anawati et al., 2014; Chen y Kanan, 2012; Zhao y Wang, 2016). Esta configuración de celda dividida ha sido propuesta para llevar a cabo la reducción de CO₂ en el cátodo mientras que se lleva cabo la oxidación de contaminantes orgánicos en el ánodo con el objetivo de mejorar su viabilidad económica (Sabatino et al., 2017). Con esta configuración se han llevado a cabo diversos tipos estudios, como, por ejemplo, la posibilidad de usar un "membrane electrode assembly" (MEA) para este proceso (Narayanan et al., 2011), la influencia de la presión de CO₂ en el proceso (Scialdone et al., 2016) o la configuración con una capa buffer de electrolito que circula entre el cátodo y la membrana de intercambio iónico (Wu et al., 2016, 2013).

c) Reactores de lecho fijo

Los reactores de lecho fijo permiten aumentar la superficie de electrodo con un aumento relativamente pequeño del volumen del reactor. Existen ejemplos de reactores de lecho fijo en celdas no dividida (Köleli et al., 2003) y también de reactores de lecho fijo en celda divididas (Köleli y Balun, 2004).

d) Reactores de flujo y tipo filtro prensa

En este tipo de reactores el catolito y anolito circula por sus propios compartimentos dentro de la celda y están separados por una membrana de intercambio iónico (generalmente una membrana de Nafion de intercambio catiónico) situada entre ambas cámaras.

Utilizando este tipo de reactores se pueden emplear flujos muy pequeños de electrolito (Whipple y Kenis, 2010), llegando al punto en el que debido al flujo laminar no es necesaria una membrana que separe ambas cámaras (Lu et al., 2016). También es posible para estos reactores trabajar en modo "batch", es decir, recirculando los electrolitos a través de la celda electroquímica (Innocent et al., 2009; Irtem et al., 2016). Sin embargo, la operación en continuo es más favorable desde un punto de vista industrial. En el trabajo de Akahori et al. (2004) es aparentemente la primera vez que se reporta un proceso de electrorreducción de CO₂ hacia ácido fórmico/formiato utilizando un sistema experimental con una celda filtro prensa. Posteriormente, Li y Oloman realizaron un extenso estudio sobre el desarrollo de un reactor para la electrorreducción de CO₂ de modo continuo. En un estudio preliminar describen la configuración de un reactor a escala de laboratorio para trabajar en continuo (Li y Oloman, 2005) con el que llevan a cabo experimentos paramétricos y factoriales. En estudios posteriores amplían los experimentos con esta celda (Li y Oloman, 2006) y realizan también un escalado de la misma celda, utilizando una celda 7 veces mayor que la anterior (Li y Oloman, 2007).

Det Norske Veritas (DNV, USA) ha desarrollado desde 2008 un proceso continuo de electrorreducción de CO₂ hacia ácido fórmico que ha sido demostrado experimentalmente en una planta a escala semipiloto (Georgopoulou et al., 2016). Utilizando esta celda de flujo continuo reportada previamente por DNV (Agarwal et al., 2011), se han probado también electrodos 3-D de Sn sobre papel de carbono (Guan et al., 2013), alcanzando eficiencias faradaicas de 78% a una densidad de corriente de 75 mA cm⁻². Reciente trabajos (Kopljar et al., 2016; Natsui et al., 2018)

se centran en uso de celdas de flujo continuo debido a las ventajas que presentan frente a la configuración en batch para un proceso industrial.

En esta tesis la configuración usada es una celda dividida tipo filtro prensa, debido a que impide la oxidación en el ánodo de los productos generados en el cátodo; y además mediante esta configuración se pueden emplear distintos electrolitos para cada compartimento. Otra ventaja de este tipo de reactor es que es fácilmente escalable debido a su configuración interna de placas y marcos.

Se pueden usar diferentes electrolitos en el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato. Existen referencias en el uso de líquidos iónicos como medio de reacción (Hollingsworth et al., 2015; Huan et al., 2017; Watkins y Bocarsly, 2014; Q. Zhu et al., 2016). Los líquidos iónicos pueden aumentar la solubilidad del CO₂ en el medio y disminuir el sobrepotencial necesario para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato. Sin embargo, los electrolitos más usados en este proceso son de base acuosa y generalmente carbonatos, bicarbonatos o fosfatos de sodio o potasio. A pesar de que la solubilidad del CO₂ en estos electrolitos es baja, son disolventes no tóxicos, conductores y de fácil manipulación. Debido a estas propiedades, en esta tesis se trabajará con este tipo de electrolitos.

1.3.3. Configuración de electrodo

Actualmente existen múltiples opciones respecto a la manera de utilizar los materiales electrocatalíticos en el reactor electroquímico. La configuración más sencilla de electrodo para este proceso es el electrodo de placa plana. Este electrodo consiste en una placa de Sn sobre la que tiene lugar la electrorreducción del CO₂ disuelto en un electrolito. A pesar de que es un sistema sencillo, presenta limitaciones en cuanto al transporte de materia de los reactivos hasta el electrodo debido a la baja solubilidad del CO₂ en el agua. También debido a la geometría de la placa plana, la relación entre la superficie de catalizador y la superficie geométrica de electrodo; es decir, el área específica es baja.

Por otro lado, se puede utilizar el Sn en forma de partículas depositadas sobre soportes porosos. Existen distintos métodos para depositar partículas sobre estos soportes, como por ejemplo la electrodeposición o mediante el uso de tintas catalíticas. En el caso de la electrodeposición se parte de una disolución de Sn y mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre el baño y el soporte poroso introducido en la disolución, se provoca una reducción de metal sobre la superficie del soporte, dando lugar a partículas metálicas o recubrimientos metálicos muy finos. La deposición mediante tinta catalítica consiste en elaborar una tinta formado por: las partículas metálicas deseadas, un material que haga que estas partículas se adhieran al soporte (conocido como "binder") y un disolvente; y posteriormente depositar esta tinta sobre la superficie del soporte, utilizando un aerógrafo. Los soportes usados en los electrodos

deben de ser conductores eléctricos, por lo que uno de los más usado es el papel de carbono. Esta configuración de electrodo con partículas de Sn permite obtener mayor superficie electrocatalítica con la misma cantidad de material. Estos electrodos al tener un soporte poroso permiten la alimentación del CO₂ en forma de gas a través del electrodo, lo que mejora el transporte de materia en el electrodo y permite mayores velocidades de producción de formiato. En la figura 1.4 se muestra un esquema de este tipo de electrodos particulados.



Figura 1.4. Esquema de electrodos particulados.

Si entre el soporte poroso y la capa catalítica se añade una capa microporosa, a través de la que se difunda el CO₂ y que impida el paso de electrolito al compartimento del gas, tenemos un electrodo de difusión de gas o más conocido como "gas diffusion electrode" (GDE). Estos electrodos constan de un soporte poroso, una capa microporosa, y sobre ésta, la capa catalítica. Gracias a la capa microporosa hay un mejor control de la interfase de la reacción y una mejora del transporte, lo que se traduce en un incremento de la velocidad de producción de formiato con altas eficiencias faradaicas y alta concentración de producto. En la figura 1.5 se pueden observar la distribución de las capas de un GDE.



Figura 1.5. Esquema de electrodo GDE.

Los electrodos GDEs han ganado recientemente mucha atención en el proceso de electrorreducción debido a que proporcionan un aumento del área electrocatalítica y una mejora del transporte de materia como se ha comentado anteriormente. Esto electrodos se han utilizado en sistemas batch (Kopljar et al., 2014; Wang et al., 2014; Wu et al., 2014a, 2014b, 2013) y de

modo continuo (Guan et al., 2013; Kopljar et al., 2016; Yang et al., 2017). Con este tipo de electrodos es posible alcanzar eficiencias faradaicas elevadas (por encima del 70%), a unas densidades de corriente también elevadas, superiores en muchos casos a 100 mA cm⁻².

1.3.4. Retos para la implantación a gran escala

Para la implantación a escala industrial de un proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato o acido fórmico es necesario cumplir ciertos requisitos (Agarwal et al., 2011; Oloman y Li, 2008), entre los que cabría destacar:

• Trabajar con una densidad de corriente lo suficientemente elevada como para lograr una productividad razonable. Recientes modelos desarrollados para evaluar la viabilidad técnico-económica de la electrorreducción de CO₂ apuntan a una densidad de corriente mínima de 180 mA cm⁻² para la producción de ácido fórmico o formiato (Verma et al., 2016).

• El reactor debe de operar de manera continua, no por cargas o lotes.

• En la electrorreducción del CO_2 en medio acuoso, se da también una reacción indeseada de forma paralela que es la evolución de hidrógeno, es decir, la formación de H₂ por reducción del H₂O. La eficiencia faradaica hacia el producto de interés (en este caso formiato) se considera debe de ser al menos un 50%.

• El consumo de energía debe de ser menor a 500 kWh por cada kmol de producto.

• El proceso debe de ser llevado a cabo en condiciones de presión y temperatura ambientales o próximas a éstas.

- Obtener una concentración de producto elevada a la salida del reactor.
 - El tiempo de vida del catalizador ha de ser mayor a 3000 horas de funcionamiento

Estos requisitos están orientados para conseguir la mayor velocidad posible de producción de formiato disminuyendo el consumo energético del proceso. Siguiendo este planteamiento, obtener una concentración elevada a la salida del reactor electroquímico es crucial debido a que los costes de purificación y concentración de ácido fórmico para su comercialización suponen un coste muy elevado y pueden condicionar la viabilidad económica del proceso (Dominguez-Ramos et al., 2015).

Los resultados obtenidos con los electrodos de placa plana están lejos de cumplir estos requisitos debido a las limitaciones que se han expuesto anteriormente. La tendencia para la electrorreducción de CO₂ hacia acido fórmico o formiato es el uso de catalizadores de Sn en forma de partículas sobre soportes porosos. Debido a los resultados prometedores obtenidos con este

tipo de electrodos, existe un interés en profundizar en el comportamiento de este tipo de electrodos y partículas en el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato, dado que podrían ser útiles en un posible futuro desarrollo de un proceso industrial.

1.4. Objetivos y estructura de la tesis

La presente tesis se ha desarrollado en el marco del proyecto ENE2010-14828 "Desarrollo de un proceso de captura y reciclado de CO₂", subvencionado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y del proyecto CTQ2013-48280-C3-1-R "Desarrollo e integración de procesos con membranas para la captura y valorización de dióxido de carbono", subvencionado por el Ministerio de Economía y Competitividad. El objetivo principal de esta tesis es evolucionar en la mejora de un proceso continuo de electrorreducción de CO₂ hacia formiato, empleando para ello Sn en diferentes configuraciones de electrodo como electrocatalizador. También se estudiará la influencia de las variables de operación del reactor electroquímico con el fin de obtener las condiciones más favorables para la producción de formiato. Para evaluar el rendimiento se tendrán en cuenta la eficiencia faradaica del proceso, la concentración de formiato obtenida a la salida del reactor y la velocidad de producción medida en moles por unidad de tiempo y área de electrodo.

Para conseguir este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

 Análisis de la influencia de las variables de operación en electrodos con partículas de Sn sobre un soporte carbonoso poroso. Las variables de operación han sido: densidad de corriente (j), caudal de electrolito (Q/A) y carga de Sn en el electrodo.

- Screening electroquímico de distintos tamaños de partículas comerciales de Sn mediante las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría. Se llevará a cabo también un análisis de la influencia de la densidad de corriente en electrodos fabricados con las partículas de Sn en las que se observe un mejor comportamiento.

- Síntesis de nanopartículas de Sn para su uso en electrodos de difusión de gases (GDEs) con el objetivo de obtener formiato. Se analizará la influencia de la densidad de corriente en este tipo de electrodos.

Esta tesis supone una contribución innovadora ya que se centra en variables del proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato que generalmente no se reportan o no se tienen apenas en cuenta, como son la concentración de formiato obtenido, la velocidad de producción y la operación del reactor de manera continua. Estas variables son cruciales para una futura implantación de este proceso a una escala industrial como se ha comentado anteriormente. De este modo, esta tesis puede servir como punto de partida para futuras investigaciones y guiar los esfuerzos de investigación en el área de la electrorreducción de CO₂ hacia formiato.

De acuerdo con los objetivos específicos, y siguiendo la normativa de tesis basada en compendio de artículos, el trabajo se desarrolla en cuatro capítulos: el Capítulo 1 incluye el planteamiento de la tesis. El Capítulo 2 incluye una descripción detallada procedimientos y materiales empleados en esta tesis, así como un resumen de los resultados y la discusión de estos. El Capítulo 3 resume las conclusiones generales obtenidas y el progreso de la investigación. Y finalmente el Capítulo 4 es el núcleo central de la tesis, incluyendo copia de los artículos científicos que la sustentan.

1.5. Referencias del Capítulo 1

- Aeshala, L.M., Rahman, S.U., Verma, A., 2012. Effect of solid polymer electrolyte on electrochemical reduction of CO₂. Sep. Purif. Technol. 94, 131–137.
- Agarwal, A.S., Zhai, Y., Hill, D., Sridhar, N., 2011. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: Engineering and economic feasibility. ChemSusChem 4, 1301– 1310.
- Akahori, Y., Iwanaga, N., Kato, Y., Hamamoto, O., Ishii, M., 2004. New electrochemical process for CO₂ reduction to from formic acid from combustion flue gases. Electrochemistry 72, 266–270.
- Albo, J., Alvarez-Guerra, M., Castaño, P., Irabien, A., 2015. Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol. Green Chem. 17, 2304–2324.
- Alvarez-Guerra, M., Albo, J., Alvarez-Guerra, E., Irabien, A., 2015. Ionic liquids in the electrochemical valorisation of CO₂. Energy Environ. Sci. 8, 2574–2599.
- Alvarez-Guerra, M., Quintanilla, S., Irabien, A., 2012. Conversion of carbon dioxide into formate using a continuous electrochemical reduction process in a lead cathode. Chem. Eng. J. 207–208, 278–284.
- An, L., Chen, R., 2016. Direct formate fuel cells: A review. J. Power Sources 320, 127–139.
- Anawati, Frankel, G.S., Agarwal, A., Sridhar, N., 2014. Degradation and deactivation of Sn catalyst used for CO₂ reduction as function of overpotential. Electrochim. Acta 133, 188–196.
- Artz, J., Müller, T.E., Thenert, K., Kleinekorte, J., Meys, R., Sternberg, A., Bardow, A., Leitner, W., 2018. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. Chem. Rev. 118, 434–504.
- Bevilacqua, M., Filippi, J., Miller, H.A., Vizza, F., 2015. Recent Technological Progress in CO₂
 Electroreduction to Fuels and Energy Carriers in Aqueous Environments. Energy Technol. 3, 197–210.

- Bitar, Z., Fecant, A., Trela-Baudot, E., Chardon-Noblat, S., Pasquier, D., 2016. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on indium coated gas diffusion electrodes-Comparison with indium foil. Appl. Catal. B Environ. 189, 172–180.
- Centi, G., Quadrelli, E.A., Perathoner, S., 2013. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. Energy Environ. Sci. 6, 1711.
- Chaplin, R.P.S., Wragg, A.A., 2003. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation. J. Appl. Electrochem. 33, 1107–1123.
- Chen, Y., Kanan, M.W., 2012. Tin Oxide Dependence of the CO₂ Reduction Efficiency on Tin Electrodes and Enhanced Activity for Tin/Tin Oxide Thin-Film Catalysts. J. Am. Chem. Soc. 134, 1986–1989.
- Dlugokencky, E., Tans, P., 2018. ESRL Global Monitoring Division. Earth Syst. Res. Lab. https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html. 30-03-2018.
- Dominguez-Ramos, A., Singh, B., Zhang, X., Hertwich, E.G., Irabien, A., 2015. Global warming footprint of the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. J. Clean. Prod. 104, 148–155.
- Du, D., Lan, R., Humphreys, J., Tao, S., 2017. Progress in inorganic cathode catalysts for electrochemical conversion of carbon dioxide into formate or formic acid. J. Appl. Electrochem. 47, 661–678.
- Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á., 2017. Separation of CO₂-N₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence. Sep. Purif. Technol. 188, 197–205.
- Figueroa, J.D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R.D., 2008. Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. Int. J. Greenh. Gas Control 2, 9–20.
- Garcia-Herrero, I., Cuéllar-Franca, R.M., Enríquez-Gutiérrez, V.M., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A.,
 Azapagic, A., 2016. Environmental Assessment of Dimethyl Carbonate Production:
 Comparison of a Novel Electrosynthesis Route Utilizing CO₂ with a Commercial Oxidative
 Carbonylation Process. ACS Sustain. Chem. Eng. 4, 2088–2097.
- Gattrell, M., Gupta, N., Co, A., 2006. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. J. Electroanal. Chem. 594, 1–19.
- Georgopoulou, C., Jain, S., Agarwal, A., Rode, E., Dimopoulos, G., Sridhar, N., Kakalis, N., 2016. On the modelling of multidisciplinary electrochemical systems with application on the electrochemical conversion of CO₂ to formate/formic acid. Comput. Chem. Eng. 93, 160– 170.

- Gómez-Coma, L., Garea, A., Irabien, Á., 2017. Hybrid Solvent ([emim][Ac]+water) To Improve the CO₂ Capture Efficiency in a PVDF Hollow Fiber Contactor. ACS Sustain. Chem. Eng. 5, 734–743.
- Grace, A.N., Choi, S.Y., Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Chu, D.H., Yoon, Y., Nam, S.C., Jeong, S.K., 2014. Electrochemical reduction of carbon dioxide at low overpotential on a polyaniline/Cu₂O nanocomposite based electrode. Appl. Energy 120, 85–94.
- Guan, S., Agarwal, A., Rode, E., Hill, D., Sridhar, N., 2013. 3-D tin-carbon fiber paper electrodes for electrochemically converting CO₂ to formate/formic acid. Ceram. Trans 241, 231-243.
- Hollingsworth, N., Taylor, S.F.R., Galante, M.T., Jacquemin, J., Longo, C., Holt, K.B., de Leeuw,
 N.H., Hardacre, C., 2015. Reduction of Carbon Dioxide to Formate at Low Overpotential
 Using a Superbase Ionic Liquid. Angew. Chemie Int. Ed. 54, 14164–14168.
- Hori, Y., 2016. CO₂ Reduction Using Electrochemical Approach. Springer, Cham, pp. 191–211.
- Huan, T.N., Simon, P., Rousse, G., Génois, I., Artero, V., Fontecave, M., 2017. Porous dendritic copper: an electrocatalyst for highly selective CO₂ reduction to formate in water/ionic liquid electrolyte. Chem. Sci. 8, 742–747.
- Innocent, B., Liaigre, D., Pasquier, D., Ropital, F., Léger, J.M., Kokoh, K.B., 2009. Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. J. Appl. Electrochem. 39, 227–232.
- Irabien, A., Alvarez-Guerra, M., Albo, J., Dominguez-Ramos, A., 2018. Electrochemical conversion of CO₂ to value-added products. In: Martinez Huitle, C. A., Rodrigo, M.A., Scialdone, O. (eds.). Electrochemical Water and Wastewater Treatment, Elsevier, ISBN: 9780128131602.
- Irtem, E., Andreu, T., Parra, A., Hernández-Alonso, M.D., García-Rodríguez, S., Riesco-García, J.M., Penelas-Pérez, G., Morante, J.R., 2016. Low-energy formate production from CO₂ electroreduction using electrodeposited tin on GDE. J. Mater. Chem. A 4, 13582–13588.
- Jhong, H.R.M., Ma, S., Kenis, P.J., 2013. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities. Curr. Opin. Chem. Eng. 2, 191–199.
- Jitaru, M., Lowy, D.A., Toma, M., Toma, B.C., Oniciu, L., 1997. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. J. Appl. Electrochem. 27, 875–889.
- Jones, J.P., Prakash, G.K.S., Olah, G.A., 2014. Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends. Isr. J. Chem. 54, 1451–1466.
- Kang, P., Zhang, S., Meyer, T.J., Brookhart, M., 2014. Rapid selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate by an iridium pincer catalyst immobilized on carbon nanotube electrodes. Angew. Chemie - Int. Ed. 53, 8709–8713.
- Karl, T.R., Trenberth, K.E., 2003. Modern Global Climate Change. Science 302, 1719–1723.
- King, M.B., Bott, T.R., 1993. Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents. Springer Netherlands.
- Köleli, F., Atilan, T., Palamut, N., Gizir, A.M., Aydin, R., Hamann, C.H., 2003. Electrochemical reduction of CO₂ at Pb- and Sn-electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous K₂CO₃ and KHCO₃ media. J. Appl. Electrochem. 33, 447–450.
- Köleli, F., Balun, D., 2004. Reduction of CO₂ under high pressure and high temperature on Pbgranule electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous medium. Appl. Catal. A Gen. 274, 237–242.
- Kondratenko, E. V., Mul, G., Baltrusaitis, J., Larrazábal, G.O., Pérez-Ramírez, J., 2013. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. Energy Environ. Sci. 6, 3112.
- Kopljar, D., Inan, A., Vindayer, P., Wagner, N., Klemm, E., 2014. Electrochemical reduction of CO₂ to formate at high current density using gas diffusion electrodes. J. Appl. Electrochem. 44, 1107–1116.
- Kopljar, D., Wagner, N., Klemm, E., 2016. Transferring Electrochemical CO₂ Reduction from Semi-Batch into Continuous Operation Mode Using Gas Diffusion Electrodes. Chem. Eng. Technol. 39, 2042–2050.
- Kortlever, R., Balemans, C., Kwon, Y., Koper, M.T.M., 2015. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst. Catal. Today 244, 58–62.
- Kuhl, K.P., Cave, E.R., Abram, D.N., Jaramillo, T.F., 2012. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. Energy Environ. Sci. 5, 7050.
- Kumar, B., Brian, J.P., Atla, V., Kumari, S., Bertram, K.A., White, R.T., Spurgeon, J.M., 2016. New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ reduction. Catal. Today 270, 19–30.
- Lan, Y., Gai, C., Kenis, P.J.A., Lu, J., 2014. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Cu/CuO Core/Shell Catalysts. ChemElectroChem 1, 1577–1582.
- Lee, C.H., Kanan, M.W., 2015. Controlling H⁺ vs CO₂ Reduction Selectivity on Pb Electrodes. ACS Catal. 5, 465–469.
- Li, H., Oloman, C., 2007. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate - Part 2: Scale-up. J. Appl. Electrochem. 37, 1107–1117.
- Li, H., Oloman, C., 2006. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part 1: Process variables. J. Appl. Electrochem. 36, 1105–1115.

- Li, H., Oloman, C., 2005. The Electro-Reduction of Carbon Dioxide in a Continuous Reactor. J. Appl. Electrochem. 35, 955–965.
- Liu, L., Qiu, W., Sanders, E.S., Ma, C., Koros, W.J., 2016. Post-combustion carbon dioxide capture via 6FDA/BPDA-DAM hollow fiber membranes at sub-ambient temperatures. J. Memb. Sci. 510, 447–454.
- Lu, Q., Jiao, F., 2016. Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. Nano Energy 29, 439–456.
- Lu, X., Leung, D.Y.C., Wang, H., Leung, M.K.H., Xuan, J., 2014. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. ChemElectroChem 1, 836–849.
- Lu, X., Leung, D.Y.C., Wang, H., Maroto-Valer, M.M., Xuan, J., 2016. A pH-differential dualelectrolyte microfluidic electrochemical cells for CO₂ utilization. Renew. Energy 95, 277– 285.
- Martín, A.J., Larrazábal, G.O., Pérez-Ramírez, J., 2015. Towards sustainable fuels and chemicals through the electrochemical reduction of CO₂: lessons from water electrolysis. Green Chem. 17, 5114–5130. E
- Masel, R., Liu, Z., Zhao, D., Chen, Q., Lutz, D., Nereng, L., 2016. Chapter 10. CO₂ Conversion to Chemicals with Emphasis on using Renewable Energy/Resources to Drive the Conversion. pp. 215–257.
- Merino-Garcia, I., Alvarez-Guerra, E., Albo, J., Irabien, A., 2016. Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. Chem. Eng. J. 305, 104–120.
- Metz, B., O. Davidson, de Coninck, H.C., Loos, M., (eds.), L.A.M., 2005. IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge and New York.
- Mikkelsen, M., Jørgensen, M., Krebs, F.C., 2010. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. Energy Environ. Sci. 3, 43–81.
- Min, X., Kanan, M.W., 2015. Pd-Catalyzed Electrohydrogenation of Carbon Dioxide to Formate: High Mass Activity at Low Overpotential and Identification of the Deactivation Pathway. J. Am. Chem. Soc. 137, 4701–4708.
- Mishra, A.K., de Leeuw, N.H., 2016. Mechanistic insights into the Cu(I) oxide-catalyzed conversion of CO₂ to fuels and chemicals: A DFT approach. J. CO₂ Util. 15, 96–106.
- Narayanan, S.R., Haines, B., Soler, J., Valdez, T.I., 2011. Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide to Formate in Alkaline Polymer Electrolyte Membrane Cells. J. Electrochem. Soc. 158, A167.

- Natsui, K., Iwakawa, H., Ikemiya, N., Nakata, K., Einaga, Y., 2018. Stable and Highly Efficient Electrochemical Production of Formic Acid from Carbon Dioxide Using Diamond Electrodes. Angew. Chemie Int. Ed. 57, 2639–2643.
- Olah, G.A., Prakash, G.K.S., Goeppert, A., 2011. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. J. Am. Chem. Soc. 133, 12881–12898.
- Oloman, C., Li, H., 2008. Electrochemical processing of carbon dioxide. ChemSusChem 1, 385–391.
- Pérez-fortes, M., Tzimas, E., 2016. Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production, Joint Research Center (JRC) Science for Policy Report, European Union, Luxembourg, 2016.
- Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Minx, J.C., Farahani, E., Kadner, S., Seyboth, K., Adler, A., Baum,
 I., Brunner, S., Savolainen, J., Manager, W., Schlömer, S., 2014. Climate Change 2014
 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Fifth Assessment
 Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Qiao, J., Liu, Y., Hong, F., Zhang, J., 2014. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, Chem. Soc. Rev. 43, 631-675.
- Qiao, J., Liu, Y., Zhang, J., 2016. Electrochemical reduction of carbon dioxide: fundamentals and technologies. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- Quadrelli, E.A., Centi, G., Duplan, J.L., Perathoner, S., 2011. Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential. ChemSusChem 4, 1194–1215.
- Rees, N. V., Compton, R.G., 2011. Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells. J. Solid State Electrochem. 15, 2095–2100.
- Reutemann, W., Kieczka, H., 2011. Formic Acid. Ullmann's Encycl. Ind. Chem. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Riemer, P., 1996. Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the CO₂ capture, storage and future activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme. Energy Convers. Manag. 37, 665–670.
- Rogelj, J., Den Elzen, M., Höhne, N., Fransen, T., Fekete, H., Winkler, H., Schaeffer, R., Sha, F., Riahi, K., Meinshausen, M., 2016. Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C. Nature 534, 631–639.
- Sabatino, S., Galia, A., Saracco, G., Scialdone, O., 2017. Development of an Electrochemical Process for the Simultaneous Treatment of Wastewater and the Conversion of Carbon Dioxide to Higher Value Products. ChemElectroChem 4, 150–159.

- Sánchez-Sánchez, C.M., Montiel, V., Tryk, D.A., Aldaz, A., Fujishima, A., 2001. Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation. Pure Appl. Chem. 73, 1917–1927.
- Scialdone, O., Galia, A., Nero, G. Lo, Proietto, F., Sabatino, S., Schiavo, B., 2016. Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid at a tin cathode in divided and undivided cells: effect of carbon dioxide pressure and other operating parameters. Electrochim. Acta 199, 332–341.
- Taheri, A., Berben, L.A., 2016. Making C-H bonds with CO₂: production of formate by molecular electrocatalysts. Chem. Commun. 52, 1768–1777.
- Terwel, B.W., Daamen, D.D.L., 2012. Initial public reactions to carbon capture and storage (CCS): differentiating general and local views. Clim. Policy 12, 288–300.
- Terwel, B.W., ter Mors, E., Daamen, D.D.L., 2012. It's not only about safety: Beliefs and attitudes of 811 local residents regarding a CCS project in Barendrecht. Int. J. Greenh. Gas Control 9, 41–51.
- Upham, P., Roberts, T., 2011. Public perceptions of CCS: Emergent themes in pan-European focus groups and implications for communications. Int. J. Greenh. Gas Control 5, 1359–1367.
- Uribe, J.A.R., Perez, J.I.N., Kauil, H.C., Rubio, G.R., Alcocer, C.G., 2011. Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO₂. J. Supercrit. Fluids 56, 174–178.
- Verma, S., Kim, B., Jhong, H.R.M., Ma, S., Kenis, P.J.A., 2016. A gross-margin model for defining technoeconomic benchmarks in the electroreduction of CO₂. ChemSusChem 9, 1972–1979.
- Wang, Q., Dong, H., Yu, H., 2014. Fabrication of a novel tin gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid. RSC Adv. 4, 59970–59976.
- Watkins, J.D., Bocarsly, A.B., 2014. Direct reduction of carbon dioxide to formate in high-gascapacity ionic liquids at post-transition-metal electrodes. ChemSusChem 7, 284–290.
- Whipple, D.T., Finke, E.C., Kenis, P.J.A., 2010. Microfluidic Reactor for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: The Effect of pH. Electrochem. Solid-State Lett. 13, B109.
- Whipple, D.T., Kenis, P.J.A., 2010. Prospects of CO₂ Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction. J. Phys. Chem. Lett. 1, 3451–3458.
- Wu, J., Risalvato, F.G., Ke, F.S., Pellechia, P.J., Zhou, X.D., 2012. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide I. Effects of the Electrolyte on the Selectivity and Activity with Sn Electrode.
 J. Electrochem. Soc. 159, F353–F359.
- Wu, J., Risalvato, F.G., Ma, S., Zhou, X.D., 2014a. Electrochemical reduction of carbon dioxide III. The role of oxide layer thickness on the performance of Sn electrode in a full electrochemical cell. J. Mater. Chem. A 2, 1647–1651.

- Wu, J., Risalvato, F.G., Sharma, P.P., Pellechia, P.J., Ke, F.S., Zhou, X.D., 2013. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: II. Design, Assembly, and Performance of Low Temperature Full Electrochemical Cells. J. Electrochem. Soc. 160, F953–F957.
- Wu, J., Sharma, P.P., Harris, B.H., Zhou, X.D., 2014b. Electrochemical reduction of carbon dioxide: IV dependence of the Faradaic efficiency and current density on the microstructure and thickness of tin electrode. J. Power Sources 258, 189–194.
- Wu, J., Sun, S.G., Zhou, X.D., 2016. Origin of the performance degradation and implementation of stable tin electrodes for the conversion of CO₂ to fuels. Nano Energy 27, 225–229.
- Yadav, V.S.K., Purkait, M.K., 2015. Electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH on a synthesized Sn electrocatalyst using a Co₃O₄ anode. RSC Adv. 5, 68551–68557.
- Yang, H., Kaczur, J.J., Sajjad, S.D., Masel, R.I., 2017. Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing SustainionTM membranes. J. CO₂ Util. 20, 208–217.
- Zhang, W., Hu, Y., Ma, L., Zhu, G., Wang, Y., Xue, X., Chen, R., Yang, S., Jin, Z., 2018. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. Adv. Sci. 5, 1700275.
- Zhao, C., Wang, J., 2016. Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts. Chem. Eng. J. 293, 161–170.
- Zhu, D.D., Jin, L.L., Qiao, S.Z., 2016. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. Adv. Mater. 28, 3423–3452.
- Zhu, Q., Ma, J., Kang, X., Sun, X., Liu, H., Hu, J., Liu, Z., Han, B., 2016. Efficient Reduction of CO₂ into Formic Acid on a Lead or Tin Electrode using an Ionic Liquid Catholyte Mixture. Angew. Chemie 128, 9158–9162.



CAPÍTULO 2. DESARROLLO

2.1. Materiales y métodos

2.1.1. Sistema experimental

Se diseñó un sistema para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato en continuo. Este sistema instalado en el laboratorio 538 del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria se muestra en las imágenes de la Figura 2.1 y consta de los siguientes elementos:

- a) Bombas peristálticas WATSON MARLOW 320 (Watson Marlow) para impulsar los distintos electrolitos.
- b) Tanques de vidrio para el suministro de electrolitos y recogida de productos.
- c) Suministro de CO₂ (Praxair pureza 99,99%) con su correspondiente rotámetro para poder medir el caudal de CO₂ suministrado.
- d) Potenciostato PGSTAT302N AUTOLAB (Metroohm Autolab, B.V): utilizado para aplicar la corriente eléctrica necesaria en el proceso de electrorreducción.
- e) Reactor celda electroquímica tipo filtro prensa (MicroFlowCell ®) suministrada por ElectroCell: esta celda está formada por placas y marcos, lo que ofrece versatilidad para colocar distintas configuraciones de electrodos, así como distintos tipos de alimentación de reactivos. En este caso se utiliza una celda dividida en 2 compartimentos, uno anódico y otro catódico, separados por una membrana de Nafion 117. Los marcos de esta celda están fabricados en politetrafluoroetileno (PTFE) y las juntas en caucho de etileno propileno dieno (EPDM) para asegurar la resistencia química ante los electrolitos usados. En esta tesis se usaron como electrolitos una disolución 0,45 M de KHCO₃ y 0,5 M de KCl como catolito, y una disolución 0,5M de KOH como anolito. En todos los estudios se usó un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia próximo a la superficie del cátodo. Como ánodo se utilizó un Dimensionally Stable Anode DSA/O₂ (Ir-MMO (Mixed Metal Oxide) sobre platino, Electrocell A/S). Se modificaron los marcos de esta celda y las entradas y salidas para poder utilizar los distintos tipos de electrodos de esta tesis. Los electrodos utilizados como cátodos y ánodos en esta celda y la membrana de Nafion tienen un área geométrica de 10 cm².

En todos los experimentos recogidos en esta tesis, el modo de operación del sistema descrito ha sido en continuo, con un solo paso de los electrolitos por la celda electroquímica. Como ya se explicó en el planteamiento, se eligió este modo de operación por ser el más deseable para la futura implementación práctica a mayor escala de este tipo de aproximación para la producción de formiato mediante electrorreducción de CO₂.



Figura 2.1. Esquema de la instalación experimental.

2.1.2. Características y fabricación de electrodos

Diferentes configuraciones de electrodos, todos ellos utilizando Sn como material electrocatalítico, se han utilizado en esta tesis doctoral. Las principales características y el método de fabricación de cada uno se resumen brevemente a continuación.

2.1.2.1. Electrodos de placa plana

Este electrodo consiste simplemente en una placa plana de estaño con un área geométrica de 10 cm² (99,9% Sn, Amat Metalplast SA).

2.1.2.2. Electrodos particulados

En esta tesis se fabricaron 2 tipos de electrodos particulados de Sn, con distinto tamaño de partícula.

a) Electrodos con tamaño de partícula de 150 µm

Estos electrodos se fabricaron depositando una tinta catalítica sobre papel de carbono Toray TGP-H-60 mediante un proceso adaptado de la bibliografía (Prakash et al., 2013). La tinta catalítica se preparó dispersando polvo de Sn de un tamaño de partícula de 150 μ m (100 mesh, 99,5%, Alfa Aesar) en una disolución de Nafion (copolímero PTFE 5% w/w, Alfa Aesar) y agua desionizada en una relación Nafion/agua 1:1. Se utilizó agitación mediante ultrasonidos durante 30 minutos para homogenizar la tinta. Tras depositar la tinta catalítica los electrodos se dejaron secar en condiciones ambiente durante 24h. El área de electrodo fue de 10 cm². Utilizando este método se fabricaron distintos electrodos con cargas de estaño de 0,7 , 1,1 y 1,5 mg de Sn por cm² de área de electrodo.

b) Electrodos con tamaño de partícula 150 nm

Estos electrodos se fabricaron mediante esprayado con aerógrafo de una tinta catalítica sobre papel de carbono (Toray TGP-H-60). Esta tinta se preparó dispersando polvo de Sn de 150 nm (99,5%, Alfa Aesar) en una disolución de Nafion (copolímero PTFE 5% w/w, Alfa Aesar) en

una relación de masa Sn/Nafion 70:30. La disolución de Nafion y Sn se diluyó hasta el 3% en isopropanol (99,7%, Sigma Aldrich). Se homogenizó la mezcla mediante agitación ultrasónica durante al menos 30 minutos. Se prepararon electrodos con cargas de 0,1, 0,5, 0,7, 1,5, 5 y 10 mg de Sn por cm² de electrodo mediante acumulación de capas. Se verificó la evaporación completa del disolvente y la cantidad de Sn depositado mediante pesada. El área geométrica de estos electrodos fue de 10 cm². En la Figura 2.2 se representa un esquema de estos electrodos.



Figura 2.2. Esquema de electrodos particulados.

2.1.2.3. Electrodos de difusión de gas ("Gas Diffusion Electrodes" GDEs)

a) Síntesis de Nanopartículas

En este tipo de electrodo se utilizaron nanopartículas de Sn no comerciales. Las partículas se sintetizaron a temperatura ambiente siguiendo un proceso de reducción química adaptado de un trabajo de Chee and Lee (2012). Se modificaron las concentraciones de reactivos y su orden de adición para facilitar la síntesis de las nanopartículas de Sn y la adición de un sustrato de carbono. En el procedimiento usado en esta tesis se disolvieron 0,5 g de SnCl₂·2 H₂O (Sigma–Aldrich Co.) y 0,15 g de polivinilpirrolidona (PVP) (peso molecular 55.000, Aldrich Chemical Co.) en 100 mL etilenglicol (Sigma–Aldrich Co.). A continuación, se añadió como agente reductor 0,5 g de borohidruro de sodio (NaBH₄) (99,99%, Sigma–Aldrich Co.) bajo agitación magnética constante. Se mantiene agitando durante 30 minutos. Después de añadir el agente reductor se produce un cambio de color de la disolución, de amarillo pálido a negro, indicando que se ha producido la reducción química de forma efectiva. Después de la agitación, se añaden 100 mL de acetona para desestabilizar la suspensión coloidal y hacer que las partículas de Sn precipiten en el fondo. Estas partículas se lavaron con acetona otras 3 veces, se filtraron y se dejaron secar durante una noche a una temperatura entre 70 y 80°C.

La posterior caracterización mostró que el tamaño aproximado de las partículas sintetizadas era de aproximadamente 15 nm. Para preparar partículas de Sn soportadas sobre carbono se sigue la misma metodología. El polvo de carbono (0,614 g de Vulcan XC72R, Cabot Corp) se añade a la disolución antes del agente reductor. Para dispersión homogénea del polvo es necesario alternar la agitación magnética y de ultrasonidos durante una hora. Después de la reducción el proceso de lavado, filtración y secado es el mismo que en las partículas de Sn no soportadas sobre carbono. Se prepararon así partículas de Sn soportado sobre carbono con una relación en masa Sn/C 30:70, con un tamaño aproximado de 70 nm.

b) Fabricación de electrodos GDE

Las nanopartículas de Sn sintetizadas se utilizaron para fabricar los electrodos GDE, mediante el esprayado con aerógrafo de una capa microporosa (MPL), y posteriormente de una capa catalítica (CL) sobre un soporte carbonoso poroso de papel de carbono (Toray Paper, TGPH-90). La capa microporosa consta de una mezcla de partículas de carbono Vulcan XC72R y PTFE en una relación en masa 60/40. Tras el esprayado con aerógrafo, esta capa se sinterizó a 623K durante 30 min. A continuación, se esprayó una capa de tinta catalítica sobre la capa microporosa. La tinta se preparó dispersando las nanopartículas de Sn en una solución de Nafion (copolímero PTFE 5% w/w, Alfa Aesar) en una relación de masa Sn/Nafion 70:30 y diluyendo la mezcla en isopropanol (99,7%, Sigma Aldrich) hasta el 3%. Se utilizó agitación ultrasónica para homogeneizar la mezcla durante al menos 30 minutos. Utilizando este procedimiento se fabricaron electrodos GDEs con un área geométrico de 10 cm² y una carga de estaño de 0,75 mg cm⁻². En la Figura 2.3 se representa un esquema de estos electrodos.



Figura 2.3. Esquema de electrodos GDE.

2.1.3. Caracterización de electrodos

En esta sección se describen las distintas técnicas utilizadas con las que han sido caracterizados los electrodos utilizados en esta tesis.

2.1.3.1. Voltamperometría cíclica

La técnica de voltamperometría cíclica, o comúnmente voltametría cíclica, se aplicó para caracterizar electroquímicamente los electrodos fabricados y las partículas sintetizadas. Esta técnica, de forma muy resumida, se basa en analizar la variación de la corriente al aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en sentido directo como en sentido inverso (Bard and Faulkner, 2001).

Se utilizó una celda de 3 electrodos estándar, con una barra de grafito como ánodo y un electrodo de AgCl/Ag como electrodo de referencia. El potencial fue controlado mediante un potenciostato galvanostato PGSTAT302N AUTOLAB (Metrohm Autolab, B.V.) El electrolito fue una disolución 0,45 M de KHCO₃ y 0,5 M de KCl saturada con CO₂ o con Ar. En el caso de la caracterización de partículas, se depositó una alícuota de 20 µL sobre un colector de carbono vítreo (3 mm de diámetro, modelo EM-EDI-CVJ, 0.071 cm² de área geométrica, Radiometer) y se secó bajo una atmosfera de Ar. Estos electrodos de carbono vítreo fueron pulidos con alúmina y lavados con agua ultra pura y agitación ultrasónica antes de cada experimento para garantizar la eliminación de partículas de experimentos anteriores.

2.1.3.2. Cronoamperometría

Se llevaron a cabo cronoamperometrías durante 1 hora en una disolución 0,45 M de KHCO₃ y 0,5 M de KCl saturada de CO₂. Esta técnica consiste en aplicar un potencial constante a un electrodo durante un determinado tiempo y obtener la concentración del producto deseado para obtener la eficiencia faradaica y la velocidad de producción. Las cronoamperometrías se llevaron a cabo con el mismo sistema experimental que las voltametrías cíclicas, descrito en el apartado anterior. La cantidad total de formiato generada se cuantificó mediante cromatografía iónica, de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección "2.1.4. Medida y evaluación de resultados".

2.1.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las nanopartículas de Sn sintetizadas se caracterizaron mediante un Microscopio Electrónico de Transmision JEOL JEM-1400 Plus trabajando a 120 kV. Las muestras se prepararon dispersando una muestra de partículas en isopropilalcohol (IPA) (99,7%, Sigma–Aldrich) y depositando una gota en una rejilla de Formvar recubierta de cobre. Se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente. Por cada muestra se utilizan aproximadamente 200 partículas para estimar el diámetro medio y la distribución de tamaño de las nanopartículas.

2.1.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los electrodos GDEs se caracterizaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM, microscopio HITACHI S-3000N) trabajando a 20kV. Se tomaron imágenes de su superficie y su sección transversal para analizar el grosor y morfología de las distintas capas del electrodo.

2.1.3.5. Adsorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo a 77K utilizando un analizador Bel Japan BELSORP-max. Antes de estas medidas las muestras fueron desgasificadas en condiciones de vacío a 150°C durante al menos 2 horas. Las superficies se calcularon utilizando la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET).

2.1.4. Medida y evaluación de resultados

Todas las muestras líquidas recogidas en los experimentos de esta tesis se analizaron por duplicado mediante cromatografía iónica, en un cromatógrafo Dionex ICS 1100 equipado con una columna AS9-HC. Como eluyente se usó una disolución de Na₂CO₃ 4,5 mmol L⁻¹ con un caudal de 1 mL min⁻¹ a una presión aproximada de 13,79 MPa. Los experimentos llevados a cabo en continuo con la celda filtro prensa se realizaron a temperatura y presión ambiente y tuvieron una duración de 90 minutos. Se tomaron muestras a tiempo 0, 15, 30, 60 y 90 minutos por duplicado. Para cada punto experimental obtenido y reportado en esta tesis se realizaron al menos 2 experimentos.

Mediante esta técnica se obtuvo la concentración de formiato en las muestras. Además, el funcionamiento del proceso se evaluó centrándose en dos aspectos: la velocidad de producción de formiato y la eficiencia faradaica en la producción de formiato.

La eficiencia faradaica (FE) para un producto dado es una figura de mérito muy ampliamente utilizada para evaluar el rendimiento de un proceso electroquímico. La FE, expresada habitualmente en %, representa qué porcentaje de la carga total suministrada se ha usado en formar el producto deseado (Sánchez-Sánchez et al., 2003). La FE, que también puede definirse como el rendimiento del proceso basado en la carga eléctrica pasada durante la electrolisis, puede calcularse con la expresión que se muestra en la ecuación 2.1.

$$FE = \frac{\frac{m_p}{M_p} n^e F}{Q}$$
 Ec. 2.1

Donde m_p es la masa de producto obtenido, M_p el peso molecular del producto, F la constante de Faraday expresada en culombios mol⁻¹, n^e es la relación entre el número de moles de electrones utilizados y el número de moles de producto formados, y Q la carga total aplicada.

Por otro lado, se calculó también la velocidad de producción de formiato 'r' expresada en moles de formiato obtenidos por unidad de tiempo y unidad de área geométrica de electrodo. Despejando los moles en la ecuación de eficiencia faradaica y operando se puede expresar la velocidad de producción en función de la eficiencia faradaica en la ecuación 2.2.

$$r = \frac{FE j}{n^{e}F}$$
 Ec 2.2

Donde j es la densidad de corriente expresada en mA cm⁻².

Finalmente, para el análisis estadístico de los diseños factoriales se utilizaron los programas Minitab 15 (Minitab Inc.) and MATLAB 7.10 (MathWorks, Inc.).

2.2. Resultados

En esta sección se resumen y discuten brevemente los resultados obtenidos en el estudio del proceso de electrorreducción de CO₂ a formiato en continuo utilizando electrodos de Sn con diferente configuración, que han ido permitiendo mejorar progresivamente el proceso:

- 1) Electrodos de placa plana de Sn.
- 2) Electrodos particulados de Sn.
- 3) Electrodos GDEs.

2.2.1. Electrodos de placa plana de Sn: Análisis de la influencia de las variables de operación

Esta tesis comienza con el estudio del proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato en continuo utilizando como cátodo un electrodo de placa plana de Sn. En estos primeros experimentos se analizó la influencia de las variables de operación en el proceso. La celda de placas y marcos se utilizó con la configuración correspondiente para utilizar electrodos de placa plana. En este caso, la alimentación utilizada fue una disolución acuosa de 0,45 M KHCO₃ + 0,5 M KCl que se mantiene saturada de CO₂ usando un burbujeo de CO₂ constante durante todo el experimento. El resto de los componentes del sistema experimental (como, por ejemplo, electrodo de referencia, ánodo, electrolitos y membrana) han sido descritos previamente en el apartado de sistema experimental. En la Figura 2.4 podemos observar un esquema de la configuración de la celda y del sistema experimental.



Figura 2.4. Esquema de la celda electroquímica y del sistema experimental usado con electrodos de placa plana de Sn.

En este estudio se planteó un diseño factorial 2² para analizar la influencia de las variables densidad de corriente "j", expresada como los mA de corriente por cm² de superficie geométrica de electrodo, y relación de caudal de electrolito / área de electrodo "Q/A", expresado en mL por minuto y cm² de área geométrica de electrodo que se introducen a la celda. Posteriormente se añadió a este diseño factorial 2² un punto central para analizar la curvatura y finalmente los puntos necesarios para completar un diseño factorial 3², es decir, un diseño de experimentos de 2 variables y con 3 niveles cada variable. Como valores de j se eligieron 2,5, 12,25 y 22 mA cm⁻² y como valores de Q/A 0,57, 1,44 y 2,3 mL min⁻¹ cm⁻². Estos valores se escogieron partiendo de estudios previos realizados en el grupo de investigación DePRO de la UC utilizando el mismo sistema experimental con electrodos de placa plana de Pb (Alvarez-Guerra et al., 2012) con el fin de facilitar la posterior comparación entre electrodos de Pb y Sn.

En la Tabla 2.1 se puede observar un resumen de los resultados experimentales obtenidos utilizando electrodos de placa plana de Sn en los distintos puntos experimentales. Es importante destacar que durante el transcurso de los experimentos no se observó ningún cambio relevante en la concentración de formiato en las distintas muestras tomadas y que, para cada uno de los puntos estudiados, las desviaciones de esos experimentos estaban por debajo del 10% de la concentración de formiato media obtenida.

Concentración de formiato (mg L ⁻¹)	Densidad de corriente (j) X1 ^a	Caudal/Área (Q/A) X2 ^b	Velocidad (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Eficiencia Faradaica (%)	Velocidad Normalizada [-1, +1]	Eficiencia Faradaica Normalizada [-1, +1]	Potencial de cátodo vs. Ag/AgCl (V)	Potencial de celda absoluto (V)
			r	η	\bar{r}	$ar\eta$	V_{cat}	V _{cell}
52,07	+	+	0,450	39,45	0,88	-0,37	-1,88	3,18
40,29	-	-	0,085	65,65	-0,98	0,76	-1,40	2,08
139,72	+	-	0,295	25,90	0,09	-0,95	-1,89	3,11
9,63	-	+	0,083	64,10	-0,99	0,69	-1,45	2,13
65,06	0	0	0,347	53,55	0,36	0,24	-1,71	2,65
71,78	+	0	0,383	33,55	0,54	-0,62	-1,87	3,11
15,68	-	0	0,084	64,50	-0,99	0,71	-1,41	2,15
50,55	0	+	0,437	67,35	0,82	0,83	-1,80	2,75
102,82	0	-	0,217	33,50	-0,31	-0,63	-1,83	2,72
^a Niveles para densidad de corriente (mA cm ⁻²): 22 (+), 2,5 (-), 12,25 (0). ^b Niveles para la relación caudal/área (mL min ⁻¹ cm ⁻²): 2,3 (+), 0,57 (-), 1,44 (0).								

Tabla 2.1. Resumen de resultados experimentales obtenidos con electrodos de placa plana de Sn.

Para eliminar la influencia de los valores absolutos en los análisis, tanto los valores de j y Q/A como los de r y eficiencia faradaica se normalizaron en el rango [-1 y 1]. A partir de estos valores se obtuvo la influencia de la densidad de corriente y de la relación Q/A. Los resultados del análisis estadístico de los experimentos 2² sin punto central se recogen en la Tabla 2.2.

Respuesta	Densida	ad de corrier	nte, X ₁	Cauda	Caudal/Área ratio, X ₂			Modelo de regresión: respuesta = $\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$					
	Efecto principal	Error estándar	Р*	Efecto principal	Error estándar	P*	Coeficientes (con 95% intervalo de confianza)		alo de	R ²			
							βο	β1	β2				
\bar{r}	1,472	0,094	0,001	0,389	0,094	0,095	-0,249 ± 0,243	0,736 ± 0,243	0.195 ± 0,243	0,9284			
η	-1,379	0,078	0,000	0,257	0,078	0,162	$0,030 \pm 0,201$	-0,690 ± 0,201	0,128 ± 0,201	0,9415			
* Significativ	o (a=0,05) s	i P <0,05											

Tabla 2.2. Análisis estadístico sin punto central de los resultados experimentales obtenidos con electrodos de placa plana de Sn.

Se puede observar en la Tabla 2.2 cómo la densidad de corriente presenta fuertes efectos principales significativos, tanto en la velocidad de producción de formiato, como en la eficiencia faradaica. Estos efectos son casi similares en magnitud, pero de signo contrario. Por otro lado, la influencia de la relación Q/A es positiva tanto para la eficiencia faradaica como para la velocidad de producción de formiato. Sin embargo, estos efectos positivos presentan menor influencia que los obtenidos para la densidad de corriente. Los efectos de la densidad de corriente sobre la velocidad de producción y la eficiencia faradaica son de 1,472 y -1,379, respectivamente, y para la influencia de la relación Q/A tan solo de 0,389 para la velocidad de producción y de 0,257 para la eficiencia faradaica.

Otra forma de expresar los resultados de un diseño factorial es mediante un modelo de regresión lineal (Montgomery, 1997). Los valores de los parámetros β que multiplican a las variables X₁ y X₂ (que representan los factores densidad de corriente y relación Q/A, respectivamente) se incluyen en la Tabla 2.2. En los valores del coeficiente β_1 (asociados a la influencia de la densidad de corriente), destaca el símbolo negativo en la eficiencia faradaica y el positivo en la velocidad de producción. También puede apreciarse que los valores de β_1 son mayores que los valores de β_2 (asociados a la influencia de la reacción Q/A). Esto remarca la fuerte influencia que tiene la densidad de corriente frente a la relación Q/A.

Tabla 2.3. Análisis estadístico con punto central de los resultados experimentales obtenidos con electrodos de placa plana de Sn.

Respuesta	Densi	dad de corriente,	X ₁	Cauc	dal/Área ratio, X ₂	Curvatura	Curvatura		
	Efecto principal	Error estándar	P*	Efecto principal	Error estándar	P*	Punto central	P*	
r	1,472	0,031	0,000	0,389	0,031	0,002	0,606	0,000	
$ar\eta$	-1,379	0,031	0,000	0,257	0,031	0,009	0,205	0,031	

* Significativo (a=0,05) si P <0.05

En la Tabla 2.3 se presentan los resultados del análisis factorial 2² con punto central (0,0) para comprobar la curvatura. La curvatura mide la diferencia entre los valores medios de la respuesta del punto central y el valor medio de los puntos factoriales. Se observa un valor elevado

de curvatura para ambas variables, lo que indica la existencia de un comportamiento no lineal. Este comportamiento no lineal se acentúa en la velocidad de producción de formiato, obteniendo un valor de curvatura de 0,606 frente a 0,205 para la eficiencia faradaica.

Respuesta		Coefici	ientes ± 95% con	fianza en cada te	ermino						
	β₀	Χ ₁ (β ₁)	Χ ₂ (β ₂)	X ₁ X ₂ (β ₁₂)	X ₁ X ₁ (β ₁₁)	Χ ₂ Χ ₂ (β ₂₂)					
r	0,324 ± 0,220	0,746 ± 0,120	0,316 ± 0,120	$0,200 \pm 0,147$	$-0,529 \pm 0,208$	$-0,052 \pm 0,208$					
$\bar{\eta}$	$0,182 \pm 0,341$	$-0,68 \pm 0,187$	0,327 ± 0,187	0,161 ± 0,229	$-0,112 \pm 0,324$	$-0,053 \pm 0,324$					
	Modelo de regresión final que solo incluye coeficientes de términos significativos con un 95% de confianza $\bar{r} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2$										
	βo	β1	β2	β12	β11	R ²					
\bar{r}	0,289 ± 0,164	0,746 ± 0,116	0,316 ± 0,116	$0,200 \pm 0,141$	-0,529 ± 0,201	0,9539					
		$\bar{\eta} = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$									
		β1	β2			R ²					
$\bar{\eta}$		-0,681 ± 0,183	0,327 ± 0,183			0,8256					

Tabla 2.4. Resultados del análisis factorial con 3 niveles con electrodos de placa plana de Sn.

Finalmente, en la Tabla 2.4 se recogen los modelos de regresión para el diseño factorial considerando los 3 niveles tanto de j como de Q/A. Estos modelos de regresión se fueron ajustando sucesivamente, de manera que aquellos términos cuyos parámetros β no eran estadísticamente significativos con un intervalo de confianza del 95% se eliminaron en la siguiente ecuación de modelado. Este proceso se repitió hasta obtener modelos que solo contenían parámetros con un intervalo de confianza del 95% que no incluían el valor de cero. Atendiendo al modelo obtenido para la eficiencia faradaica, la importante influencia negativa de la densidad de corriente está representada por el alto valor negativo del parámetro β_1 . Hay que destacar también que el modelo de regresión no incluye otros términos estadísticamente significativos a parte de los términos correspondientes a interacciones lineales de j y Q/A, por lo que R² obtiene un valor bajo (0,8256). Esto sugiere que un mejor ajuste de estos resultados requeriría la inclusión de expresiones matemáticas más complejas. Por otro lado, el R² obtenido para el modelo de la velocidad de producción de formiato es de 0,954, lo que indica que el modelo de regresión se ajusta bien a los datos. Se puede apreciar la elevada influencia positiva de j en el término β_1 , que corresponde a un efecto lineal. Si tenemos en cuenta la curva detectada, ésta se puede modelar con el coeficiente negativo y alto β_{11} , que representa los efectos cuadráticos en la velocidad de producción asociados con la densidad de corriente.

Tras el análisis factorial se llevaron a cabo una serie de experimentos a distintos j y Q/A para completar un estudio más detallado del comportamiento del electrodo. De esta forma se llevaron a cabo experimentos adicionales a los valores intermedios de los rangos de Q/A y j considerados en el análisis factorial. Por un lado, se realizaron experimentos con densidades de corriente 4,5, 6,5, 8,5, 10,5 y 14 mA cm⁻² a una relación de Q/A de 1,44 mL min⁻¹ cm⁻² y por otro lado, se llevaron a cabo también experimentos a una j de 12,5 mA cm⁻² y con relaciones Q/A de 0,76,



1,00, 1,90 y 2,10 mL min⁻¹ cm⁻². Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 2.5.



Figura 2.5. Resultados de los experimentos adicionales con electrodos de placa plana de Sn. A) velocidad de producción vs. densidad de corriente, B) eficiencia faradaica vs. densidad de corriente, C) velocidad de producción vs. relación caudal área, D) eficiencia faradaica vs. relación caudal área.

Con respecto a la influencia de la densidad de corriente, se puede apreciar que al incrementar la j desde 2,5 hasta 12,25 mA cm⁻² se incrementa la velocidad de producción de formiato entre 1,5 y 4 veces, dependiendo del valor de Q/A (1,5 veces para un Q/A de 0,57 mL min⁻¹ cm⁻², 3 veces aproximadamente para un valor de 1,44 mL min⁻¹ cm⁻² y por encima de 4 veces para un Q/A de 2,3 mL min⁻¹ cm⁻²). Sin embargo, un incremento de j por encima de 12,25 mA cm⁻² no produce un incremento significativo en las velocidades de producción de formiato. Por el contrario, se observa un descenso de la eficiencia faradaica para niveles de densidad de corriente medios y elevados, cayendo desde un rango entre 50-70% para valores de j = 12,25 mA cm⁻² a un rango entre 25-40% para una j de 22 mA cm⁻².

Atendiendo a la influencia de j una relación Q/A de 1,44 mL min⁻¹ cm⁻², se puede observar claramente que la velocidad de producción se incrementa aproximadamente de manera proporcional desde 2,5 a 8,5 mA cm⁻². Sin embargo, trabajar a corrientes superiores no provoca este aumento proporcional, por encima de 8,5 mA cm⁻² la velocidad de producción de formiato se sitúa en el estrecho rango entre 0,347 y 0,383 mmol m⁻² s⁻¹.



 \Box j = 2,5 (mA cm⁻²) Q/A = 0,57 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb \Box j = 2,5 (mA cm⁻²) Q/A = 0,57 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn + j = 2,5 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn + j = 2,5 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb O j = 2,5 (mA cm⁻²) Q/A = 2,33 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb **O** j = 2,5 (mA cm⁻²) Q/A = 2,33 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn • j = 8,5 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb • j = 8,5 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn **x** j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 0,57 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb × j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 2,33 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 1 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb ♦ j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 1 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn - j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb - j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn - j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 2,33 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb - j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 2,33 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn • j = 14 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb • j = 14 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn ■ j = 22 (mA cm⁻²) Q/A = 0,57 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb • $j = 22 (mA cm^{-2}) Q/A = 0.57 (mL min^{-1} cm^{-2}) Sn$ ◆ j = 22 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb j = 22 (mA cm⁻²) Q/A = 1,44 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn ▲ j = 22 (mA cm⁻²) Q/A = 2,3 (mL min⁻¹ cm⁻²) Pb ▲ j = 22 (mA cm⁻²) Q/A = 2,33 (mL min⁻¹ cm⁻²) Sn

Figura 2.6. Resultados obtenidos con los electrodos de placa plana de Sn y Pb.

Respecto a la influencia de la relación Q/A, a bajos valores de j no se observa ninguna influencia, siendo muy similares los valores de velocidad y eficiencia faradaica (i.e. aproximadamente una velocidad de producción de 0,083 mmol $m^{-2} s^{-1} y$ un 65% de eficiencia faradaica, a j = 2,5 mA cm⁻²). La influencia de la relación Q/A se aprecia más a valores elevados de j, donde un incremento de Q/A produce un aumento de la eficiencia faradaica y la velocidad de producción, mejorando el comportamiento del proceso. Esta tendencia se puede observar en los experimentos realizados a una j constante de 12,25 mA cm⁻² y a diferentes relaciones de Q/A. El incremento de eficiencia faradaica se aprecia claramente al pasar de 0,57 a 0,76 mL min⁻¹ cm⁻². A pesar de que el incremento no es constante, en general se obtienen mayores eficiencias y velocidades de producción cuando se incrementa la relación Q/A. Para comprobar si esta tendencia se mantiene a mayores relaciones de Q/A se llevaron a cabo experimentos a ratios Q/A de 3, 3,5 y 4 mL min⁻¹ cm⁻². Como puede apreciarse en la Figura 2.5 C) y D) incrementando la relación Q/A no se obtuvieron mejores resultados. Utilizando una relación Q/A alta puede provocar efectos de arrastre que explicarían el descenso en la velocidad de producción de formiato y la eficiencia faradaica en el sistema electroquímico estudiado.

Los resultados obtenidos con el electrodo de placa plana de Sn también se compararon con experimentos previos realizados en similares condiciones, pero utilizando un electrodo de placa plana de Pb (Alvarez-Guerra et al., 2012). En la Figura 2.6 se puede ver un resumen de la comparación entre electrodos de placa plana de Sn y electrodos de placa plana de Pb. Estos resultados indican que el Sn es un material con mejor comportamiento en el proceso, reforzando el interés en el Sn como material catalítico para la electrorreducción de CO₂ a formiato. Sin embargo, se observó que, aunque obteniendo eficiencias faradaicas alrededor del 70%, la concentración de formiato y la velocidad de producción eran muy bajas. Por ello, para aumentar la velocidad de producción y la concentración de formiato se propuso el empleo del Sn en forma de partículas, utilizando electrodos particulados, cuyos resultados se discuten en el siguiente subapartado.

2.2.2. Electrodos particulados de Sn

Se llevaron a cabo 2 tipos de estudios con electrodos particulados de Sn. En primer lugar, se analizó la influencia de las variables de operación en la electrorreducción de CO₂ hacia formiato; y posteriormente se analizó la influencia del tamaño de partícula en el comportamiento del electrodo.

2.2.2.1. Electrodos particulados de Sn: análisis de la influencia de variables

El sistema experimental utilizado para los estudios utilizando electrodos particulados fue similar al que se usó con electrodos de placa plana, descrito anteriormente en el apartado "2.1. *Materiales y métodos"*. La única modificación reseñable fue la adaptación de la celda electroquímica añadiendo una entrada de CO₂ gaseoso para hacer que fluyese a través del

NAFTON 117 CATOLITO ANOI TTO + HCOO +CO2 CO₂ CATOLITO ANOLITO CÁTODO ELECTRODO DE ÁNODO REFERENCIA ANOLITO CATOLITO BOMBA CELDA вомва PERISTÁLTICA FILTRO PRENSA PERISTÁLTICA ELECTRODO DE REFERENCIA POTENCIOSTATO

electrodo. En la Figura 2.7 se puede ver las modificaciones del flujo de CO₂ en la celda y en el sistema experimental.

Figura 2.7. Esquema de la celda y de la instalación experimental con electrodos particulados con partículas de Sn de 150 µm.

Los electrodos para este estudio se fabricaron depositando partículas comerciales de Sn con un tamaño de 150 μ m sobre papel de carbono mediante la técnica descrita en el apartado "2.1.2.2. Electrodos particulados". En estos electrodos se alimenta el CO₂ a la celda a través del papel de carbono con un flujo de 200 mL min⁻¹, lo que permite un mayor aporte de CO₂ a la reacción. Además, el uso de Sn en forma de partículas reduce la cantidad de Sn necesaria al orden de pocos mg por cm² de electrodo, lo que constituye una importante diminución del Sn necesario por electrodo respecto a los electrodos de placa plana.

Siguiendo la misma aproximación descrita en el estudio previo (Alvarez-Guerra et al., 2014), se analizó la influencia de variables de operación como la densidad de corriente j, la relación caudal de electrolito/área de electrodo Q/A y, además, la carga de Sn depositada sobre el electrodo (medida en mg de Sn por cm² de electrodo).

De esta forma, en este estudio se llevó a cabo un diseño factorial de experimentos 2³ con punto central para comprobar la influencia de las variables sobre el proceso de electrorreducción. Se eligieron 2 niveles por variable: 12 y 32 mA cm⁻² para la variable densidad de corriente 'j', 0,57 y 2,3 mL min⁻¹ cm⁻² para la relación caudal de electrolito/área de electrodo Q/A y 0,7 y 1,5 mg Sn cm⁻² para la variable carga de Sn. Para el punto central del estudio se eligieron los valores medios de los intervalos de cada variable (22 mA cm⁻², 1,44 mL min⁻¹ cm⁻² y 1,1 mg Sn cm⁻²) respectivamente.

Tabla 2.5	. Resumen c	le los resultados	experimentales	obtenidos con	electrodos	particulados	con
partículas	de Sn de 1	50 µm.					

Concentración de formiato (mg L ⁻¹)	Carga de Snª	Caudal∕ Área (Q/A)⁵	Densidad de corriente, (j) ^c	Velocidad (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Eficiencia Faradaica (%)	Velocidad Normalizada [-1, +1]	Eficiencia Faradaica Normalizada [-1, +1]	Potencial de cátodo vs. Ag/AgCl (V)	Potencial de celda absoluto (V)
				r	η	\bar{r}	$ar\eta$	V _{cat}	V_{cell}
53,87	-	-	-	0,114	18,30	-0,99	-0,83	-1,72	2,77
140,57	+	-	-	0,297	47,70	-0,57	0,37	-1,74	2,87
27,97	-	+	-	0,238	38,30	-0,71	-0,01	-1,73	2,61
40,77	+	+	-	0,347	55,83	-0,46	0,70	-1,65	2,63
113,00	0	0	0	0,603	52,83	0,13	0,58	-1,49	3,15
121,07	-	-	+	0,256	15,40	-0,67	-0,95	-1,94	3,58
404,37	+	-	+	0,853	51,47	0,70	0,52	-1,88	2,82
39,00	-	+	+	0,332	20,03	-0,49	-0,76	-2,01	3,50
100,73	+	+	+	0,858	51,77	0,71	0,54	-1,96	3,51
^a Niveles para la carga de Sn (mg Sn cm ⁻²): 1,5(+), 0,7(-), 1,1(0)									

 $^{\rm b}$ Niveles para la relación caudal/área (mL min^-1 cm^-2): 2,3(+), 0,57(-), 1,44(0)

^c Niveles para densidad de corriente (mA cm⁻²): 32(+), 12(-), 22(0)

En la Tabla 2.5 se recoge un resumen de los resultados obtenidos en los experimentos con los electrodos particulados de 150 µm. Para eliminar la influencia de los valores absolutos, tanto los valores de j, Q/A y carga de estaño, como los de r y eficiencia faradaica fueron normalizados en el rango [-1 y 1]. Para el análisis estadístico se utilizó el programa Minitab 15.6. En primer lugar, se analizó la influencia del diseño 2³ factorial sin el punto central. Después se añadió el punto central en un segundo análisis.

Tabla 2.6. Resultados del análisis factorial sin punto central en los electrodos particulados con un tamaño de partícula de Sn de 150 µm.

	Carga	a de Sn, X ₁	e Sn, Densidad de corriente, j X ₂			Caud	Caudal/Área, Q/A, X ₃			Modelo de regresión: Respuesta = $\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$				
							Coeficientes (95% Intervalo de confianza)					anza)	•	
	Efecto principal	Error	P^{a}	Efecto principal	Error	Pa	Efecto principal	Error	Pa	βο	β_1	β2	β3	R ²
r (-)	0,810	0,02678	0	0,746	0,02678	0,015	0,146	0,02678	0,015	-0,311 ± 0,125	0.405 ± 0,125	0,373 ± 0,125	0	0,800
$\bar{\eta}$ (-)	1,174	0,04069	0	-0,219	0,04069	0,016	0,337	0,04069	0	0	0,587 ± 3,6·10 ⁻⁵	$-0,109 \pm 3,6 \cdot 10^{-5}$	0,168± 3,6·10 ⁻⁵	0,857
^a Sign	ificativo (d	i=0,05) si	P <0	.05										

En la Tabla 2.6 se presentan los resultados obtenidos del análisis factorial 2³ excluyendo el punto central. En primer lugar, se puede observar que la carga de Sn presenta la mayor influencia tanto en la velocidad de producción como en la eficiencia faradaica, con un valor de 0,810 para la velocidad y de 1,174 para la eficiencia faradaica. Esto significa que el efecto de aumentar la carga de Sn por cm² se traduce en un aumento de 0,810 y 1,174 (en la escala normalizada) en velocidad y eficiencia, respectivamente. La densidad de corriente tiene una influencia negativa

en la eficiencia faradaica y positiva en la velocidad de producción de formiato. Este comportamiento es similar al observado en el electrodo de placa plana de Sn. Sin embargo, la influencia negativa de la densidad de corriente en la eficiencia faradaica es menor en el caso de los electrodos particulados, -0,219 en el electrodo particulado frente a -1,379 en el electrodo de placa plana de Sn. Respecto a la relación Q/A, se observa que es la variable con la menor influencia, pero tanto en velocidad de producción como en eficiencia faradaica es positiva. A pesar de esta influencia, un aumento en la relación Q/A provoca un descenso en la concentración de formiato tal y como podemos apreciar en la Tabla 2.6.

Atendiendo al modelo de regresión lineal de la Tabla 2.6, se puede observar que los mayores valores de β corresponden a la carga de Sn, confirmando la gran influencia de esta variable. Se puede apreciar también el signo negativo del parámetro β correspondiente a la densidad de corriente en la expresión de la eficiencia faradaica, lo que se corresponde con una disminución de la eficiencia faradaica al aumentar la densidad de corriente. Por otro lado, podemos ver también los bajos valores para el parámetro β correspondientes a la relación Q/A, lo que se corresponde con una baja influencia de esta variable tanto en la velocidad como en la eficiencia faradaica. Finalmente, los valores de R² de los modelos de regresión para la velocidad y la eficiencia faradaica sugieren que es necesario un modelo matemático más complejo para ajustar los resultados.

Tabla 2.7. Resultados del análisis factorial sin punto central en los electrodos particulados con un tamaño de partícula de Sn de 150 µm.

	Carga de Sn, X1			Densida	d de corrie	ente, j	Caud	al/Área, Q	Curvat	Curvatura	
	Efecto principal	Error	P ^a	Efecto principal	Error	P ^a	Efecto principal	Error	\mathbf{P}^{a}	Punto Central	Pª
r̄(-)	0,810	0,02598	0	0,746	0,02598	0,015	0,146	0,02598	0,015	0,4367	0,005
$\bar{\eta}(-)$	1,174	0,04057	0	-0,219	0,04057	0,016	0,337	0,04057	0	0,6351	0,007
^a Signif	³ Significativo (a=0,05) si P <0,05										

En la Tabla 2.7 se muestran los resultados del análisis estadístico incluyendo el punto central. Observando la curvatura, que es la diferencia entre las medias de los resultados del punto central y las medias de los puntos del diseño factorial, podemos ver que los valores de 0,6351 y 0,4367 indican un comportamiento no lineal.

Para poder observar mejor las influencias de las variables detectadas en el análisis estadístico, en la Figura 2.7 se han representado los valores absolutos de la eficiencia faradaica y de la velocidad de producción de formiato para cada punto del diseño factorial.



Figura 2.7. Velocidad de producción de formiato y eficiencia faradaica para distintas j, Q/A y cargas de Sn en electrodos particulados con partículas de Sn de 150 µm. A) Velocidad de producción vs. densidad de corriente, B) Eficiencia faradaica vs. densidad de corriente, C) Velocidad de producción vs. ratio Q/A, D) Eficiencia faradaica vs. ratio Q/A.

En la Figura 2.7 A) se puede ver cómo el incremento de j provoca un aumento de la velocidad de producción de formiato. Este incremento es más acusado para electrodos con carga de Sn de 1,5 mg cm⁻², donde al incrementar la j de 12 a 32 mA cm⁻², la velocidad de producción aumenta de 0,3 a 0,8 mmol m⁻² s⁻¹ aproximadamente para ambos valores de caudal. Es importante destacar que este aumento de velocidad en los electrodos con una carga de 1,5 mg Sn cm⁻² se consigue manteniendo la eficiencia faradaica alrededor del 50%; sin embargo, en los electrodos con carga de 0,7 mg de Sn cm⁻², al aumentar la j se produce un descenso de la eficiencia faradaica, especialmente para caudales de 2,3 mL min⁻¹ cm⁻², donde la eficiencia faradaica cae del 40% al 20%.

Por otro lado, en la Figura 2.7 C) y 2.7 D) podemos comprobar, como vimos en el análisis del diseño factorial, que la influencia de la relación Q/A es muy limitada tanto en la velocidad de producción de formiato como en la eficiencia faradaica. Este dato contrasta con los datos obtenidos en el estudio con electrodos de placa plana de Sn, donde se observó que un aumento en la relación Q/A favorecía la eficiencia faradaica y la velocidad de producción de formiato. En este caso, solo para el electrodo con carga de 0,7 mg Sn cm⁻² y a una j de 12 mA cm⁻² se produce un aumento de 20 puntos porcentuales en la eficiencia faradaica.

Como se aprecia en el análisis factorial, la carga de Sn presenta la mayor influencia en la velocidad y en la eficiencia faradaica. Utilizando el electrodo particulado con una carga de 1,5 mg de Sn cm⁻² y a 32 mA cm⁻² es posible obtener una velocidad alrededor de 0,85 mmol m⁻² s⁻¹ con una eficiencia faradaica de aproximadamente el 50%. Por otro lado, con una carga de Sn de 0.7 mg Sn cm⁻², para una densidad de corriente de 32 mA cm⁻² solo se alcanzan velocidades alrededor de 0,3 mmol m⁻² s⁻¹ con eficiencias faradaicas del 20%.

Tras analizar los resultados obtenidos en el estudio factorial, se realizaron una serie de experimentos adicionales con el objetivo de mejorar el proceso. Para estos experimentos se eligió la carga de Sn 1,5 mg cm⁻² dado que con ella se obtuvieron los mejores resultados en el diseño factorial. Por tanto, estos experimentos adicionales tuvieron como objetivo analizar la influencia de j y Q/A utilizando electrodos con una carga de Sn de 1,5 mg cm⁻². Debido a que la influencia de Q/A es muy limitada según los resultados obtenidos del análisis factorial, se tomó un valor de Q/A de 0,57 mL min⁻¹ cm⁻². Este valor bajo de Q/A permite incrementar la concentración de formiato obtenido en el reactor. Para la variable j se escogieron valores mayores de 32 mA cm⁻², debido a que se observó que los mejores resultados fueron obtenidos a valores de j elevados.

Siguiendo el procedimiento empleado con el estudio de electrodo de placa plana de Sn, se realizaron experimentos aumentado la densidad de corriente desde 32 mA cm⁻² hasta 40, 60 y 90 mA cm⁻² y manteniendo la relación Q/A en 0,57 mL min⁻¹ cm⁻². Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Resultados adicionales obtenidos con los electros particulados de Sn de 150 μ m a una carga de Sn de 1,5 mg cm⁻².

Densidad de corriente, j (mA cm ⁻²)	Ratio Caudal/Área , Q/A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	[HCOO ⁻] (mg L ⁻¹)	Velocidad media (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Desv. Est. velocidad · 10 ⁴ (mol m ⁻² s ⁻¹)	Eficiencia Faradaica (%)	Desv. Est. Eficiencia Faradaica SD (%)	Potencial de cátodo vs. Ag/AgCl (V)	Potencial de celda (Valor absoluto) (V)
40	0,57	692,0	1,46	± 0,16	70,5	± 0,8	-1,54	3,21
60	0,57	600,7	1,27	± 4,60	40,8	± 14,8	-2,02	4,17
90	0,57	673,8	1,42	± 6,94	30,5	± 14,9	-2,55	6,11
32	0,29	885,0	0,93	± 9,51	56,1	± 8,5	-1,52	3,22
40	0,29	1348,0	1,45	± 0,08	69,9	± 0,4	-1,63	3,17

Se puede observar que para una j de 40 mA cm⁻² se incrementa la velocidad de producción de formiato hasta 1,46 mmol m⁻² s⁻¹, lo que supone casi el doble del valor obtenido para 32 mA

cm⁻² y 5 veces más del valor alcanzado a 12 mA cm⁻². Otro dato importante es que esta alta velocidad se obtuvo con una eficiencia faradaica del 70%, superior a las obtenidas a j 12 y 32 mA cm⁻². Sin embargo, al seguir aumentando el valor de j hasta 60 y 90 mA cm⁻² se aprecia que la velocidad de producción media se sitúa alrededor de 1,5 mmol m⁻² s⁻¹ y que la eficiencia faradaica media disminuye a valores de 40,8% para 60 mA cm⁻² y a 30,5 % para valores de 90 mA cm⁻². Este descenso de la eficiencia faradaica a densidades de corriente más altas puede atribuirse al empleo del exceso de la carga aportada en reacciones competitivas como por ejemplo de la producción de hidrógeno. Este fenómeno también se observó en los electrodos de placa plana de Sn, alcanzándose un valor límite en la velocidad de producción de formiato, pero en el caso de la placa plana de Sn la velocidad fue de aproximadamente 4 veces menor (alrededor de 0,35 mmol m⁻² s⁻¹ para una į de 10 mA cm⁻², frente a los 1,5 mmol m⁻² s⁻¹ y 40 mA cm⁻¹ para los electrodos particulados de 150 µm). Sin embargo, como puede apreciarse en la Figura 2.8, los electrodos particulados de 150 µm presentan una desviación mucho mayor a densidades de corriente elevadas (60 y 90 mA cm⁻¹). Esta alta variabilidad se puede atribuir a la degradación del electrodo a altas densidades de corriente, o puede ir asociada a una dispersión no homogénea de las partículas de Sn durante la fabricación del electrodo. Los efectos de esta dispersión no homogénea pueden llegar a ser más pronunciados a medida que aumenta la densidad de corriente.



Figura 2.8. Velocidad de producción de formiato (A) y eficiencia faradaica de electrodo (B) particulados de 150 μ m a distintas densidades de corriente utilizando un Q/A de 0,57 mL min⁻¹ cm⁻² y con una carga de Sn de 1,5 mg cm⁻².



Figura 2.9. Comparación de resultados obtenidos con electrodos de placa plana de Sn y particulados de Sn de 150 µm.

En la Figura 2.9 se pueden ver representados distintos puntos de los resultados más significativos obtenidos con electrodos de placa plana de Sn y electrodos particulados de Sn de 150 µm, en términos tanto de eficiencia como de velocidad. En primer lugar, cabe destacar que la máxima velocidad de formación obtenida para la placa plana fue de 0,45 mmol m⁻² s⁻¹ y para los electrodos particulados de 150 µm es de 1,4 mmol m⁻² s⁻¹. Esto supone triplicar la máxima velocidad obtenida en los electrodos de placa plana, manteniendo en ambos casos una eficiencia faradaica aproximadamente de un 70%. También, hay que destacar que en el caso del electrodo particulado de 150 µm de Sn este valor se obtiene con una densidad de corriente de 40 mA cm⁻² y mientras que en la placa plana de Sn esto se produce a una densidad de corriente de 12 mA cm⁻². Esto demuestra que es posible trabajar a mayores densidades de corriente con los electrodos particulados, mejorando la velocidad de producción de formiato sin sacrificar eficiencia faradaica.

Así pues, tras este estudio fue posible concluir que los electrodos particulados de 150 µm de Sn presentan un mejor compartimiento que los electrodos de placa plana en el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato. A pesar de esta mejora, era necesario seguir aumentando la velocidad de producción de formiato y la concentración de formiato a la salida del reactor. En este sentido, los resultados de este estudio mostraban que el efecto del tamaño de partícula de Sn y la carga de Sn era de gran importancia en el rendimiento del proceso de electrorreducción de CO₂ haca formiato, por lo que había un potencial significativo para la mejora del proceso mediante una investigación más profunda de la influencia de estas variables.

2.2.2.2. Electrodos particulados de Sn: efecto del tamaño de partículas

Tras el estudio de influencia de variables en los electrodos particulados de Sn, se hacía necesario estudiar la influencia del tamaño de partícula de Sn y de la carga de Sn en el electrodo. Para ello se utilizaron partículas comerciales de Sn con los tamaños de 150 µm, 10 µm y 150 nm con cargas de 0,1, 0,75 y 1,5 mg Sn cm⁻². Estas partículas fueron depositadas sobre un electrodo de carbón vítreo de 3 mm y se llevó a cabo la técnica de voltametría cíclica con ciclos entre -0,2 V y -1,8 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ descrita previamente en el apartado "*2.1.3.1. Voltamperometría cíclica*".



Figura 2.10. Voltametría cíclica de partículas de Sn de distinto tamaño y a diferentes cargas. Se usó una disolución 0,45 M de KHCO₃ y 0,5 M de KCI saturada con CO₂ como electrolito. Se llevaron a cabo entre -0,2 V y -1,8 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

En la Figura 2.10 se recogen los resultados de la voltametría cíclica para las distintas partículas y las distintas cargas normalizados con el área geométrica de electrodo. En el perfil voltamétrico se pueden observar contribuciones anódicas entre -0,3 V y -0,6 V y contribuciones

catódicas entre -0,6 V y -1,2 V, que coinciden con el comportamiento del Sn reportado en bibliografía (Kapusta and Hackerman, 1980; Lv et al., 2014). A partir de -1,2 V podemos observar un proceso de reducción asociado a la reducción de CO₂ y a la formación de H₂. Atendiendo a la Figura 2.10 se puede apreciar que las partículas de 150 nm con una carga de 1,5 mg Sn cm⁻² presentan un mejor comportamiento en el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato. Esto es debido a que al tener un menor tamaño de partícula presentan mayor superficie electrocatalítica disponible, por lo tanto, si los resultados están normalizados con el área geométrica, presentarán una mayor actividad las partículas con mayor área electrocatalítica. Sin embargo, no solo el tamaño de partícula influye en la actividad, sino que la carga de estaño también presenta una notable influencia. Esto es debido a los fenómenos de difusión en la capa catalítica, como el aporte de reactivos o la salida de productos. Por ello, se depositaron partículas de Sn de 150 nm sobre papel de carbono mediante la técnica de esprayado con aerógrafo de una tinta catalítica (siguiendo el procedimiento descrito en la sección "2.1.2.2. Electrodos particulados") con cargas de material de 0,1, 0,7, 1,5, 5 y 10 mg de Sn cm⁻². Con estos electrodos se llevaron a cabo voltametrías cíclicas para estudiar su comportamiento y evaluar la influencia de la carga de Sn entre -0,2 V y -1,8 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ de manera similar a la descrita en la sección "2.1.3.1. Voltamperometría cíclica".



Figura 2.11. Voltametrías cíclicas obtenidas con partículas de 150 nm depositadas sobre papel de carbono en una disolución 0,45 M de KHCO₃ y 0,5 M de KCl saturada con CO₂ como electrolito. Se llevaron a cabo entre -0,2 V y -1,8 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

La Figura 2.11 muestra los resultados obtenidos en estas voltametrías. Se puede apreciar que la respuesta de estos electrodos es cualitativamente similar a las obtenidas en la Figura 2.10. Sin embargo, se puede ver también que la actividad no es proporcional a la carga depositada, lo que indica que, a pesar de aumentar la cantidad de Sn sobre el electrodo, esto no conlleva un aumento de la superficie disponible. Este hecho es relevante ya que cabría esperar una correlación directa entre carga de Sn y actividad. Por tanto, los resultados apuntan a que a altas cargas de Sn las partículas pueden aglomerarse de forma importante, disminuyendo el área total activa del electrodo. Para poder observar si se produce aglomeración, se caracterizaron los diferentes electrodos mediante microscopia electrónica de barrido (los detalles de esta caracterización se encuentran en la sección "2.1.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)"). Se obtuvieron fotografías tanto de la superficie del electrodo como de su sección transversal para poder analizar la morfología y el espesor de la capa catalítica que se recogen en la Figura 2.12.

En estas imágenes se puede ver claramente cómo se van acumulando las partículas de Sn sobre la superficie del papel de carbono y cómo van cubriendo las fibras progresivamente al aumentar la carga del metal. En primer lugar, se puede apreciar que para cargas altas de 5 y 10 mg Sn cm⁻² las partículas de estaño forman una capa gruesa sobre el papel de carbono, cubriendo todas las fibras y los huecos entre ellas, y formando una masa compacta de Sn. Esto significa que una fracción importante de las partículas de Sn depositadas no está en contacto con los reactivos. Por el contrario, para la carga de 0,1 mg de Sn cm⁻² se puede observar que las partículas de Sn no cubren todas las fibras del papel de carbono y que se depositan aglomeradas formando clústers. A pesar de la dispersión de las partículas y de que éstas son accesibles para los reactivos, la actividad es baja debido a la poca cantidad de material electrocatalítico disponible. En el caso de cargas intermedias, como 0,75 y 1,5 mg Sn cm⁻², se puede apreciar que las fibras del papel de carbono están relativamente bien cubiertas, pero sin llegar a formar una capa compacta. En este sentido parece que el límite de formación de una capa compacta se sitúa alrededor de 1,5 mg Sn cm⁻². Esto concuerda con los resultados obtenidos en la Figura 2.11, donde un aumento en la carga de Sn por encima de 1,5 mg Sn cm⁻² no produce un aumento significativo en la contribución de la oxidación y reducción de Sn, siendo muy similares los valores para 1,5, 5 y 10 mg Sn cm⁻². Esto también indica que el área de Sn disponible es muy similar en estos 3 casos, formándose una capa compacta de Sn sobre el electrodo.



Figura 2.12. Fotografía SEM de los electrodos particulados de 150 nm con cargas de Sn (a) 0,1, (b) 0,75, (c) 1,5, (d) 5 and (e) 10 mg cm⁻².

En consecuencia, se llevaron a cabo cronoamperometrías sobre estos electrodos para evaluar la eficiencia faradaica y la producción de formiato. Los distintos electrodos se caracterizaron a -1,4, -1,6 y -1,8 V utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl durante 1

hora, siguiendo la metodología descrita previamente en la sección "*2.1.3.2. Cronoamperometría*". Los resultados de las cronoamperometrías se recogen en la Tabla 2.9.

(a) Eficiencia Earadaica (%)		E(V)			(b) Velocidad de producción		E(V)		
	-1,4	-1,6	-1,8	_	de formiato (mmol m ⁻² s ⁻¹)		-1,4	-1,6	-1,8
Carga de Sn (mg cm ⁻²) 0,1	95	42	25	Car	rga de Sn (mg cm ⁻²)	0,1	0,056	0,239	0,521
0,7	5 48	17	26			0,75	0,096	0,174	0,409
1,5	41	24	14			1,5	0,110	0,251	0,346
5	50	17	13			5	0,116	0,172	0,291
10		20	8			10	0,095	0,140	0,171

Tabla 2.9. Eficiencia faradaica (a) y velocidad de producción de formiato (b) obtenida en las cronoamperometrías realizadas a los electrodos particulados de 150 nm.

Se puede observar en la Tabla 2.9 a) que la eficiencia faradaica hacia formiato es más elevada cuanto menor es la carga de electrodo y cuando menor es el potencial aplicado. La eficiencia faradaica alcanza su mayor valor de 95% para una carga de 0,1 mg Sn cm⁻² a -1,4 V. A este potencial, la eficiencia se reduce a un 40-50 % para cargas entre 0,75 y 5 mg Sn cm⁻², y cae por debajo del 30% en el caso de 10 mg de Sn cm⁻². A potenciales aplicados más bajos, la eficiencia faradaica disminuye independientemente de la carga de Sn, principalmente debido a la evolución de hidrogeno, que se hace más importante a valores de potencial más bajos. La tabla 2.9 b) recoge las velocidades de producción de formiato. Destaca que a -1,4 V la velocidad de producción de formiato es relativamente constante (alrededor de 0,1 mmol m⁻² s⁻¹) para cargas desde 0,75 hasta 10 mg Sn cm⁻², excepto para la carga de 0,1 mg Sn cm⁻², que es significativamente más pequeña. Por el contrario, a un potencial de -1,8 V la velocidad de formación disminuye constantemente desde 0,52 mmol m⁻² s⁻¹ a 0,1 mg de Sn cm⁻² hasta 0,17 mmol m⁻² s⁻¹ para una carga de 10 mg Sn cm⁻². Por otro lado, se puede ver que la velocidad de producción de formiato se incrementa para todas las cargas cuando se aplican potenciales más negativos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estas cronoamperometrías se llevaron a cabo a potencial constante durante una hora, por lo que la carga suministrada (C) a cada electrodo es distinta. Si normalizamos la velocidad de producción de formiato con la carga suministrada (C) y la masa total de Sn en cada electrodo podemos apreciar en la Tabla 2.10 que la velocidad no solo disminuye con la carga de Sn, sino que también disminuye cuando aplicamos potenciales más negativos. Esto puede atribuirse a la reducción de la relación "superficie de Sn disponible / masa de Sn" al incrementar la carga sobre el electrodo debido a la aglomeración de partículas de Sn, como se vio también en las voltametrías cíclicas y en las imágenes SEM de los electrodos.

Velocidad de producción de f	ormiato	E(V)		
(mmol m ⁻² s ⁻¹ C ⁻¹ mg ⁻¹ S	-1,4	-1,6	-1,8	
Carga de Sn (mg cm ⁻²)	0,1	1,14 E-04	5,11 E-05	3,03 E-05
	0,75	7,79 E-06	2,78 E-06	4,17 E-06
	1,5	3,35 E-06	1,95 E-06	1,11 E-06
	5	1,27 E-06	4,43 E-07	3,40 E-07
	10	3,37 E-07	2,42 E-07	9,99 E-08

Tabla 2.10. Velocidades de producción de formiato con los electrodos particulados de 150 nm normalizadas con la carga de Sn y la carga eléctrica total.

Tras la caracterización electroquímica de los electrodos, el siguiente paso fue llevar a cabo pruebas en un sistema completo de electrorreducción de CO₂ hacia formiato en modo continuo, utilizando una celda filtro prensa y un sistema experimental similar al empleado en el estudio anterior con electrodos particulados de 150 µm de Sn. Se llevaron a cabo pruebas preliminares con electrodos con una carga de 0,1 y 0,75 mg de Sn cm⁻². En estas pruebas se observó que los electrodos con una carga de Sn de 0,1 mg cm⁻² presentaban problemas de estabilidad. Esto puede ser atribuido a la baja carga de Sn y al hecho de que en este sistema el CO₂ fluye a través del electrodo, lo que puede provocar el desprendimiento de partículas de Sn. Experimentos preliminares también confirmaron que la configuración con flujo de CO₂ a través del electrodo obtiene mejores resultados que la configuración con un flujo de catolito (disolución de KHCO3 + KCl) saturada de CO₂ a través del electrodo. Considerando los problemas de estabilidad mencionados, debidos al desprendimiento de partículas que presentan los electrodos con una carga de Sn de 0,1 mg Sn cm⁻², los experimentos utilizando una celda filtro prensa en continuo fueron llevados a cabo con electrodos particulados, con una carga de 0,75 mg de Sn cm⁻² de partículas de Sn comerciales con un tamaño de 150 nm. Estos electrodos fueron los que de acuerdo con la caracterización previa presentaron resultados razonables de actividad y estabilidad, siendo los más adecuados para un sistema de electrorreducción continua de CO₂ y, por lo tanto, fueron los elegidos para analizar la influencia de la densidad de corriente en estos sistemas.

Como se ha comentado anteriormente, estos experimentos se llevaron a cabo con una configuración en la que el CO₂ fluye a través del electrodo, similar a la utilizada en el estudio con electrodos particulados de Sn de 150 µm, ya que se observó que esta configuración favorece el proceso continuo de electrorreducción de CO₂ hacia formiato. Se llevaron a cabo pruebas preliminares con distintos caudales de CO₂ a través del electrodo, obteniéndose que el mejor caudal de CO₂ en este sistema experimental fue de 200 mL min⁻¹. Se observó que con caudales más bajos de CO₂ no se alcanzaban velocidades de producción de formiato elevadas, y que por otro lado, caudales mayores producían una degradación muy rápida en los electrodos debido al

desprendimiento de partículas. Debido a estos resultados el caudal de CO₂ elegido para los experimentos en celda filtro prensa fue 200 mL min⁻¹.

Se llevaron cabo experimentos utilizando como alimentación gaseosa N₂ para asegurar que el CO₂ gaseoso participaba en la reacción de electrorreducción de CO₂ y que no actuaba solo favoreciendo la turbulencia del catolito dentro de la celda. También se llevaron a cabo experimentos con el catolito saturado de CO₂ y sin saturar para ver su influencia. Estos resultados se recogen en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Resultados obtenidos utilizando N₂ y CO₂, y catolito saturado y no saturado a una densidad de corriente de 90 mA cm⁻², Q/A = 0,57 mL min⁻¹ cm⁻² y con un flujo de gas de 200 mL min⁻¹ con un electrodo particulado de 150 nm y una carga de 0,75 mg Sn cm⁻².

Gas	Catolito (0,45 KHCO ₃ + 0,5 KCl)	[HCOO ⁻] media (mg L ⁻¹)	Eff, Faradaica media (%)	Velocidad media de producción de HCOO ⁻ (mmol m ⁻² s ⁻¹)
N ₂	Saturado CO ₂	45 ± 6,2	2 ± 0,07	0,096 ± 0,005
N ₂	No saturado	No detectado	0	0
CO ₂	Saturado CO ₂	142,7 ± 55	64,6 ± 2,05	3,01 ± 0,117
CO ₂	No saturado	1519 ± 18	68,8 ± 0,82	3,21 ± 0,038

Se puede observar en la Tabla 2.11 que cuando se alimenta el reactor con N₂ no se detecta producción de formiato, y que solo se detecta una pequeña cantidad cuando el catolito entra a la celda saturado de CO₂. Por otro lado, cuando se alimenta la celda con CO₂ se obtiene una concentración de formiato superior a 1,4 gr L⁻¹ con una eficiencia faradaica de aproximadamente 65%. Por lo tanto, este resultado no es solamente atribuible al incremento de turbulencia debido a la alimentación gaseosa, si no que la alimentación gaseosa de CO₂ juega un papel clave en la reducción electroquímica de CO₂ hacia formiato de manera continua. Por otro lado, no se aprecian grandes diferencias entre usar el catolito saturado con CO₂ o no saturado cuando se utiliza como alimentación a la celda una corriente de CO₂.

Tras estas pruebas preliminares se llevaron a cabo experimentos para analizar la influencia de la densidad de corriente en el proceso continuo de electrorreducción de CO₂ hacia formiato utilizando electrodos particulados de Sn con partículas comerciales de 150 nm. La relación Q/A usada fue de 0,57 mL min⁻¹ cm⁻² basada en los resultados de los estudios anteriores. Los valores de densidad de corriente elegidos fueron 32, 40, 45, 50, 60, 90, 120 y 150 mA cm⁻². Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 2.12.
Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	[HCOO ⁻] media (mg L ⁻¹)	Eff, Faradaica media (%)	Velocidad media HCOO ⁻ (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Desviación Estándar (%)	Potencial Cátodo vs, Ag/AgCl (V)	Potencial de celda total (V)
32	449	57,2	0,95	6,2	-1,5	2,8
40	615	62,6	1,30	6,6	-1,6	3,0
45	704	63,7	1,49	10,5	-1,6	3,1
50	740	60,3	1,56	4,1	-1,7	3,2
60	1026	69,7	2,17	4,3	-1,8	3,5
90	1519	68,8	3,21	1,2	-2,0	4,4
120	1772	60,2	3,74	5,2	-2,4	4,8
150	1964	53.3	4.15	7.5	-2.9	5.3

Tabla 2.12. Resultados obtenidos con un electrodo particulado de 150 nm (0,75 mg Sn cm⁻²) en celda filtro prensa.

En primer lugar, se deben destacar las altas concentraciones de formiato, por encima de 2 g L⁻¹, que se obtienen para las densidades de corriente de 120 y 150 mA cm⁻². Hay que remarcar que estas altas concentraciones son obtenidas en modo continuo y que el electrolito realiza un solo paso por el reactor. Además, la desviación estándar de los resultados es menor que con los electrodos particulados de 150 μ m. Esto indica un comportamiento más estable del electrodo durante el proceso de electrorreducción. Se observa que la mayor eficiencia faradaica en el caso de usar la celda tipo filtro prensa se produce a -1,8 V. Si comparamos con los resultados obtenidos en las cronoamperometrías el máximo de eficiencia faradaica se producía a -1,4 V. Esta diferencia se debe a la distinta configuración de la celda, donde en el caso de las cronoamperometrías el electrodo.



Figura 2.13. Velocidad de producción y eficiencia faradaica obtenidos con un electrodo particulado de 150 nm (0,75 mg Sn cm⁻²) en celda filtro prensa.

Se puede observar que la eficiencia faradaica se mantiene entre un 60 y un 70 % para todos los puntos estudiados, salvo en los valores de 32 y 150 mA cm⁻². En la Figura 2.13 se puede apreciar cómo la relación entre velocidad de producción de formiato y densidad de corriente aplicada es casi lineal, distinguiéndose 2 regiones: la primera desde 32 hasta 90 mA cm⁻² con una pendiente aproximada de 0,4 y la segunda desde 90 hasta 150 mA cm⁻² con una pendiente de 0,2. En esta segunda región se aprecia también un descenso de la eficiencia faradaica debido a la reacción competitiva de evolución de hidrógeno.

Como se muestra en la Figura 2.13 y en la Tabla 2.12 es posible alcanzar elevadas velocidades de producción de formiato trabajando a altas densidades de corriente. La máxima velocidad se alcanza a 150 mA cm⁻², con un valor de 4,15 mmol m⁻² s⁻¹ y con una eficiencia faradaica del 53%. Como vimos anteriormente la eficiencia faradaica comienza a caer a partir de los 90 mA cm⁻², donde alcanza un valor de 68% con una velocidad de 3,21 mmol m⁻² s⁻¹. Se puede aumentar la densidad de corriente hasta 120 mA cm⁻² para alcanzar velocidades de 3,7 mmol m⁻² s⁻¹ pero a costa de reducir la eficiencia faradaica hasta el 60%.

Los resultados obtenidos con los electrodos particulados de 150 nm presentan una mejora de un orden de magnitud en la velocidad respecto a los resultados obtenidos con placa plana como puede verse en la tabla Figura 2.14. También se puede observar un aumento muy significativo en la concentración de formiato, obteniéndose valores de aproximadamente 1,5 g L⁻¹. Todos estos incrementos se producen manteniendo una eficiencia faradaica del 70%. Hay que mencionar que los incrementos en velocidad de formación y concentración de formiato son mayores a eficiencias faradaicas más bajas. Los electrodos particulados con un tamaño de partícula de 150 nm pueden trabajar a densidades de corriente superiores (90 mA cm⁻²) que los de un tamaño de partícula de 150 μ m (40 mA cm⁻²), y este aumento de densidad de corriente se traduce en un incremento de la velocidad de formación de más del doble al disminuir el tamaño de partícula de 150 μ m a 150 nm. Esta mejora de los resultados no solo se atribuye a la reducción del tamaño de partícula y aumento del área electrocatalítica, también hay que tener en cuenta que en este sistema experimental la carga de Sn ha sido optimizada y a su vez el método de fabricación de electrodos ha sido mejorado.

Tras los resultados obtenidos con los electrodos particulados con partículas de Sn comerciales de 150 nm se buscó cómo mejorar todavía más la concentración y la velocidad del proceso. Una forma de lograr este objetivo es seguir disminuyendo el tamaño de partícula, de manera que se incrementa la superficie electrocatalítica. Otra posibilidad es controlar el contacto gas-liquido-solido en el electrodo. Partiendo de estas dos premisas se decidió utilizar partículas no comerciales de Sn de un menor tamaño (15 nm) sobre un electrodo de difusión de gas (GDE).



■ j = 12,25 (mA cm⁻²) Q/A = 2,33 (mL min⁻¹ cm⁻²) Placa plana Sn



Figura 2.14. Comparación de los resultados obtenidos con electrodos de placa plana, electrodos particulados de 150 µm y electrodos particulados de 150 nm.

2.2.3. Electrodos GDE: mejora del proceso con nanopartículas de Sn sintetizadas

Tras el estudio de los electrodos particulados, se utilizaron electrodos de difusión de gas o GDEs con el objetivo de mejorar el proceso. Estos electrodos constan de 3 capas diferenciadas:

- Un soporte poroso conductor, en este caso Toray paper, que sirve como base para las demás capas.
- Una capa microporosa (MPL), a través de la que se difunde el CO₂ y que está situada sobre el soporte poroso.
- Una capa catalítica (CL), que contiene el material electrocatalítico y que se sitúa sobre la capa microporosa.

Estos electrodos presentan ventajas que favorecen la reducción electroquímica de CO₂ hacia formiato. En estos electrodos el CO₂ no atraviesa el electrodo, si no que se difunde a través de la capa microporosa situada entre el soporte de papel de carbono y la capa catalítica. El carácter hidrófobo de la capa microporosa impide que el catolito atraviese el electrodo y pase a la corriente de CO₂. Debido a que para que se produzca la reducción del CO₂ hacia formiato es necesario un aporte de CO₂ y de agua en la capa catalítica, el control adecuado del aporte de ambos y de la interfase gas-líquido-sólido puede beneficiar el proceso. En la Figura 2.15 se puede ver un esquema de la instalación experimental del electrodo GDE y del contacto que se produce entre el Sn, el CO₂ y el electrolito.





Por otro lado, en este electrodo se usaron partículas de Sn no comerciales de menor tamaño que las utilizadas en estudios anteriores. Para la síntesis de estas partículas se utilizó una reducción química de SnCl con NaBH₄ en etilenglicol. Los detalles de este método están descritos en la sección "*2.1.2.3. Síntesis de Nanopartículas*". Mediante este método es posible sintetizar partículas puras de Sn y partículas soportadas sobre carbón (Vulcan XC72R). Se sintetizaron ambos tipos de partículas y que se caracterizaron posteriormente mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y voltametría cíclica. Los detalles de estas técnicas se encuentran en las secciones "*2.1.3.1. Voltamperometría cíclica*" y "*2.1.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM*)".



Figura 2.16. Imágenes TEM de nanopartículas de Sn puras (A) y nanopartículas de Sn soportadas sobre carbono (B).

En la Figura 2.16 se muestran apreciarse algunas imágenes representativas de las partículas puras (Figura 2.16A) y partículas soportadas sobre carbono (Figura 2.16B). Puede apreciarse que en el caso de las partículas puras se observa un mayor nivel aglomeración. Por otro lado, las partículas soportadas sobre carbono presentan mejor dispersión del Sn y una distribución más homogénea. En ambos casos el tamaño de las partículas sintetizadas es de aproximadamente 15 nm.

Tras la caracterización mediante TEM se llevó a cabo la caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica entre -0,2 V y -1,8 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹, siguiendo la metodología explicada en la sección "*2.1.3.1. Voltametría cíclica*".



Figura 2.17. Perfiles voltamétricos de barra de Sn (A), nanoparticulas puras de Sn de 15 nm (B) y nanopartículas soportadas sobre carbono (C) en una disolución 0,45 M de KHCO₃ y 0,5 M de KCl saturada de CO₂ (línea roja) o Ar (línea negra).

Los perfiles voltamétricos obtenidos entre -0,2 V y -1,8 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ se muestran en la Figura 2.17 (partículas de Sn puras en la Figura 2.17B y partículas de Sn soportadas sobre carbono en la Figura 2.17C). La línea negra en la Figura 2.17 representa los resultados con la disolución saturada de Ar, y la línea roja representa los resultados con la disolución saturada de Ar, y la línea roja representa los resultados con la disolución saturada de CO₂. Para poder establecer una comparación, se incluye una voltametría de una barra de Sn (99,85% Alfa Aesar) en la Figura 2.17A. Las respuestas voltamétricas obtenidas son cualitativamente similares a las reportadas con las partículas de Sn de 150 nm y 150 µm utilizadas en los electrodos particulados. Entre -1,0 y -0,2 V se observan contribuciones anódicas y catódicas relacionadas con la oxidación del Sn a SnO_x y su posterior reducción en medio básico. Como se ha indicado en la literatura (Lv et al., 2016), el cambio en la contribución

oxidación-reducción en las voltametría de Ar y CO₂ es debido al efecto del pH. Finalmente, a partir de -1,2 V se observa un proceso de reducción que puede atribuirse a la reducción del agua (formación de H₂) y/o a la reducción del CO₂, en disoluciones saturadas con Ar y CO₂ respectivamente. En comparación con la voltametría de la barra de Sn y con las voltametrías obtenidos anteriormente en partículas de 150 nm y 150 μ m, las nanopartículas de Sn presentan una relación mucho mayor entre en las señales debidas a la reducción del H₂O/ CO₂ y aquellas asociadas a la reducción y oxidación de la superficie de Sn. Esto podría indicar que, disminuyendo el tamaño de partícula, el proceso de reducción de H₂O/ CO₂ se mejora debido al aumento del área.



Figura 2.18. Perfiles voltamétricos de un electrodo GDE fabricado con nanopartículas puras (A) y de un electrodo GDE fabricado con nanopartículas de Sn soportadas sobre carbono de 15 nm (B) en una disolución 0,45 M de KHCO₃ y 0,5 M de KCl saturada de CO₂ (línea roja) o Ar (línea negra).

Las nanopartículas sintetizadas se utilizaron para fabricar los electrodos GDEs de acuerdo con el método descrito en la sección "2.1.2.3. Electrodos de difusión de gas (GDEs)". Se fabricaron electrodos GDEs con ambos tipos de partículas, partículas puras de Sn y partículas de Sn

soportadas sobre carbono, en ambos casos utilizando una carga de Sn de 0,75 mg Sn cm⁻². La caracterización de los electrodos GDE se llevó a cabo mediante voltametría cíclica y microscopia electrónica de barrido (SEM), técnicas descritas en las secciones "*2.1.3.1. Voltametría cíclica*" y "*2.1.3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)*". En el caso de las voltametrías cíclicas se utilizaron pequeñas porciones de electrodo GDE (aproximadamente de 1 cm²) sumergidas en el electrolito de 0,45 M de KHCO₃ y 0,5 M de KCI. En estas voltametrías hay que tener en cuenta que también se registra la actividad del papel de carbono, pero como se puede comprobar en la Figura 2.18, los perfiles voltamétricos son similares a los obtenidos para las nanopartículas de Sn. Estos resultados claramente sugieren que las principales propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas de Sn se mantienen inalteradas durante la fabricación de los GDEs.



Figura 2.19. Imágenes SEM de un electrodo GDE fabricado con nanopartículas puras (A) y de un electrodo GDE fabricado con nanopartículas de Sn soportadas sobre carbono de 15 nm (B).

Algunas imágenes representativas de la sección de los electrodos GDEs obtenidas de la caracterización mediante microscopia electrónica de barrido se pueden observar en la Figura 2.19. En ellas se aprecia con claridad el espesor de las distintas capas de los electrodos: la capa catalítica (CL), la capa microporosa (MPL) y el papel de carbono. En ambos electrodos podemos observar una capa microporosa similar, de aproximadamente 100 µm de espesor. Sin embargo, como era de esperar, la capa catalítica formada por partículas puras de Sn (Figura 2.19A) es mucho más fina que la capa catalítica obtenida con partículas de Sn soportadas sobre carbono (Figura 2.19B) para una misma carga de 0,75 mg de Sn cm⁻². La capa catalítica de partículas puras tiene un espesor de 10 µm frente a los 50-60 µm que presenta la capa catalítica de partículas soportadas. Este mayor espesor está asociado a una mayor porosidad en la capa catalítica con la misma carga de Sn. Como se ha mencionado antes y como se ha observado previamente en el estudio de los electrodos con partículas de Sn de 150 nm, el CO₂ se difunde por el electrodo, por lo que una capa compacta no es conveniente. Debido a esto, los experimentos en el sistema experimental de filtro prensa se realizaron con electrodos GDEs con partículas de Sn soportadas sobre carbono.

Densidad de corriente, j (mA cm ⁻²)	Ratio Caudal/Área Q/A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	[HCOO ⁻] media (mg L ⁻¹)	Eff, Faradaica media, FE (%)	Velocidad de formiato media, r (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Desviación Estándar (%)	Potencial de cátodo (V)	Potencial de celda total (V)
90	0,15	5057	60,2	2,81	3,99	-1,2	3,0
90	0,57	1532	69,4	3,23	2,39	-1,3	3,1
150	0,57	2584	70,2	5,45	5,14	-1,5	3,7
200	0,57	2656	54,1	5,61	3,27	-1,4	4,0
200	0,15	10383	55,6	5,77	5,82	-1,5	4,1
200	0,07	16908	42,3	4,38	7,69	-1,8	4,3

Tabla 2.13. Resultados obtenidos con el GDE fabricado con nanopartículas de Sn soportadas sobre carbono (0,75 mg Sn cm⁻²) en la celda tipo filtro prensa.

En la Tabla 2.13 se recogen los resultados del electrodo GDE con nanopartículas soportadas sobre carbono en los que se analiza la influencia de la densidad de corriente y de la relación Q/A. En comparación con los resultados previos obtenidos con electrodos con partículas comerciales de 150 nm, los cuales tenían su punto óptimo de operación a 90 mA cm⁻² y a una relación Q/A de 0,57 mL min⁻¹ cm⁻², los electrodos GDEs con partículas de Sn soportadas sobre carbono en las mismas condiciones proporcionan unos resultados similares: en torno a un 70% de eficiencia faradaica y una velocidad de producción de formiato de aprox. 3,2 mmol m⁻² s⁻¹. Sin embargo, cuando se aumenta la densidad de corriente hasta 150 mA cm⁻², la eficiencia de los electrodos con partículas comerciales de 150 nm cae hasta el 53%, pero los electrodos GDEs mantienen la eficiencia alrededor de 70% con una velocidad de producción de 5,45 mmol m⁻² s⁻¹. Este resultado representa un importante avance en la mejora del proceso. De hecho, incrementando todavía más la densidad de corriente hasta los 200 mA cm⁻² es posible obtener velocidades de 5,6 mmol m⁻² s⁻¹ a costa de disminuir la eficiencia faradaica hasta 54%. Esta mejora de comportamiento a 150 mA cm⁻² puede deberse al incremento de la superficie de Sn y a una apropiada dispersión de las partículas, lo que puede mejorar el transporte de materia y que sea posible mantener una eficiencia del 70% a 150 mA cm⁻² con electrodos GDEs con partículas de Sn soportadas sobre carbono.

Como se discutió anteriormente, la concentración del producto es un factor muy importante para la implementación futura de este proceso a escala industrial. Combinado con la necesidad de alcanzar altas eficiencias faradaicas, se ha remarcado que la energía necesaria para incrementar la concentración del formiato hasta niveles comerciales es una variable clave en la viabilidad de este tipo de proceso (Dominguez-Ramos et al., 2015). Por lo tanto, se llevaron a cabo experimentos adicionales con el objetivo de aumentar la concentración. Tomando como referencia las condiciones de densidad de corriente 90 mA cm⁻² y relación Q/A 0,57 mL min⁻¹ cm⁻², se redujo Q/A hasta 0,15 mL min⁻¹ cm⁻². Como puede observarse en la Tabla 2.13, la concentración de formiato aumentó desde 1,5 g L⁻¹ hasta más de 5 g L⁻¹, a costa de un descenso en la eficiencia faradaica hasta un valor de 60%. Se llevó a cabo el mismo descenso de Q/A a

una densidad de corriente de 200 mA cm⁻². En este caso la concentración alcanzada llegó a aproximadamente 10 g L⁻¹, lo que supone un incremento aproximado de 4 veces, desde 2,6 a 10 g L⁻¹. Esto se logró manteniendo una eficiencia faradaica similar, alrededor de 55%. Si se reduce más la relación Q/A a 0,07 mL min⁻¹ cm⁻², a una densidad de corriente de 200 mA cm⁻² se pueden alcanzar concentraciones de 16,9 g L⁻¹, pero con una eficiencia faradaica del 42%. Este descenso puede deberse a las limitaciones del transporte de materia en el aporte de reactivos o en la retirada del formiato producido debido al flujo muy bajo de catolito en la celda electroquímica correspondiente con una relación Q/A de 0,07 mL min⁻¹ cm⁻².



Figura 2.20. Comparación de los resultados obtenidos con electrodos de placa plana, electrodos particulados de 150 µm, electrodos particulados de 150 nm y GDEs.

Hay que remarcar que todos estos los resultados han sido obtenidos en un modo continuo de operación y con un solo paso del electrolito por el reactor. La concentración de 2,5 g L⁻¹ alcanzada con un 70% de eficiencia a 150 mA cm⁻² es remarcable, ya que confirma que se pueden trabajar a altas densidades de corriente (por encima de 100 mA cm⁻²) con una eficiencia faradaica relativamente alta. Otro punto interesante es que la concentración obtenida a 200 mA cm⁻² de 16,9 g L⁻¹, aproximadamente de 0,35 M, no está lejos de la requerida para las pilas de combustible de formiato directo (DFFC), que utilizan una concentración por encima de 0,5 M (An y Chen, 2016). Esto podría ayudar al desarrollo de estas dos tecnologías y a su futura implementación a escala comercial.

Comparando los resultados obtenidos con electrodos anteriores en la Figura 2.20, con los electrodos GDE es posible mantener una eficiencia faradaica de 70% con un incremento de la velocidad de producción de un 70%. Como se ha remarcado anteriormente, con los electrodos GDE es posible obtener concentraciones mayores a costa de disminuir la eficiencia, en este caso las concentraciones obtenidas con el GDE son un orden de magnitud mayor (10 y 16,6 g L⁻¹) que las obtenidas con los electrodos particulados (1,5 g L⁻¹).

Como muestran los resultados obtenidos con los GDEs, las altas concentraciones y las eficiencias por encima de 70% remarcan la posibilidad de desarrollar un proceso de electrorreducción de CO₂ hacía formiato usando electrodos GDE con nanopartículas de Sn.

2.2.4. Obtención del área electrocatalítica: influencia del tamaño de partícula

El Sn había sido ampliamente señalado en la literatura como un excelente material electrocatalítico para la electrorreducción de CO₂ a formiato. Sin embargo, no había estudios que analizaran la influencia de Sn disponible en el cátodo. Esto es posiblemente debido a que no existe un método específico para la determinación del área electrocatalítica en electrodos con partículas de Sn para la electrorreducción del CO₂.

La síntesis de nanopartículas de Sn y la fabricación de electrodos son actividades que requieren una inversión considerable de materiales y de tiempo. Por lo tanto, la medida del área real catalítica es particularmente interesante debido a que puede proporcionar una información más completa sobre el proceso de electrorreducción de CO₂. Adicionalmente, la medida del área electroactiva puede ayudar a entender la relación entre el tamaño de partícula y el comportamiento del electrodo en el proceso de electrorreducción de CO₂. Además, desde un punto de vista de aplicación práctica, el valor del área electrocatalítica se puede usar como referencia para comparar electrodos con el mismo valor de área geométrica, obteniendo un área específica por superficie geométrica de electrodo, o una relación área real de catalizador/área geométrica de electrodo. Esto puede ayudar al proceso de desarrollo de la electrorreducción de CO₂ hacia formiato dado que permite la evolución del proceso teniendo en cuenta el área real electrocatalítica.

Así pues, debido a que no existían estudios en bibliografía enfocados en medir el área electroactiva de estos electrodos para el proceso de electrorreducción, ni se había discutido qué métodos podrían ser aplicables, dentro de esta tesis se propone estudiar la viabilidad de usar la fisisorción (mediante adsorción de N₂) para medir la superficie de las partículas de Sn y aproximar este valor al área real electrocatalítica. El área estimada de las partículas de Sn de 15 y 150 nm puede utilizarse para obtener las "figuras de mérito" referenciadas al área real electrocatalítica, obteniéndose así la densidad de corriente real y la velocidad real de formiato en el proceso de electrorreducción de CO₂. Esta medida puede permitir comparar la productividad de formiato para distintas configuraciones de electrodos de Sn en función del área real estimada.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo siguiente el procedimiento descrito en la sección "2.1.3.5. Adsorción de N₂". Teniendo en cuenta el tamaño de 15 nm de las nanopartículas, se puede asumir que no presentan poros. Por lo tanto, el valor de área obtenido de la adsorción por nitrógeno puede aproximarse al área disponible para los reactivos. A pesar de la posible reducción del área disponible en los electrodos debido al Nafion que hace que las partículas se adhieran al soporte, esta pérdida de área puede considerarse despreciable en comparación con la superficie total de las partículas. Además, la adsorción de N₂ se lleva a cabo sobre partículas puras de Sn ya que, en el caso de las partículas soportadas sobre carbón, el área total se vería afectada por la alta superficie específica del carbón, que en este caso no es electrocatalítica. Las estimaciones del área se llevaron a cabo sobre las partículas comerciales de 150 nm y sobre las nanopartículas puras de Sn de Sn de 15 nm.

El área obtenida mediante la técnica de adsorción de N₂ para las partículas de Sn de 150 nm fue de 4,5 m² g⁻¹. Utilizando este resultado se calcularon la densidad de corriente real y la velocidad de producción real de los experimentos realizados. Teniendo en cuenta el área geométrica de 10 cm² y la carga de Sn de 0,7 mg Sn cm⁻² del electrodo con partículas de Sn de 150 nm de tamaño, obtenemos un área total estimada de electrocatalizador de 337,5 cm². Este valor se corresponde con una relación de 33,7 cm² reales/ cm² geométricos.

Por otro lado, el área obtenida mediante absorción de N₂ para las nanopartículas de Sn de 15 nm fue de 7,7 m² g⁻¹. Siguiendo el mismo procedimiento que con las partículas de 150 nm, se utilizó este valor para calcular la velocidad de producción real y el valor de densidad de corriente real obtenidos usando los electrodos GDEs. En este caso el área total electroactiva estimada del electrodo de 10 cm² fue de 577,5 cm², lo que se corresponde con una relación de 57,75 cm² reales/ cm² geométricos.

Los resultados de densidad de corriente real y velocidad real para los electrodos particulados de 150 nm y los GDEs con partículas de Sn de 15 nm soportadas sobre carbono se recogen en la Tabla 2.14. Todos estos resultados fueron obtenidos operando con la misma relación Q/A de 0,57 mL min⁻¹ cm⁻².

	Densidad de corriente geométrica (mA cm ⁻²)	Amperios totales (A)	Densidad de corriente real (mA cm ⁻²)	Eficiencia Faradaica (%)	Velocidad geométrica (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Velocidad real (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Concentración de Formiato (mg L ⁻¹)
Sn 150 nm	60	0,6	1,78	69,7	2,17	6,42 [.] 10 ⁻²	1026
	90	0,9	2,67	68,8	3,21	9,50·10 ⁻²	1519
	120	1,2	3,56	60,2	3,74	1,11 [.] 10 ⁻¹	1772
	150	1,5	4,44	53,3	4,15	1,23·10 ⁻¹	1964
Sn-GDE (15 nm)	90	0,9	1,67	69,3	3,23	5,60 [.] 10 ⁻²	1532
	150	1,5	2,78	70,2	5,45	9,44·10 ⁻²	2583
	200	2	3,46	54,1	5,61	9,71·10 ⁻²	2656

Tabla 2.14. Valores de velocidad de producción real y densidad de corriente real para electrodos particulados de 150 nm y electrodos GDE.

En la Figura 2.21 se representa la velocidad real frente a la densidad de corriente real para una mejor comparación de resultados. Adicionalmente, se incluyen puntos obtenidos con un electrodo de placa plana de Sn para comparar también con estos valores, asumiendo que en el electrodo de placa plana el área electroactiva será muy similar al área geométrica. Por lo tanto, puede asumirse también que, con los electrodos de placa plana, los valores de velocidad de producción y densidad de corriente geométrica son los mismos que los valores reales. Estos experimentos se llevaron cabo según lo descrito en la sección "*2.1.1. Sistema experimental*". Los resultados están recogidos en la Tabla 2.15 y también fueron llevados a cabo a una relación Q/A de 0,57 mL min⁻¹ cm⁻².

Tabla 2.15. Velocidad de formación, eficiencia faradaica y densidad de corriente del electrodo de placa plana de Sn.

	Densidad de corriente geométrica (mA cm ⁻²)	Densidad de corriente real (mA cm ⁻²)	Eficiencia Faradaica (%)	Velocidad de producción (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Concentración de formiato (mg L ⁻¹)
	1,75	1,75	80,9	7,33 [.] 10 ⁻²	34
Placa de	2,50	2,50	65,6	8,50·10 ⁻²	45
Sn	3,65	3,65	60,2	1,14·10 ⁻¹	54
	4,50	4,50	56,1	1,31·10 ⁻¹	62

Como se aprecia en la Figura 2.21, los distintos electrodos considerados en el estudio siguen una tendencia similar en la evolución de la velocidad real de producción cuando se incrementa la densidad de corriente real. En concreto, los resultados de eficiencia faradaica y velocidades de producción reales de los electrodos con partículas de Sn de 15 y 150 nm a una densidad de corriente real de 1,67 - 1,78 y 2,67 - 2,78 mA cm⁻², son muy similares a pesar de la diferencia en el tamaño de partícula. De acuerdo con este resultado, el hecho de que diferentes electrodos con diferentes tamaños de partículas de Sn presenten un comportamiento similar puede sugerir que el mayor efecto asociado a disminuir el tamaño de partícula de 150 nm a 15 nm es el incremento en el área total electroactiva. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis, no se han observado otros efectos electrocatalíticos en el rango de densidades de corriente (1,5 - 4,5 mA cm⁻² aprox.) y de tamaño de partícula de Sn (15 - 150 nm) estudiados al disminuir el tamaño de partícula.



Figura 2.21. Velocidad real de producción de formiato (A) y eficiencia faradaica (B) para electrodos de placa plana Sn, electrodos particulados de 150 nm y electrodos GDEs con partículas de Sn de 15 nm.

Por otro lado, al incrementar la densidad de corriente real desde 2,78 hasta 3,46 mA cm⁻², se observa un descenso en la eficiencia faradaica desde 70% hasta 54% en el caso del electrodo GDE con partículas de Sn de 15 nm. Por otro lado, en el caso del electrodo particulado con un tamaño de partícula de 150 nm la eficiencia faradaica solo cae desde 68,7% hasta 60% en el

mismo intervalo de corriente. Sin embargo, a pesar de este descenso, se puede observar en la Figura 2.21 que los 3 electrodos presentan la misma tendencia y obtienen valores similares en el mismo orden de magnitud en la velocidad de producción de formiato real frente a la densidad de corriente real.





La relación entre el área electrocatalítica total estimada y la producción de formiato en moles por segundo para diferentes densidades de corriente está representada en la Figura 2.22. Como puede apreciarse hay una relación lineal entre el área y la producción de formiato, Hay que destacar que los valores se obtuvieron de electrodos con distinta configuración y distinto tamaño de partículas. A densidades de corriente reales de 2,6 y 3,6 mA cm⁻² el comportamiento en términos de moles de formiato por segundo sigue la misma tendencia lineal. Esta relación entre área total y producción de moles de formiato por segundo sugieren también que el mayor efecto de disminuir el tamaño de partícula en los electrodos de Sn para electrorreducción de CO₂ hacia formiato es un incremento en el área electrocatalítica total.

Por lo tanto, en vista de los resultados obtenidos, se puede asumir que el comportamiento de los electrodos de placa plana de Sn, los electrodos particulados con partículas de 150 nm y los electrodos GDEs con partículas de Sn de 15 nm es similar teniendo en cuenta la densidad de corriente y velocidades de producción reales. Esto también sugiere que la aproximación del área electrocatalítica de las partículas de Sn de 150 nm y 15 nm puede considerarse una buena estimación del valor real del área electrocatalítica. Si esto no fuese así, los valores obtenidos para electrodos de placa plana de Sn, particulados y GDE no presentarían similar tendencia ni similares valores de densidad de corriente real y velocidad real de producción de formiato.

Teniendo esto en cuenta, parece que la adsorción de N₂ proporciona valores de relación área/masa que pueden ser una buena aproximación para la estimación del área electrocatalítica de electrodos con partículas de Sn, en el rango de densidades y tamaño de partículas estudiados.

Por lo tanto, desde un punto de vista macroscópico, el incremento en la densidad de corriente geométrica y la velocidad de producción geométrica es debido principalmente al incremento del área electrocatalítica al usar partículas de menor tamaño. Este incremento en el área electrocatalítica permite también alcanzar mayores concentraciones de formiato en los electrodos con partículas cada vez más pequeñas de Sn.

2.2.5. Propuesta de mejora del proceso: diseño de un sistema para trabajar en fase gas

Como ya se ha comentado, lograr obtener una concentración de producto formiato a la salida del reactor es uno de los aspectos fundamentales a tener en cuenta para una futura implementación a escala industrial de este proceso.

El gasto energético del proceso de purificación/concentración del ácido fórmico/formiato en una etapa posterior para alcanzar una concentración lo suficientemente alta para su aplicación práctica, se ha identificado como un punto crítico en la viabilidad de este tipo de procesos (Dominguez-Ramos et al., 2015). Sin embargo, las concentraciones de formiato obtenidas aún están lejos de la más utilizadas en la práctica a nivel comercial (por ej., 85% w/w) sin una etapa adicional de concentración, y la concentración de producto es una variable que no se tiene en cuenta en muchos estudios.

Para aumentar la concentración de formiato se propone un sistema en el que se prescinda del electrolito soporte. El uso de electrolitos supone además un coste adicional, por lo que su eliminación contribuiría a la viabilidad económica de este tipo de procesos electroquímicos (Dominguez-Ramos et al., 2015; Oloman and Li, 2008). En este diseño se propone que la alimentación en el lado del cátodo sea únicamente una mezcla de CO_2 saturado de vapor de agua. Para este diseño también se necesita una nueva configuración de electrodo. Este nuevo electrodo se fabrica depositando directamente sobre la membrana de Nafion las partículas de Sn, Para ello primero se prepara una tinta catalítica con partículas de Sn de 15 nm soportadas sobre carbono similar a la empleada en los electrodos GDEs (sección *"2.1.2.3. Electrodos de difusión de gas* (GDE)"). Esta tinta se deposita mediante esprayado sobre la membrana de Nafion una temperatura entre 70 y 80°C. Durante este proceso el control de temperatura es de vital importancia dado que, por un lado, por encima de 100°C el Nafion empieza a degradarse y, por otro lado, en el caso de no alcanzarse una temperatura suficientemente elevada, el disolvente de la tinta podría mojar la membrana al no evaporarse directamente al entrar en contacto con su superficie. Esto provocaría que se combase la membrana, impidiendo una distribución uniforme del catalizador. Además, en esta configuración se utiliza una rejilla de acero recubierta de Sn,



que actúa como soporte y como colector de corriente. En la Figura 2.22 puede verse un esquema de esta instalación experimental.

Figura 2.22. Esquema de la configuración de electrodo y de la instalación experimental con alimentación gaseosa.

Para estudiar el comportamiento de este tipo de configuración se llevaron a cabo pruebas preliminares en una instalación experimental en la que la alimentación de CO₂ se hace pasar por un borboteador para saturar la corriente gaseosa. Como puede verse en la Figura 2.22, se colocó la celda electroquímica inmediatamente después a la salida del borboteador. Un serpentín refrigerador se utilizó para condensar los productos que salían de la celda electroquímica. En la Tabla 2.15 se recogen algunos resultados de estas pruebas preliminares. Estos resultados se obtuvieron a una densidad de corriente de 45 mA cm⁻² y un caudal de CO₂ de 200 mL min⁻¹. La media de la relación Q/A observada, es decir, la relación de la cantidad de líquido condensado y recogido por unidad de tiempo y cm² de electrodo fue de 0.015 mL min⁻¹ cm⁻².

[HCOO ⁻] (g L ⁻¹)	FE%	Velocidad (mmol $m^{-1} s^{-1}$)	Potencial de celda (V)	Consumo (kWh/kmol)	[HCOO ⁻] media (g L ⁻¹)	FE media%	Desv, Est, %	Consumo medio (kwh/kmol)
23,4	54,3	1,27	2,75	272				
23,0	64,4	1,50	2,70	225	22.0	FF 7	0.7	260
19,8	43,5	1,01	2,76	340	22,0	55,7	9,7	209
25,1	60,7	1,41	2,70	239				

Tabla 2.15. Resultados preliminares con el sistema de alimentación gaseosa.

En primer lugar, destaca que se obtienen unos resultados de concentración muy elevada, de casi 23 g L^{-1} con una eficiencia faradaica del 55% y a una densidad de corriente de 45 mA cm⁻².

Por otro lado, también se observa que la velocidad de producción de formiato se encuentra en el mismo orden de magnitud que con los electrodos GDEs aunque es algo menor. A pesar de esta reducción en la velocidad se obtiene una elevada concentración de formiato, de aproximadamente 0,5 M, que como se comentó en secciones anteriores, podría ser utilizado directamente como combustible en pilas de combustible de ácido fórmico/formiato directo. También hay que resaltar que esta alta concentración se obtuvo a 45 mA cm⁻², lo que se traduce en un menor sobrepotencial en comparación con los electrodos GDE, por lo que con esta nueva configuración de celda conseguimos un menor consumo de energía por kmol de formiato producido. En esta instalación experimental preliminar se observó también que la relación de vapor/CO₂ alimentado a la celda tenía gran influencia en el funcionamiento del sistema, por lo que es necesario un sistema más complejo de la alimentación gaseosa de la celda para obtener un mayor control sobre esta variable.

Para conseguir un mayor control sobre la alimentación de la celda se propuso una instalación experimental que consta de las siguientes partes:

- Un equipo que permite realizar una mezcla de un caudal conocido de CO₂ y otro caudal de agua a una determinada temperatura (Vapour Delivery Module(VDM), Bronkhorst). Se puede así controlar de forma rigurosa la cantidad de vapor y CO₂ que se introduce en la celda.
- Un medidor de humedad relativa a la entrada de la celda para monitorizar las condiciones de entrada.
- Instrumentación para medir la presión y temperatura a la salida y entrada de la celda.
- Un serpentín de refrigeración para condensar todos los productos de salida de la celda electroquímica.

En la Figura 2.23 se representa un esquema de esta instalación. Esta propuesta de planta sería de utilidad en estudios futuros para encontrar las condiciones óptimas de alimentación de la celda, ayudando a estudiar la influencia de las variables de operación como la densidad de corriente o la relación de caudal de vapor/CO₂. También servirá como sistema experimental base para nuevas configuraciones de electrodo que trabajasen con alimentación gaseosa en trabajos futuros.



Figura 2.23. Propuesta de planta a escala de laboratorio para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato en fase gas.

2.3. Referencias del Capítulo 2

- Alvarez-Guerra, M., Del Castillo, A., Irabien, A., 2014. Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. Chem. Eng. Res. Des. 92, 692–701.
- Alvarez-Guerra, M., Quintanilla, S., Irabien, A., 2012. Conversion of carbon dioxide into formate using a continuous electrochemical reduction process in a lead cathode. Chem. Eng. J. 207– 208, 278–284.
- An, L., Chen, R., 2016. Direct formate fuel cells: A review. J. Power Sources 320, 127–139.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. Electrochemical methods: fundamentals and applications. Wiley.
- Chee, S.S., Lee, J.H., 2012. Reduction synthesis of tin nanoparticles using various precursors and melting behavior. Electron. Mater. Lett. 8, 587–593.
- Dominguez-Ramos, A., Singh, B., Zhang, X., Hertwich, E.G., Irabien, A., 2015. Global warming footprint of the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. J. Clean. Prod. 104, 148–155.
- Kapusta, S.D., Hackerman, N., 1980. Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions. Electrochim. Acta 25, 1625–1639.

- Lv, W., Zhang, R., Gao, P., Lei, L., 2014. Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode. J. Power Sources 253, 276–281.
- Lv, W., Zhou, J., Kong, F., Fang, H., Wang, W., 2016. Porous tin-based film deposited on copper foil for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. Int. J. Hydrogen Energy 41, 1585–1591.
- Montgomery, D.C., 1997. Design and analysis of experiments. Wiley.
- Oloman, C., Li, H., 2008. Electrochemical processing of carbon dioxide. ChemSusChem 1, 385– 391.
- Prakash, G.K.S., Viva, F.A., Olah, G.A., 2013. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion®coated electrode for a fuel-cell-like device. J. Power Sources 223, 68–73.
- Sánchez-Sánchez, C.M., Expósito, E., Solla-Gullón, J., García-García, V., Montiel, V., Aldaz, A., 2003. Calculation of the Characteristic Performance Indicators in an Electrochemical Process. J. Chem. Educ. 80, 529–533.

Conclusiones

Conclusions

CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES

3.1. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a lo largo de la presente tesis doctoral han sido difundidas a través de comunicaciones presentadas en congresos internacionales y revistas científicas incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*. Los artículos elaborados para revistas científicas se listan a continuación indicando el índice de impacto, así como la posición de la revista dentro de la categoría de Ingeniería Química, disponibles en la plataforma *ISI Web of Knowledge*. El listado completo de comunicaciones en congresos se detalla en el anexo.

- Manuel Alvarez-Guerra, Andrés Del Castillo, Angel Irabien. 2014. Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. Chemical Engineering Research and Design. 92, 4, 692–701. *Índice de impacto: 2.348. Posición: 41/135 (primer tercil).*
- Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Angel Irabien. 2014. Continuous Electroreduction of CO₂ to Formate Using Sn Gas Diffusion Electrodes. AIChE Journal. 60, 10, 3557-3564. *Índice de impacto: 2,748. Posición: 24/135 (primer cuartil).*
- Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. 2015. Applied Energy. 157, 165–173. *Índice de impacto: 5.746. Posición: 6/135 (primer decil).*
- 4. Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. 2017. Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate. Journal of CO₂ Utilization. 18, 222–228. *Índice de impacto: 4.292. Posición: 15/135 (primer cuartil).*

Las principales conclusiones extraídas de este trabajo, en relación con la mejora de un proceso continuo de electrorreducción de CO₂ hacia formiato, empleando para ello Sn en diferentes configuraciones de electrodo como electrocatalizador son las siguientes:

 A lo largo de esta tesis se observa la mejora significativa en el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato usando Sn como electrocatalizador en electrodos con diferente configuración: placa plana de Sn, electrodos con partículas de Sn comerciales de 150 μm y de 150 nm, y electrodos de difusión de gas (GDEs) con nanopartículas de Sn sintetizadas.

Mejor punto	Placa Sn	Sn 150 µm	Sn 150 nm		Sn-GDE	
Velocidad de producción (mmol $m^{-2} s^{-1}$)	0,44	1,4	3,21	5,45	5,77	4,38
Eficiencia Faradaica (%)	70	70	70	70	55	42,3
Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	12	40	90	150	200	200
HCOO ⁻ (g L ⁻¹)	0,14	1,3	1,5	2,5	10,3	16,9

Tabla 4.1. Evolución de los resultados obtenidos en el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato usando Sn como electrocatalizador en electrodos con diferente configuración.

- Se han analizado la influencia de las variables i) densidad de corriente, ii) relación caudal de electrolito / área de electrodo, iii) carga de Sn y iv) tamaño de partícula en el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato utilizando electrodos de Sn:
 - i. Respecto a la influencia de la densidad de corriente, se ha observado que un aumento en la densidad de corriente provoca un aumento en la velocidad de producción de formiato, y, por lo tanto, en la concentración de formiato obtenida, a costa de un descenso en la eficiencia faradaica. También se ha observado que se llega a un punto en el que a pesar de incrementar la densidad de corriente no se produce un aumento de la velocidad de producción, tan solo se observa el descenso en la eficiencia faradaica.
 - ii. Aumentar la relación caudal/área en determinadas condiciones puede producir un incremento de la eficiencia faradaica. Sin embargo, en general, esta variable presenta poca influencia en tanto en la velocidad de producción como en la eficiencia faradaica. A pesar de esto, es crítico mantener la relación caudal de electrolito / área de electrodo lo más baja posible para incrementar la concentración de formiato a la salida del reactor.
 - iii. Se ha observado que una carga de Sn elevada produce la aglomeración de partículas sobre la superficie del electrodo, formando una capa compacta y perjudicando el proceso de electrorreducción de CO₂ hacia formiato. Por otro lado, el empleo de cargas bajas de Sn presenta el inconveniente de una rápida degradación del electrodo. Se ha observado experimentalmente que una carga de 0.7 mg de Sn cm⁻² proporciona buenos resultados en cuanto a velocidad de producción, eficiencia faradaica y vida útil del electrodo.
 - iv. Un menor tamaño de partícula proporciona una mayor superficie electrocatalítica por mg de catalizador, lo que se traduce en la posibilidad de trabajar a mayores

densidades de corriente geométricas. Esto proporciona mayores velocidades geométricas a medida que se disminuye el tamaño de partícula. Debido a este incremento en la velocidad es posible alcanzar altas concentraciones de formiato utilizando nanopartículas de Sn no comerciales.

- Teniendo en cuenta los distintitos electrodos utilizados en esta tesis, los mejores resultados se obtuvieron con los electrodos GDEs. A densidad de corriente de 150 mA cm⁻² se obtuvieron concentraciones de 2,5 g L⁻¹ con eficiencia faradaica de 70%. Aumentando la densidad de corriente a 200 mA cm⁻² y con un flujo de catolito más bajo, se alcanzaron concentraciones cercanas a los 17 g L⁻¹ y con una velocidad de producción de 4,38 mmol m⁻² s⁻¹, pero a expensas de una eficiencia faradaica del 42%.
- Se ha desarrollado un método sencillo y rápido para la síntesis de nanopartículas de Sn.
 Este método permite sintetizar partículas tanto puras como soportadas sobre carbono, esféricas y de un tamaño de 15 nm.
- Se ha demostrado la viabilidad de trabajar con alimentación gaseosa de CO₂ y H₂O en la celda electroquímica, eliminando el catolito líquido. Para ello se depositaron las nanopartículas de Sn directamente sobre la membrana de Nafion 117. Con esta configuración se ha logrado obtener unas concentraciones de formiato más altas y con un consumo energético 50% más bajo que con los electrodos GDE.

3.2. Trabajo futuro

En relación con los resultados de la presente tesis doctoral, se consideran relevantes las siguientes líneas para el progreso científico-técnico futuro:

- Profundizar en los estudios de alimentación en fase gas de la celda electroquímica. Además de los prometedores resultados en términos de menor consumo energético obtenidos en esta tesis, una eliminación o reducción del electrolito proporciona ventajas muy importantes desde un punto de vista económico al reducir el coste de electrolitos soporte y aumentar la concentración de formiato a la salida del reactor.
- Encontrar una reacción de interés que fuese posible llevar a cabo en el compartimento anódico podría aumentar la viabilidad económica. Esto permitiría obtener productos de interés tanto en el compartimento catódico como anódico del mismo reactor electroquímico.
- Como se ha comentado a lo largo de este trabajo, la concentración de formiato obtenida a la salida del reactor es crítica para la implantación a escala industrial de este proceso. En este sentido, continuar con la mejora del proceso para obtener mayores concentraciones de formiato, combinando alta eficiencia faradaica, alta velocidad de producción y bajo consumo energético, es de vital importancia. Para alcanzar estas

mejoras, los futuros esfuerzos de investigación podrían orientarse hacia la mejora de los electrocatalizadores o nuevas arquitecturas de celda y configuraciones de electrodos con condiciones de operación optimizadas.

- Otro factor clave en este proceso es el tiempo de vida de los electrodos, por lo que son necesarios estudios en los que se lleven a cabo experimentos a largos tiempos de operación para analizar la degradación de los electrodos en este proceso.
- Una vez desarrollado un proceso a escala laboratorio con unas eficiencias y rendimiento de producto que apuntasen a su viabilidad práctica, será necesario finalmente llevar a cabo experiencias a mayor escala, más próximas a la escala industrial, para confirmar esa viabilidad técnica. Además, serán necesarios también trabajos futuros para evaluar la sostenibilidad del proceso de valorización electroquímica de CO₂ a formiato desarrollado, considerando su ciclo completo de vida, con el fin de garantizar su viabilidad económica con un perfil ambiental favorable.

CHAPTER 3. CONCLUSIONS

3.1. Conclusions

The conclusions obtained during this PhD thesis have been disseminated by means of communications presented in international conferences and scientific papers in journals included in the *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*. The manuscripts published in scientific journals are listed below, showing the impact factor and the position of the journal in the category of Chemical Engineering, both available in *ISI Web of Knowledge*. The complete list of communications in conferences is detailed in the annex.

- Manuel Alvarez-Guerra, Andrés Del Castillo, Angel Irabien. 2014. Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. Chemical Engineering Research and Design. 92, 4, 692–701. *Impact factor: 2.348. Position: 41/135 (first tertile).*
- Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Angel Irabien. 2014. Continuous Electroreduction of CO₂ to Formate Using Sn Gas Diffusion Electrodes. AIChE Journal. 60, 10, 3557-3564. *Impact factor: 2,748. Position: 24/135 (first quartile).*
- Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. 2015. Applied Energy. 157, 165–173. *Impact factor: 5.746. Position: 6/135 (first decile).*
- Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. 2017. Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate. Journal of CO₂ Utilization. 18, 222–228. *Impact factor: 4.292. Position: 15/135 (first quartile).*

The main conclusions derived from this work related to the improvement of a continuous process of CO₂ electroreduction to formate, using Sn as electrocatalyst in different electrode configurations, are the following:

 Throughout this thesis a significant improvement in the process of CO₂ electroreduction to formate is observed using Sn as electrocatalyst in electrodes with different configuration: Sn flat plate, electrodes with commercial Sn particles of 150 µm and 150 nm, and Gas Diffusion Electrodes (GDEs) with synthesized Sn nanoparticles.

Best Point	Sn Plate	Sn 150 µm	Sn 150 nm		Sn-GDE	
Rate (mmol m ⁻² s ⁻¹)	0.44	1.4	3.21	5.45	5.77	4.38
Faradaic Efficiency (%)	70	70	70	70	55	42.3
Current density (mA cm ⁻²)	12	40	90	150	200	200
$HCOO^{-1}$ (g L ⁻¹)	0.14	1.3	1.5	2.5	10.3	16.9

Table 4.2. Results evolution of the result obtained in the process of CO_2 electroreduction to formate using Sn as electrocatalyst in electrodes with different configuration.

- The influence of the variables i) current density, ii) flow rate of electrolyte / electrode area, iii) load of Sn and iv) particle size in the electroreduction process of CO₂ to formate using Sn electrodes has been analyzed:
 - i. Regarding the influence of current density, it has been observed that an increase in current density causes an increase in the rate of formate production, and, therefore, in the concentration of formate obtained, at the expense of a decrease in faradaic efficiency. It has also been found that a point is reached where, despite increasing the current density, there is no increase in formate rate, and only a fall in faradaic efficiency is observed.
 - ii. Increasing the flow/area ratio under certain conditions could increase the faradaic efficiency. However, in general, this variable has little influence on both production rate and faradaic efficiency. Despite this, it is critical to keep the electrolyte / electrode area ratio as low as possible to increase the concentration of formate at the reactor output stream.
 - iii. It has been observed that a high Sn load causes the agglomeration of particles on the surface of the electrode, forming a compact layer and harming the electroreduction process of CO₂ to formate. On the other hand, the use of low Sn loads has the disadvantage of a fast degradation of the electrode. It has been experimentally found that a load of 0.7 mg of Sn cm⁻² provides satisfactory results in terms of production rate, faradaic efficiency and electrode life.
 - A smaller particle size provides a greater electrocatalytic surface per mg of catalyst, which makes it possible to work at higher geometric current densities. This provides higher geometric rates as the particle size decreases. Due to this increase in rate it is possible to achieve high formate concentrations using noncommercial Sn nanoparticles.

- Considering the different electrodes used in this thesis, the best results were obtained with the GDEs electrodes. At a current density of 150 mA cm⁻², concentrations of 2.5 g L⁻¹ were obtained with a faradaic efficiency of 70%. Increasing the current density to 200 mA cm⁻² and with a lower catholyte flow, concentrations close to 17 g L⁻¹ were achieved and with a production rate of 4.38 mmol m⁻² s⁻¹, but at the expense of a 42% faradaic efficiency.
- A simple and fast method for the synthesis of Sn nanoparticles has been developed. This method makes it possible to synthesize both pure and supported particles on carbon, spherical and with a size of 15 nm.
- The viability of working with gaseous CO₂ and H₂O feed in the electrochemical cell has been demonstrated, avoiding the liquid catholyte. To do this, the Sn nanoparticles were deposited directly on the Nafion 117 membrane. With this configuration, higher formate concentrations have been achieved and with 50% lower energy consumption than with the GDE electrodes.

3.2. Further Work

In relation to the results of this doctoral thesis, the following lines are considered relevant for future scientific-technical progress:

- To deepen in the studies of gas phase feeding of the electrochemical cell. In addition
 to the promising results in terms of lower energy consumption obtained in this thesis,
 an elimination or reduction of the electrolyte provides very important advantages from
 an economic point of view by reducing the cost of support electrolytes and increasing
 the concentration of formate at the exit of the reactor.
- Finding a reaction of interest that could be carried out in the anodic compartment could increase the economic viability. This would make it possible to obtain products of interest in both the cathodic and the anodic compartments of the same electrochemical reactor.
- As discussed throughout this work, the concentration of formate obtained at the output of the reactor is critical for the implementation at industrial scale of this process. In this sense, working on the improvement of the process to obtain higher formate concentrations, combining high faradaic efficiency, high production rate and low energy consumption, is of vital importance. To achieve these improvements, future research efforts could be oriented towards the improvement of electrocatalysts or new cell architectures and electrode configurations with optimized operating conditions.

- Another key factor in this process is the lifetime of the electrodes, so studies with long
 operation times are necessary to analyze the degradation of the electrodes in this
 process.
- Once a laboratory-scale process has been developed with efficiencies and formate production that point to its practical viability, it will finally be necessary to carry out experiments at larger-scale, closer to the industrial scale, to confirm this technical viability. In addition, future work will also be necessary to evaluate the sustainability of the electrochemical valorization process of CO₂ to formate developed, considering its complete life cycle, in order to guarantee its economic viability with a favourable environmental profile.

Artículos científicos

Scientific Articles

CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

4.1. Manuel Alvarez-Guerra, Andrés Del Castillo, Angel Irabien. 2014. Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. Chemical Engineering Research and Design. 92, 4, 692–701.

Resumen:

La reducción electroquímica del CO₂ se ha destacado como un método prometedor para la valorización del CO₂ hacia productos químicos de utilidad. Este trabajo estudia la influencia de variables clave en el funcionamiento de un sistema experimental para la electrorreducción en continuo de CO₂ hacia formiato, utilizando para ello un electrodo de placa plana de Sn como electrodo de trabajo. Los resultados obtenidos se compararon con resultados obtenidos en estudios previos utilizando como electrodo de trabajo una placa plana de Pb. Al igual que se observó previamente con los electrodos de placa plana de plomo, la influencia de la densidad de corriente ("i") utilizando electrodos de placa plana de Sn es notable. Incrementando la densidad de corriente por encima de un valor límite de 8,5 mA cm⁻², se produjeron importantes aumentos en la velocidad de producción de formiato a costa de disminuir la eficiencia faradaica. Sin embargo, al contrario de lo observado con electrodos de placa plana de Pb, el comportamiento de los electrodos de Sn mejoró cuando se aumentó la relación caudal electrolito / área de electrodo en el rango estudiado (0,57 – 2,3 mL min⁻¹ cm⁻²). De esta forma, el uso de Sn como cátodo permitió alcanzar velocidades de producción de formiato un 25% mayores que con los electrodos de placa plana de Pb. Todo ello, con eficiencias faradaicas cercanas a 70%, 15 puntos porcentuales superiores a las obtenidas con electrodos de placa plana de Pb. Los resultados obtenidos refuerzan el interés en el Sn como material electrocatalítico para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato.

Original abstract:

Electrochemical reduction has been pointed out as a promising method for CO₂ valorisation into useful chemicals. This paper studies the influence of key variables on the performance of an experimental system for continuous electro-reduction of CO₂ to formate, when a tin plate is used as working electrode. Particular emphasis is placed on comparing the performance of Sn and Pb as cathodes. As was previously found with Pb, the influence of current density ("j") using Sn was particularly noteworthy, and when j was raised up to a limit value of 8.5 mA cm⁻², important increases of the rate of formate production were observed at the expense of lowering the Faradaic efficiency. However, unlike what was found with Pb, the performance using Sn improved when the electrolyte flow rate/electrode área ratio was increased within the range studied (0.57–2.3)

mL min⁻¹ cm⁻²). In this way, the use of Sn as cathode allowed achieving rates of formate production that were 25% higher than the maximum rates obtained with Pb, together with Faradaic efficiencies close to 70%, which were 15 points higher than those with Pb. These results reinforce the interest in Sn as electrode material in the electro-reduction of CO₂ to formate.

Contents lists available at ScienceDirect



Chemical Engineering Research and Design



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

Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode



Manuel Alvarez-Guerra*, Andrés Del Castillo, Angel Irabien

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, ETSIIT, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, Spain

ABSTRACT

Electrochemical reduction has been pointed out as a promising method for CO_2 valorisation into useful chemicals. This paper studies the influence of key variables on the performance of an experimental system for continuous electro-reduction of CO_2 to formate, when a tin plate is used as working electrode. Particular emphasis is placed on comparing the performance of Sn and Pb as cathodes. As was previously found with Pb, the influence of current density ("j") using Sn was particularly noteworthy, and when j was raised up to a limit value of 8.5 mA cm⁻², important increases of the rate of formate production were observed at the expense of lowering the Faradaic efficiency. However, unlike what was found with Pb, the performance using Sn improved when the electrolyte flow rate/electrode area ratio was increased within the range studied (0.57–2.3 mL min⁻¹ cm⁻²). In this way, the use of Sn as cathode allowed achieving rates of formate production that were 25% higher than the maximum rates obtained with Pb, together with Faradaic efficiencies close to 70%, which were 15 points higher than those with Pb. These results reinforce the interest in Sn as electrode material in the electro-reduction of CO_2 to formate.

 $\ensuremath{\mathbb{O}}$ 2013 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Carbon dioxide; Valorisation; Electrochemical reduction; Formate; Continuous filter-press cell; Sn cathode

Introduction

Fossil fuels (i.e. oil, coal and natural gas) represented 81.1% of the total primary energy supply in the world in 2010, while renewable energies only accounted for 13.2% (IEA, 2011). Although the final objective for many countries is to phase out fossil fuels in heat and power production as well as in the transport sector (Toftegaard et al., 2010), prospects for the future indicate that the shift to renewable energy sources is slow and that the world energy supply will still depend on fossil fuels in the next decades.

The anthropogenic emissions of carbon dioxide (CO₂), which is the most significant greenhouse gas, are a major cause of global climate change (Figueroa et al., 2008), and they represent a complex challenge that needs to be tackled. Among the different alternatives that are being considered, the so-called "CO₂ valorisation" or "CO₂ chemical recycling" to convert CO₂ into useful and valuable products such as fuels or other derived hydrocarbons (Arakawa et al., 2001; Jiang et al., 2010; Mikkelsen et al., 2010; Quadrelli et al., 2011; Yu et al., 2008) appears as an innovative and attractive option, which has been regarded as a feasible and powerful new approach that is entering the stage of gradual practical implementation (Olah et al., 2009, 2011). Particularly, electrochemical valorisation of CO₂ is receiving increasing attention over the last years. Several papers can be found in the literature that have reviewed different efforts in the study of CO₂ electro-reduction and have discussed mechanistic aspects and reaction pathways (Chaplin and Wragg, 2003; Gattrell et al., 2006; Jitaru et al., 1997; Jitaru, 2007; Lee et al., 2009; Spinner et al., 2012; Sánchez-Sánchez et al., 2001; Whipple and Kenis, 2010).

Valorisation of CO_2 by electrochemical reduction is based on the supply of electrical energy to establish a potential between two electrodes in order to allow CO_2 to be converted into reduced forms. Different authors have suggested that the electrochemical valorisation of CO_2 may be an excellent way

0263-8762/\$ – see front matter © 2013 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.002

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 942 20 67 77; fax: +34 942 20 15 91. E-mail address: alvarezgm@unican.es (M. Alvarez-Guerra).

Received 31 July 2013; Received in revised form 26 October 2013; Accepted 3 November 2013

of storing intermittent and unpredictable renewable energy, which can be used for supplying the electricity required for this process (Agarwal et al., 2011; Chen and Kanan, 2012; Narayanan et al., 2011; Olah et al., 2011; Prakash et al., 2013; Wang et al., 2013; Whipple et al., 2010). A negative public opinion to CO₂ storage, which has already been detected recently in the lack of social acceptance of some projects for storing captured CO₂, may hamper its implementation (Ashworth et al., 2012; Terwel and Daamen, 2012; Terwel et al., 2012; Upham and Roberts, 2011) and therefore may increase the interest in finding ways of converting captured CO₂ into useful products. Particularly, coupled to a renewable energy source such as wind or solar, electrochemical processes for CO₂ conversion could generate carbon neutral fuels or industrial chemicals that are conventionally derived from petroleum (Kuhl et al., 2012), and at the same time, could also allow the storage of electrical energy in chemical forms, which has been remarked as a key aspect for levelling the output from intermittent electricity sources such as wind and solar (Whipple and Kenis, 2010). Since electricity is difficult to store on a large scale, its production has to closely follow the demand and to adapt to fluctuations; however, renewable energies such as solar and wind are intermittent and not able to follow closely the demand (i.e. solar energy cannot be produced during the night or with cloudy weather, while wind does not blow constantly), so storage of electricity to balance fluctuations in demand and production cycles is considered to be essential for the use of renewable energies on a large scale (Olah et al., 2011; Prakash et al., 2013). In this way, it has been highlighted that if the electrochemical reduction of CO₂ to liquid chemical compounds could be made with high efficiencies, it could become a sustainable approach in the future for the production of liquid fuels, providing a high energy density means of storing renewable electricity as chemical energy (Gattrell et al., 2006; Kuhl et al., 2012; Narayanan et al., 2011; Olah et al., 2011; Prakash et al., 2013; Whipple et al., 2010).

In the electro-reduction of CO_2 , the type of products, as well as the yield in which they can be obtained, are strongly dependent on different factors, emphasising the nature and form of the material used as cathode, the medium where the reaction occurs or the conditions of pressure and temperature (Hori et al., 1994; Jitaru et al., 1997; Jitaru, 2007; Sánchez-Sánchez et al., 2001). Among the number of useful products into which CO₂ can be electrochemically reduced, conversion to formic acid/formate appears to have the best chance for the practical development of technical and economically viable processes (Oloman and Li, 2008). Apart from its different traditional industrial uses, including textile finishing or additive in animal feeds (Kirk-Othmer, 2004), a growing demand for formic acid in pharmaceutical synthesis and in paper and pulp production has been reported (Innocent et al., 2009). Furthermore, formic acid has been pointed out as one of the most promising candidate fuels for fuel cells (Rees and Compton, 2011; Yu and Pickup, 2008) and recently has been proposed as an optimal hydrogen carrier (Grasemann and Laurenczy, 2012; Prakash et al., 2013). However, formate/formic acid is currently mainly produced by the oxidation of hydrocarbons or by thermo-chemical processes based on the carbonylation of methanol or sodium hydroxide (Kirk-Othmer, 2004), which have negative environmental impacts (Li and Oloman, 2006) and are relatively expensive production processes (Agarwal et al., 2011).

As a consequence, the study of the electrochemical reduction of CO_2 to formate has attracted renewed and growing

interest over the last years. Some studies have used fixedbed reactors (Köleli et al., 2003; Köleli and Balun, 2004; Kwon and Lee, 2010) or divided H-type cells (Chen and Kanan, 2012; Kaneco et al., 1998, 1999; Li et al., 2012). Nevertheless, several works in the literature have been focussed on parallel-plate or filter-press flow-by type cells (Agarwal et al., 2011; Akahori et al., 2004; Alvarez-Guerra et al., 2012; Innocent et al., 2009; Li and Oloman, 2005, 2006, 2007; Machunda et al., 2010, 2011; Narayanan et al., 2011; Subramanian et al., 2007; Whipple et al., 2010), under different working conditions and cathodes of very different nature, such as indium-impregnated lead wire (Akahori et al., 2004), lead-plated stainless steel woven mesh (Subramanian et al., 2007), tinned-copper mesh (Li and Oloman, 2005, 2006), tin particles (shots and granules) (Li and Oloman, 2007), lead plates (Alvarez-Guerra et al., 2012; Innocent et al., 2009), or metal catalysts (such as indium, Narayanan et al., 2011; lead, Machunda et al., 2010; or tin, Agarwal et al., 2011; Machunda et al., 2011; Whipple et al., 2010) electrodeposited on different substrates. Apart from very recent investigations focussed on new gas diffusion electrodes (Li et al., 2012; Prakash et al., 2013), the CO₂ electrochemical valorisation to formate in continuous mode has been particularly studied in several works (Agarwal et al., 2011; Alvarez-Guerra et al., 2012; Li and Oloman, 2005, 2006, 2007; Subramanian et al., 2007), revealing the growing interest in this type of approach, but at the same time, emphasising that despite its great potential, there is the need for carrying on obtaining experimental evidence to guide the research efforts for developing and improving these processes.

Following previous studies of our research group using lead cathode (Alvarez-Guerra et al., 2012), the aim of this work is to analyse the influence of key variables like the current density and the electrolyte flow rate on the performance of an experimental system for continuous electro-reduction of CO₂ to formate, when a tin plate is used as working electrode in a filter-press electrochemical reactor. Special emphasis will be placed on comparing the performance of Sn plates with that of Pb plates previously reported (Alvarez-Guerra et al., 2012), and for this reason, the same approach was followed to carry out the analysis with Sn that will be presented in this paper, i.e. a 2² factorial design of experiments at different levels of current density and electrolyte flow rate, followed by subsequent more detailed studies of the influence of each of these variables on the performance of the process. These types of studies will allow the description of the system behaviour and can serve as a reference for the assessment of future advances.

Methods

In this work, the experimental laboratory system and operating conditions were the same as in our previous study using lead cathode (Alvarez-Guerra et al., 2012), with the only difference of using a tin plate (99.9% Sn, Amat Metalplast SA) as cathode. Details about the elements of the experimental set-up and about the methodology followed to carry out the experiments can be found in our previous work (Alvarez-Guerra et al., 2012). Briefly, the experimental laboratory system, whose core is a filter-press or parallel-plate type electrochemical cell (Micro Flow Cell, ElectroCell A/S), is represented in Fig. 1. A Nafion 117 cation-exchange membrane divided the cell in two separated anodic and cathodic compartments. In this study, the working electrode was a tin plate and a Dimensionally Stable Anode DSA/O₂ plate (Ir-MMO


Fig. 1 - Diagram of the experimental set-up.

(Mixed Metal Oxide) on Platinum, Electrocell A/S) was used as the counter-electrode, both electrodes with a surface area of 10 cm². A leak-free Ag/AgCl 3.4 M KCl reference electrode was assembled in a PTFE frame of the cell very close to the surface of the working electrode. Following the same pre-treatment that was used in the study with Pb electrodes (Alvarez-Guerra et al., 2012), the Sn electrode was pre-treated before the start of each experiment with 11% wt HNO₃ for 1 min and then rinsed with plenty of ultra-pure water in an ultrasound bath for 5 min. An aqueous solution 0.45 M KHCO₃ + 0.5 M KCl, which was maintained saturated with CO₂ using constant bubbling throughout the experiment, was used as catholyte, and 1 M KOH was used as anolyte.

Experiments were carried out in continuous mode with an operating time of 90 min, under room temperature and pressure, and at galvanostatic conditions with a potentiostat/galvanostat AutoLab PGSTAT 302 N (Metrohm, Inc.) that was controlled with a computer using the General Purpose Electrochemical System (GPES) software. Samples were taken at different times (15, 30, 60 and 90 min) of operation and the average value of the concentrations of these samples was obtained for each experiment. Each sample was analysed in duplicate by Ion Chromatography (Dionex ICS 1100) provided with a AS9-HC column, using a solution of Na₂CO₃ (4.5 mM) as eluent, with a flow rate of 1 mL min-¹ and a pressure of around 2000 psi, to quantify the concentration of formate produced. As explained in our previous work (Alvarez-Guerra et al., 2012), considering the intrinsic variability associated with this type of electrochemical processes, at least two experiments were always performed for each of the points studied. In this way, standard deviations for the replicates of most of the points were below 5% of the average product concentration, with maximum deviations around 10%.

The rate of formate production and the Faradaic current efficiency for formate production were used to assess the performance of the process. The rate of formate production was expressed as the quantity of formate obtained per unit of cathode area and unit of time (i.e. $mol m^{-2} s^{-1}$). The Faradaic efficiency for a certain product is a figure of merit commonly used to assess the performance of an electrochemical process; it is defined as the yield based on the electrical charge passed during electrolysis (Pletcher and Walsh, 1990), or in other words, as the percentage of the total charge supplied that is used in forming that certain product.

Results and discussion

Factorial design of experiments at different current densities and flow/electrode area ratio

The effects of current density and electrolyte flow rate on the performance of the experimental laboratory-scale electroreduction process to convert CO_2 into formate using Sn plate cathode were analysed with a 2² factorial design of experiments, following the same approach as that used in the previous study with Pb cathode (Alvarez-Guerra et al., 2012). Therefore, the variables current density (j) and "flow/area" ratio (Q/A, i.e. the feed flow rate used for the catholyte divided by the working electrode area, 10 cm²), were studied in the same ranges: 2.5–22 mA cm⁻² and 0.57–2.3 mL min⁻¹ cm⁻², respectively. Three levels (low (–), medium (0) and high (+)) within these ranges were defined for each variable: 0.57, 1.44 and 2.3 mL min⁻¹ cm⁻² for Q/A, and 2.5, 12.25 and 22 mA cm⁻² for j.

The results obtained in the different experiments carried out using a Sn plate as working electrode are summarised in Table 1. It is important to emphasise that, in each experiment, no significant changes with time were observed in the concentrations of the samples taken during the 90 min of operation. For each of the points studied, the deviations for these

(rate of	formate production and Fa	radaic efficien	icy).	Sil catiloue. levels	of the valiables	(current density	anu now/area fauoj an	u values obtailleu for t	ne two responses
Point	Measured formate concentration (mg L^{-1})	Current density (j) X1 ^a	Flow/area ratio (Q/A) X2 ^b	Rate·10 ⁴ (mol m ⁻² s ⁻¹) r	Faradaic efficiency (%) η	Normalised rate [–1, +1] r̃	Normalised Faradaic efficiency[-1, +1] $\bar{\eta}$	Cathode potential vs. Ag/AgCl(V) V _{cat}	Cell potential (absolute value)(V) V _{cell}
1	54.77	+	+	4.73	41.5	1.00	-0.28	-1.95	3.20
	49.37	+	+	4.26	37.4	0.76	-0.46	-1.80	3.15
2	39.36	_	_	0.83	64.1	-0.99	0.69	-1.39	2.07
	41.21	_	_	0.87	67.2	-0.97	0.82	-1.40	2.08
3	146.10	+	-	3.08	27.1	0.16	-0.90	-1.90	3.10
	133.33	+	-	2.81	24.7	0.02	-1.00	-1.88	3.11
4	9.41	-	+	0.81	62.7	-1.00	0.63	-1.45	2.13
	9.84	_	+	0.85	65.5	-0.98	0.75	-1.45	2.13
5	64.18	0	0	3.42	52.8	0.33	0.21	-1.70	2.64
	65.93	0	0	3.52	54.3	0.38	0.27	-1.72	2.66
6	71.70	+	0	3.82	33.5	0.54	-0.62	-1.86	3.10
	71.86	+	0	3.83	33.6	0.54	-0.62	-1.88	3.12
7	15.50	_	0	0.83	63.8	-0.99	0.67	-1.40	2.15
	15.85	_	0	0.85	65.2	-0.98	0.74	-1.42	2.15
8	47.49	0	+	4.10	63.3	0.68	0.65	-1.73	2.70
	53.61	0	+	4.63	71.4	0.95	1.00	-1.86	2.79
9	101.68	0	_	2.15	33.1	-0.32	-0.64	-1.77	2.68
	103.96	0	_	2.19	33.9	-0.29	-0.61	-1.88	2.76

. • 、 . .

^a Levels for current density (mA cm⁻²): 22 (+), 2.5 (–), 12.25 (0). ^b Levels for flow/area ratio (mL min⁻¹ cm⁻²): 2.3 (+), 0.57 (–), 1.44 (0).

samples were below 10% of the average measured formate concentration reported. The statistical analysis of these factorial experiments was carried out using Minitab[®] 15 (Minitab Inc.) and MATLAB[®] 7.10 (MathWorks, Inc.) in a sequential way, as described in our previous work (Alvarez-Guerra et al., 2012): first only the high and low levels of the 2 factors (*j* and Q/A) were considered (i.e. 2^2 factorial design); then the centre point (0, 0) was included to test for curvature; and finally, the 3^2 combinations of the 2 factors at the 3 levels were analysed. With the aim of removing the influence of the absolute values in these analyses, both the factors (*j* and Q/A) and the responses (rate of formate production and Faradaic efficiency) were normalised in the range [-1, 1].

Table 2 shows the results of the statistical analyses considering the low and high levels of the factors. As can be seen, current density had strong significant main effects on both rate and Faradaic efficiency, although with different sign. This means that the effect of increasing j from the low (2.5 mA cm^{-2}) to the high level studied (22 mA cm^{-2}) resulted in an increase of 1.47 in the value of rate normalised in the scale [-1, +1], but also made the efficiency to decrease in 1.38 within the coded scale. These main effects were similar to, but greater than, the corresponding values obtained with Pb (1.316 for normalised rate and -1.295 for the normalised efficiency) (Alvarez-Guerra et al., 2012). It should also be emphasised that, as happened with Pb, the main effects of Q/A were positive on both factors but of minor magnitude that those of *j*. The main effect of Q/A on rate (0.389, Table 2) resulted almost identical to the corresponding value obtained in the study with Pb cathode (0.393) (Alvarez-Guerra et al., 2012). However, the effect of Q/A on efficiency that was obtained for Pb (0.476) almost doubled the value for Sn, which reveals the even lower influence of Q/A on $\bar{\eta}$ in the 2² factorial experiments with Sn.

Another way of expressing the results of a factorial design is in terms of a linear regression model (Montgomery, 1997). The β parameters that multiply the variables X_1 and X_2 (representing the factors current density and Q/A ratio, respectively) are included in Table 2. Looking at the values of these parameters of the regression model, the already mentioned influences can be confirmed. In this way, the great influence of j (positive on rate and negative on Faradaic efficiency) is revealed by the high values of their corresponding regression parameters, while the low β parameters that multiply Q/A indicated the much more limited influence of this variable.

As done in the previous study with Pb, the results of the 2^2 factorial experiments were then analysed adding the centre point (0,0) in order to test for curvature. Table 3 reports the values of "centre point", which measure the difference between the average of the centre-point response and the average of the factorial points (Montgomery, 1997). It can be seen that a large and significant value for curvature effect was obtained for rate, which suggests the existence of a non-linear behaviour, as also happened when using Pb as cathode. With Pb, curvature for Faradaic efficiency was very small (0.048) and statistically insignificant (Alvarez-Guerra et al., 2012); as shown in Table 3, in the case of Sn, curvature for $\bar{\eta}$ is statistically significant but smaller than for rate, which indicates the more limited influence of curvature in the response function $\bar{\eta}$ than in \bar{r} .

Finally, regression models considering the 3 levels of both j and Q/A (i.e. all the factorial experiments, Table 1) were also calculated following the same approach as in the previous work with Pb. The regression models were successively fitted in such a way that those terms whose β parameters were not statistically significant with 95% confidence were

eliminated in the following modelling equation, until obtaining models that only contained parameters with 95% confidence bounds that did not include the zero value (Alvarez-Guerra et al., 2012). Table 4 summarises the results that were obtained using Sn cathode. Regarding Faradaic efficiency, the important negative influence of j is represented by the high and negative value of β_1 parameter. It should be noted that the regression model considering the results of Faradaic efficiency from all the factorial experiments did not include other terms that were statistically significant apart from those corresponding to linear effects of j and Q/A (β_1 and β_2 , respectively). However, the R² achieved was low (0.826), which suggests that a better fit of these results would require the inclusion of other types of more complex mathematical expressions. However, the rate response function was satisfactorily modelled ($R^2 = 0.954$) with the expression obtained, as shown in Table 4. The influence of *j* in \bar{r} is made again clear with the high positive influence of β_1 , corresponding to the linear effect; moreover, the curvature detected can be especially modelled by the high and negative coefficient β_{11} that represents quadratic effects on rate associated with *j*.

Influence of the variables current density and flow/electrode area ratio in Sn cathode

In order to subsequently compare the behaviour of Sn and Pb plates as cathodes in our electrochemical system, the same detailed study of the influence of current density and catholyte flow/electrode area ratio that had been done using Pb, was also done for Sn in this work. In this way, additional experiments were carried out at the intermediate value of the ranges of Q/A and *j* considered in the factorial study: on the one hand, using a constant flow/area ratio of Q/A = 1.44 mL min⁻¹ cm⁻² and different current densities (*j* = 4.5, 6.5, 8.5, 10.5 and 14 mA cm⁻²); and on the other hand, using a constant current density of 12.25 mA cm⁻² and different flow/area ratios (Q/A = 0.76, 1.00, 1.90 and 2.10 mL min⁻¹ cm⁻²).

The results of rate of formate production and Faradaic efficiency at all the different values of Q/A and j studied are summarised in Fig. 2.

With respect to the influence of current density, it is interesting to note that increasing *j* from the lowest value $2.5 \,\mathrm{mA}\,\mathrm{cm}^{-2}$ to the medium level $j = 12.25 \,\mathrm{mA}\,\mathrm{cm}^{-2}$ made the rate of formate formation to increase between 1.5 and 4 times depending on the level of Q/A ratio considered (i.e. rate increased 150% at Q/A = 0.57 mL min⁻¹ cm⁻², 315% at 1.44 mL min⁻¹ cm⁻² and 425% at 2.3 mL min⁻¹ cm⁻²). Nevertheless, when *j* was further increased from 12.25 to $22 \,\mathrm{mA}\,\mathrm{cm}^{-2}$, Fig. 2 shows that such remarkable increases of rate were not observed; especially, for the middle and high Q/A studied, there were no significant difference between the rates obtained at current densities 12.25 and 22 mA cm⁻², but only resulted in falls of the % of Faradaic efficiency of 20 and 28 points.

Focussing on the influence of *j* at $Q/A = 1.44 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, it can clearly be seen in Fig. 2 that the rate of formate production increased, nearly in a proportional way, when *j* was progressively increased from 2.5 up to 8.5 mA cm^{-2} . However, working at higher current densities did not make it possible to keep this linear growth; for all *j* studied higher than 8.5 mA cm^{-2} , the rate of formate obtained only varied in the narrow range between $3.47 \cdot 10^{-4}$ and $3.83 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, which represents maximum differences of approximately just 10%.

Table 2 – Statistical analysis of the 2² factorial experiments with Sn cathode. \tilde{r} is the normalised rate of formate production and $\bar{\eta}$ is the normalised Faradaic efficiency. Regression model: response = $\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$ Response Current density, X₁ Flow/area ratio, X₂ Main Standard P Main Standard P Coefficients (with 95% confidence \mathbb{R}^2 effect error effect error bounds) β_0 β_1 β_2 ī 1 472 0 389 0 0 9 4 0.001 0.094 0.095 -0.249 ± 0.243 0.736 ± 0.243 0.195 ± 0.243 0 9284 -1.3790.078 0.000 0.257 0.078 0.030 ± 0.201 -0.690 ± 0.201 0.128 ± 0.201 0.9415 $\bar{\eta}$ 0.162

* Significant ($\alpha = 0.05$) if P < 0.05.

Table 3 – Statistical analysis of the 2² + centre point (0,0) factorial experiments with Sn cathode. \bar{r} is the normalised rate of formate production and $\bar{\eta}$ is the normalised Faradaic efficiency.

Response	Cur	rent density, X ₁		Flo	w/area ratio, X ₂		Curvatu	ıre
	Main effect	Standard error	P*	Main effect	Standard error	P*	Centre point	P*
r	1.472	0.031	0.000	0.389	0.031	0.002	0.606	0.000
$\bar{\eta}$	-1.379	0.031	0.000	0.257	0.031	0.009	0.205	0.031
* Significant (a	= 0.05) if P < 0.05							

Table 4 – Regression models considering all the factorial experiments with Sn cathode, i.e. including the 3 levels of both factors X_1 (current density) and X_2 (flow/area ratio). \bar{r} is the normalised rate of formate production and $\bar{\eta}$ is the normalised Faradaic efficiency.

Response		Coeffici	ents \pm 95% confide	nce bounds for diff	ferent terms	
	β_0	X ₁ (β ₁)	X ₂ (β ₂)	$X_1 X_2 (\beta_{12})$	$X_1 X_1 \ (\beta_{11})$	$X_2 X_2 (\beta_{22})$
r	0.324 ± 0.220	0.746 ± 0.120	0.316 ± 0.120	0.200 ± 0.147	-0.529 ± 0.208	-0.052 ± 0.208
$\bar{\eta}$	0.182 ± 0.342	-0.681 ± 0.187	0.327 ± 0.187	$\textbf{0.161} \pm \textbf{0.229}$	-0.112 ± 0.324	-0.053 ± 0.324

Final regression models that only included coefficients of terms significant with 95% confidence $\tilde{r} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2$

			F0 F1-1 F2-2	P12-1-2 + P11-1		
	β_0	β_1	β2	β_{12}	β_{11}	R ²
r	0.289 ± 0.164	0.746 ± 0.116	0.316 ± 0.116	0.200 ± 0.142	-0.529 ± 0.201	0.9539
		$\bar{\eta} = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_1$	X ₂			
		β1	β ₂			R ²
η		-0.681 ± 0.183	0.327 ± 0.183			0.8256

Regarding the influence of the catholyte flow/electrode area ratio, at the lowest level of j studied, no influence of Q/A was observed, since, as can be seen in Fig. 2, the 3 points at $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ were almost overlapped. However, the Q/A ratio did have an influence when working at the intermediate and high levels of *j* considered. In this way, at a certain $j = 12.25 \text{ mA cm}^{-2}$ or $j = 22 \text{ mA cm}^{-2}$, increasing Q/A resulted in better performance of the process, both in terms of higher rate and Faradaic efficiency. This tendency can be clearly observed looking at the results of the experiments carried out at constant $j = 12.25 \text{ mA cm}^{-2}$ and different Q/A (Fig. 2). The increase of efficiency and rate is strongly marked when Q/A was raised from 0.57 to $0.76 \,\mathrm{mL\,min^{-1}\,cm^{-2}}$. Although this rhythm of increase was not kept, in general higher formate rates and efficiencies were obtained when Q/A was increased. The highest values of rate and efficiency were achieved at $Q/A = 2.3 \text{ mLmin}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, which was the upper value of the range initially considered. Therefore, in order to test the performance beyond this limit, experiments at Q/A ratios higher than 2.3 were also carried out (i.e. at Q/A=3, 3.5 and 4 mL min⁻¹ cm⁻²). The results have been included in

Fig. 2. As can be seen, further increase of Q/A did not give better results. It can be concluded that the experiments carried out at Q/A ratios above $2.3 \,\mathrm{mL}\,\mathrm{min^{-1}\,cm^{-2}}$ involved catholyte flows that resulted to be too high for our electrochemical system, which could cause effects of dragging that are detrimental to the performance of the process and could explain the lower rates of formate production and Faradaic efficiencies observed.

Comparison of performance with Sn and Pb cathodes

The graphs included in Fig. 3 can help to compare the performance with Sn and Pb in terms of rate of formate production and Faradaic efficiency.

Regarding the influence of current density, both with Sn and Pb plates, increasing *j* from the low to the medium level caused the rate to increase between 2 and 4 times, although in general, as shown in Fig. 3A, further increase of *j* did not result in higher rates of formation. The comparison of the results obtained with Pb and Sn at $Q/A = 1.44 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ and different *j* allows detecting interesting differences (Fig. 3A and



Fig. 2 – Relationship between the rate of formate production and Faradaic efficiency for formate at different flow/area ratios (Q/A) and current densities (j) using Sn cathode.

B). It can be noticed in Fig. 3A that when *j* was increased up to 10.5 mA cm^{-2} with the Pb cathode, the rate of formation increases linearly. As already mentioned, with Sn the proportional increase of rate with *j* is also observed, but in this case up to a current density of 8.5 mA cm^{-2} . It is especially noteworthy that at this value $j = 8.5 \text{ mA cm}^{-2}$, the rate of formate production achieved with Sn resulted to be 40% higher than the corresponding rate obtained with Pb at this *j* (Fig. 3A). Moreover, as can be seen in Fig. 3B, and differently from Pb, when

j was gradually increased using Sn between 4.5 and this limit value of $8.5 \,\mathrm{mA}\,\mathrm{cm}^{-2}$, the observed Faradaic efficiency kept around 80%, which was higher than the value of 57% obtained at the limit *j* using Pb. However, a look together at Fig. 3A and B confirms that, both with Pb and Sn, continuing increasing the current density (i.e. continuing increasing the supply of charge for the electro-reduction) above the corresponding certain limits ($10.5 \,\mathrm{mA}\,\mathrm{cm}^{-2}$ with Pb and $8.5 \,\mathrm{mA}\,\mathrm{cm}^{-2}$ with Sn) did not raise the rate of formate production but only caused



Fig. 3 – Comparison of the results obtained with Sn plate cathode and Pb plate cathode. (A) and (B): rates of formate production (A) and Faradaic efficiencies (B) vs current density (j). (C) and (D): rates of formate production (C) and Faradaic efficiencies (D) vs flow/area ratio (Q/A).

the Faradaic efficiency to fall noticeably. The interpretation of these results could be that the excess of electric charge supplied above these limits would not be employed in obtaining more amount of the desired product (formate), but instead, it would be used in other competitive reactions like the formation of H₂. Therefore, this explained the decrease in Faradaic efficiencies observed. The observation of maximum current densities above which Faradaic efficiency decreased and rate did not improve, as has also been suggested in studies of photoelectrochemical reduction of CO₂, could be attributed to the limited solubility of CO₂ in water at standard pressures and its transport limitations (Kumar et al., 2012).

Fig. 3C and D is useful to compare the influence of Q/A in the Pb and Sn cathode. At the low level of j studied (2.5 mA cm⁻²), the influence of the Q/A ratio on the rate of formate production resulted to be very limited, especially using Sn (Fig. 3C). At higher current densities, increasing the flow from the low to the medium level gave higher rates both in Sn and Pb, but further increase of Q/A involved different behaviour of the metals. This situation is especially noticeable in the experiments carried out at a same current density (i.e. $j = 12.25 \text{ mA cm}^{-2}$) and various Q/A ratios. Working at higher Q/A ratios means that a higher amount of catholyte is made available per unit of time and of electrode area. This should involve improving the supply of mass for the reaction, and therefore, reducing mass transport limitations, which had been identified in the literature as one of the challenges to be overcome in these types of electrochemical processes (Lee et al., 2009; Oloman and Li, 2008; Subramanian et al., 2007; Sánchez-Sánchez et al., 2001). However, in the study with Pb plate, it was found that increasing the catholyte flow to overcome mass transport limitations only had beneficial effects for the lowest Q/A ratios (i.e. rate and efficiency only increased when Q/A was raised from 0.57 to 0.76 mL min⁻¹ cm⁻²), but further increase of Q/A did not result in better performance of the process, which was attributed to the fact that in such conditions the reaction to produce formate could be limited by other aspects, like adsorption equilibria in the lead cathode surface (Alvarez-Guerra et al., 2012). However, the results of the same analysis (working at $j = 12.25 \text{ mA cm}^{-2}$ and different Q/A ratios) using Sn plate cathode revealed differences with respect to the results obtained using Pb. As Fig. 3C and D shows, and unlike what was observed with Pb, using Sn cathode the performance generally improved when increasing Q/A ratios within the range studied (0.57-2.3 mL min⁻¹ cm⁻²); in fact, the best result was obtained at 2.3 mL min⁻¹ cm⁻². Therefore, it can be concluded that while working with Pb cathode at catholyte flow rates higher than a third of the maximum value of the range studied did not improve the performance (Alvarez-Guerra et al., 2012), this limitation was not found working with Sn cathode within the same Q/A range, which allowed achieving (working at the same $j = 12.25 \text{ mA cm}^{-2}$) a formate rate production 25% higher than the best obtained using Pb, with a Faradaic efficiency 14 points higher in percentage.

Finally, it is worth comparing the behaviour of Pb and Sn cathodes in terms of the combination of rate of production and Faradaic efficiency. Working at the lowest current density studied, it can be stated that Pb had better performance than Sn. At j = 2.5 mA cm⁻², while with Sn the rates of formate production were $0.8 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹ with efficiencies of around 64% (Fig. 2), using Pb it was possible to achieve an experimental point that combined a higher rate of $1.1 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹ and almost 87% of Faradaic efficiency (Alvarez-Guerra et al., 2012). However, at higher current densities, Sn gave better results

than Pb in terms of points that combined both high rate and high efficiency. As can be seen in Fig. 3, the use of Sn allowed achieving a rate of around $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ with an efficiency of almost 80%. This rate is very similar to the maximum value obtained with Pb, but as can also be noticed in Fig. 3, this maximum rate with Pb was achieved with an efficiency of near 60% (Alvarez-Guerra et al., 2012), which is 20 points lower than using Sn. Finally, it is also important to emphasise that a great advantage of Sn was that it allowed finding experimental conditions that gave simultaneously a rate of 4.4 · 10⁻⁴ mol m⁻² s⁻¹ (25% higher than the best rates obtained with Pb) together with a Faradaic efficiency of around 70%. Therefore, it can be concluded that in the electrochemical system for CO₂ conversion into formate under study, Sn plates outperformed Pb plates as cathodes in terms of making it possible to work at conditions that combined higher rates of product formation with higher efficiencies than with Pb.

Conclusions

This paper presents new experimental results on the influence of key variables like the current density and electrolyte flow rate on the performance of a continuous electro-reduction process to convert CO_2 into formate in aqueous solutions under ambient conditions, when using a tin plate as cathode in a filter-press type electrochemical cell. Moreover, this study particularly focusses on comparing the performance of Sn plate with previous results obtained in our research group using Pb plate as cathode in the same experimental system (Alvarez-Guerra et al., 2012).

The analysis of the factorial design of experiments has allowed the quantification of the influence of j and Q/A. Moreover, the experiments carried out with Sn at the intermediate level of Q/A studied $(1.44\,mL\,min^{-1}\,cm^{-2})$ showed that the rate of formate production increased, almost in a proportional way, when j was increased from 2.5 up to a limit value of $8.5 \,\mathrm{mA}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Following a similar behaviour as Pb, further increase of j using Sn did not improve the rate and only drastically lowered the efficiency. However, the detailed analyses done in this work also revealed interesting differences in the performance of the process using Pb or Sn plate as working electrode. Particularly, these comparative analyses allowed concluding that the best experimental points in terms of combining high rate and high efficiency obtained with Sn plate cathodes outperformed those with Pb plate, since with Sn the rates of formate production were 25% higher and with efficiencies close to 70%, improving the value of around 55% that we previously found with Pb. These results reinforce the interest in Sn as electrode material for the electro-reduction of CO_2 to formate and they can be useful as a reference when assessing future efforts in the development of continuous electro-reduction processes for CO₂ valorisation. In this sense, further research focussed on the application of Sn in gas diffusion electrodes (GDEs) appears as a clear possibility for potentially overcoming current limitations of these processes. Additional great potential for improvement may be related to the nature of the solvent, using, for example, non-aqueous media like ionic liquids. However, despite some studies that stress its excellent potential to aid in the electro-reduction of CO₂ (Barrosse-Antle and Compton, 2009; Martindale and Compton, 2012), great research efforts are still required to fully explore how the use of ionic liquids as solvents can improve the performance of these processes.

Acknowledgement

This work was conducted under the framework of the Spanish Ministry of Science and Innovation Project ENE2010-14828.

References

- Agarwal, A.S., Zhai, Y., Hill, D., Sridhar, N., 2011. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility. Chem. Sus. Chem. 4, 1301–1310.
- Akahori, Y., Iwanaga, N., Kato, Y., Hamamoto, O., Ishii, M., 2004. New electrochemical process for CO2 reduction to from formic acid from combustion flue gases. Electrochemistry 72, 266–270.
- Alvarez-Guerra, M., Quintanilla, S., Irabien, A., 2012. Conversion of carbon dioxide into formate using a continuous electrochemical reduction process in a lead cathode. Chem. Eng. J. 207–208, 278–284.
- Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J.N., Barteau, M.A., Beckman, E.J., Bell, A.T., Bercaw, J.E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D.A., Domen, K., DuBois, D.L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D.H., Goddard, W.A., Goodman, D.W., Keller, J., Kubas, G.J., Kung, H.H., Lyons, J.E., Manzer, L.E., Marks, T.J., Morokuma, K., Nicholas, K.M., Periana, R., Que, L., Rostrup-Nielson, J., Sachtler, W.M.H., Schmidt, L.D., Sen, A., Somorjai, G.A., Stair, P.C., Ray Stults, B., Tumas, W., 2001. Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities. Chem. Rev. 101, 953–996.
- Ashworth, P., Bradbury, J., Wade, S., Ynke Feenstra, C.F.J., Greenberg, S., Hund, G., Mikunda, T., 2012. What's in store: lessons from implementing CCS. Int. J. Greenh. Gas Control 9, 402–409.
- Barrosse-Antle, L.E., Compton, R.G., 2009. Reduction of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. Chem. Commun., 3744–3746.
- Chaplin, R.P.S., Wragg, A.A., 2003. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation. J. Appl. Electrochem. 33, 1107–1123.
- Chen, Y., Kanan, M.W., 2012. Tin oxide dependence of the CO₂ reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts. J. Am. Chem. Soc. 134, 1986–1989.
- Figueroa, J.D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R.D., 2008. Advances in CO₂ capture technology – the U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. Int. J. Greenh. Gas Control 2, 9–20.
- Gattrell, M., Gupta, N., Co, A., 2006. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. J. Electroanal. Chem. 594, 1–19.
- Grasemann, M., Laurenczy, G., 2012. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. Energy Environ. Sci. 5, 8171–8181.
- Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T., Koga, O., 1994.
 Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media.
 Electrochim. Acta 39, 1833–1839.
- IEA (International Energy Agency), 2011. Key World Energy Statistics 2011, http://www.iea.org/textbase/ nppdf/free/2011/key_world_energy_stats.pdf
- Innocent, B., Liaigre, D., Pasquier, D., Ropital, F., Léger, J.-M., Kokoh, K.B., 2009. Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. J. Appl. Electrochem. 39, 227–232.
- Jiang, Z., Xiao, T., Kuznetsov, V.L., Edwards, P.P., 2010. Turning carbon dioxide into fuel. Philos. Trans. Royal Soc. A 368, 3343–3364.
- Jitaru, M., 2007. Electrochemical carbon dioxide reductionfundamental and applied topics (review). J. Univ. Chem. Technol. Metall. 42, 333–344.

- Jitaru, M., Lowy, D.A., Toma, M., Toma, B.C., Oniciu, L., 1997. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. J. Appl. Electrochem. 27, 875–889.
- Kaneco, S., Iwao, R., Iiba, K., Itoh, S.-I., Ohta, K., Mizuno, T., 1999. Electrochemical reduction of carbon dioxide on an indium wire in a KOH/methanol-based electrolyte at ambient temperature and pressure. Environ. Eng. Sci. 16, 131–137.
- Kaneco, S., Iwao, R., Iiba, K., Ohta, K., Mizuno, T., 1998. Electrochemical conversion of carbon dioxide to formic acid on Pb in KOH methanol electrolyte at ambient temperature and pressure. Energy 23, 1107–1112.
- Kirk-Othmer, 2004. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc., New York, US.
- Köleli, F., Atilan, T., Palamut, N., Gizir, A.M., Aydin, R., Hamann, C.H., 2003. Electrochemical reduction of CO₂ at Pb- and Sn-electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous K₂CO₃ and KHCO₃ media. J. Appl. Electrochem. 33, 447–450.
- Köleli, F., Balun, D., 2004. Reduction of CO₂ under high pressure and high temperature on Pb-granule electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous medium. Appl. Catal. A-Gen. 274, 237–242.
- Kuhl, K.P., Cave, E.R., Abram, D.N., Jaramillo, T.F., 2012. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. Energy Environ. Sci. 5, 7050–7059.
- Kumar, B., Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A., Kubiak, C.P., 2012. Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. Annu. Rev. Phys. Chem. 63, 541–569.
- Kwon, Y., Lee, J., 2010. Formic acid from carbon dioxide on nanolayered electrocatalyst. Electrocatalysis 1, 108–115.
- Lee, J., Kwon, Y., Machunda, R.L., Lee, H.J., 2009. Electrocatalytic recycling of CO₂ and small organic molecules. Chem.-Asian J. 4, 1516–1523.
- Li, A., Wang, H., Han, J., Liu, L., 2012. Preparation of a Pb loaded gas diffusion electrode and its application to CO₂ electroreduction. Front. Chem. Sci. Eng. 6, 381–388.
- Li, H., Oloman, C., 2007. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – part 2: scale-up. J. Appl. Electrochem. 37, 1107–1117.
- Li, H., Oloman, C., 2006. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – part 1: process variables. J. Appl. Electrochem. 36, 1105–1115.
- Li, H., Oloman, C., 2005. The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor. J. Appl. Electrochem. 35, 955–965.
- Machunda, R.L., Ju, H., Lee, J., 2011. Electrocatalytic reduction of CO₂ gas at Sn based gas diffusion electrode. Curr. Appl. Phys. 11, 986–988.
- Machunda, R.L., Lee, J.-G., Lee, J., 2010. Microstructural surface changes of electrodeposited Pb on gas diffusion electrode during electroreduction of gas-phase CO₂. Surf. Interface Anal. 42, 564–567.
- Martindale, B.C.M., Compton, R.G., 2012. Formic acid electro-synthesis from carbon dioxide in a room temperature ionic liquid. Chem. Commun. 48, 6487–6489.
- Mikkelsen, M., Jørgensen, M., Krebs, F.C., 2010. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. Energy Environ. Sci. 3, 43–81.
- Montgomery, D.C., 1997. Design and Analysis of Experiments, fourth ed. John Wiley & Sons, Inc, New York, US.
- Narayanan, S.R., Haines, B., Soler, J., Valdez, T.I., 2011. Electrochemical conversion of carbon dioxide to formate in alkaline polymer electrolyte membrane cells. J. Electrochem. Soc. 158, A167–A173.
- Olah, G.A., Goeppert, A., Prakash, G.K.S., 2009. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. J. Org. Chem. 74, 487–498.
- Olah, G.A., Prakash, G.K.S., Goeppert, A., 2011. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. J. Am. Chem. Soc. 133, 12881–12898.
- Oloman, C., Li, H., 2008. Electrochemical processing of carbon dioxide. Chem. Sus. Chem. 1, 385–391.
- Pletcher, D., Walsh, F.C., 1990. Industrial Electrochemistry, second ed. Chapman & Hall, London, UK.

- Prakash, G.K.S., Viva, F.A., Olah, G.A., 2013. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion[®] coated electrode for a fuel-cell-like device. J. Power Sources 223, 68–73.
- Quadrelli, E.A., Centi, G., Duplan, J.-L., Perathoner, S., 2011. Carbon dioxide recycling: emerging large-scale technologies with industrial potential. Chem. Sus. Chem. 4, 1194–1215.
- Rees, N.V., Compton, R.G., 2011. Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells. J. Solid State Electrochem. 15, 2095–2100.
- Sánchez-Sánchez, C.M., Montiel, V., Tryk, D.A., Aldaz, A., Fujishima, A., 2001. Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation. Pure Appl. Chem. 73, 1917–1927.
- Spinner, N.S., Vega, J.A., Mustain, W.E., 2012. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂. Catal. Sci. Technol. 2, 19–28.
- Subramanian, K., Asokan, K., Jeevarathinam, D., Chandrasekaran, M., 2007. Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbon dioxide to formate. J. Appl. Electrochem. 37, 255–260.
- Terwel, B.W., Daamen, D.D.L., 2012. Initial public reactions to carbon capture and storage (CCS): differentiating general and local views. Climate Policy 12, 288–300.

- Terwel, B.W., ter Mors, E., Daamen, D.D.L., 2012. It's not only about safety: beliefs and attitudes of 811 local residents regarding a CCS project in Barendrecht. Int. J. Greenh. Gas Control 9, 41–51.
- Toftegaard, M.B., Brix, J., Jensen, P.A., Glarborg, P., Jensen, A.D., 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels. Prog. Energy Combust. Sci. 36, 581–625.
- Upham, P., Roberts, T., 2011. Public perceptions of CCS: emergent themes in pan-European focus groups and implications for communications. Int. J. Greenh. Gas Control 5, 1359–1367.
- Wang, H., Leung, D.Y.C., Xuan, J., 2013. Modeling of a microfluidic electrochemical cell for CO₂ utilization and fuel production. Appl. Energy 102, 1057–1062.
- Whipple, D.T., Finke, E.C., Kenis, P.J.A., 2010. Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: the effect of pH. Electrochem. Solid-State Lett. 13, B109–B111.
- Whipple, D.T., Kenis, P.J.A., 2010. Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction. J. Phys. Chem. Lett. 1, 3451–3458.
- Yu, K.M., Curcic, I., Gabriel, J., Tsang, S.C., 2008. Recent advances in CO₂ capture and utilization. Chem. Sus. Chem. 1, 893–899.
- Yu, X., Pickup, P.G., 2008. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). J. Power Sources 182, 124–132.

4.2. Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Angel Irabien. 2014. Continuous Electroreduction of CO₂ to Formate Using Sn Gas Diffusion Electrodes. AIChE Journal. 60, 10, 3557-3564

Resumen:

La valorización electroquímica puede ser una estrategia interesante para la mitigación del cambio climático debido a que el proceso permite que el CO₂ se convierta en productos químicos útiles para la industria. El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de variables clave en un sistema para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato utilizando electrodos de difusión de gas (GDE) cargados con Sn. En este trabajo se llevó a cabo un diseño factorial de experimentos 2³ a diferentes niveles de densidad de corriente (j), relación caudal electrolito / área de electrodo (ratio Q/A) y carga de Sn sobre el electrodo. Se obtuvieron altas velocidades de producción y altas concentraciones de formiato utilizando este tipo de electrodos particulados (por ejemplo, una velocidad de 1,4·10⁻³ mol m⁻² s⁻¹ con una concentración de 1348 mg L⁻¹ y un 70% de eficiencia faradaica aproximadamente), mayores que con electrodos de placa plana. El diseño estadístico de experimentos demostró que la carga de Sn tenía el efecto más significativo sobre la velocidad y la eficiencia. Sin embargo, a pesar de estos prometedores resultados, es necesario continuar con la investigación para optimizar el proceso.

Original abstract:

Electrochemical valorization may be a strategy for mitigating climate change, as the process allows for CO₂ to be converted into industrially useful chemicals. The aim of this work is to study the influence of key variables on the performance of an experimental system for continuous electroreduction of CO₂ to formate with a gas diffusion electrode (GDE) loaded with Sn. A 2^3 factorial design of experiments at different levels of current density (j), electrolyte flow rate/electrode area ratio (Q/A ratio) and GDE Sn load was followed. Higher rates and concentrations (i.e., $1.4 \cdot 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹ and 1348 mg L⁻¹ with efficiencies of approximately 70%) were obtained with GDEs than with plate electrodes. The statistical design of experiments demonstrated that the Sn load had the most significant effect on rate and efficiency. However, despite these promising results, further research is required to optimize the process.

Continuous Electroreduction of CO₂ to Formate Using Sn Gas Diffusion Electrodes

Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, and Angel Irabien

Dept. de Ingenierías Química y Biomolecular, ETSIIT, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros s/n. 39005, Santander, Spain

DOI 10.1002/aic.14544

Published online July 5, 2014 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)

Electrochemical valorization may be a strategy for mitigating climate change, as the process allows for CO_2 to be converted into industrially useful chemicals. The aim of this work is to study the influence of key variables on the performance of an experimental system for continuous electroreduction of CO_2 to formate with a gas diffusion electrode (GDE) loaded with Sn. A 2³ factorial design of experiments at different levels of current density (j), electrolyte flow rate/electrode area ratio (Q/A ratio) and GDE Sn load was followed. Higher rates and concentrations (i.e., $1.4 \cdot 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹ and 1348 mg L⁻¹ with efficiencies of approximately 70%) were obtained with GDEs than with plate electrodes. The statistical design of experiments demonstrated that the Sn load had the most significant effect on rate and efficiency. However, despite these promising results, further research is required to optimize the process. © 2014 American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 60: 3557–3564, 2014

Keywords: carbon dioxide, valorization, electrochemical reduction, formate, Sn gas diffusion electrode

Introduction

In the 20th century, population growth and industrialization have resulted in a significant increase in CO_2 emissions into the atmosphere, increasing the greenhouse effect and producing climate change. The majority of this increase in atmospheric CO_2 can be attributed to fossil fuel combustion.¹

Several strategies are being considered to reduce CO_2 emissions and mitigate climate change, including increasing the efficiency of industrial processes to reduce their energy consumption, using renewable energy or encouraging the manufacture of environmentally friendly products. Aside from long term strategies that involve a drastic change to the current technologies, alternatives based on the capture, storage, and valorization of carbon dioxide have received increased attention.^{1,2}

Carbon capture and storage can prevent the emission of CO_2 into the atmosphere, but storage requires energy to capture and transport CO_2 to carbon sinks. Negative public opinion regarding some projects for CO_2 storage may impede the implementation of this technology,^{3–5} and sequestration in geological structures such as depleted gas and oil wells runs the risk of a sudden release.²

 CO_2 valorization appears to be a more interesting strategy^{6,7} because this process allows CO_2 to be converted into value-added products. The valorization of CO_2 to carbon neutral renewable fuels and materials is considered a feasible and powerful new approach to mitigate climate change and to reduce CO_2 emissions.⁸ As detailed in reviews on CO_2 valorization, CO_2 transformations can be classified into several categories, including chemical, photochemical, electrochemical, biological, or inorganic transformations.^{9,10}

Among these transformations, electrochemical reduction is a particularly interesting method as it could allow for intermittent and unpredictable renewable energy (i.e., solar or wind) to be stored in the form of liquid fuels or chemical products.¹¹ The storage of electricity to balance fluctuations in demand and production cycles is considered to be essential for renewable energies to be used on a large scale, and the electrochemical reduction of CO_2 has been suggested as an excellent future method of storing this intermittent renewable energy as chemical energy.^{8,12}

Several papers have studied the reactions and pathways for the electrochemical reduction of CO_2 into products.^{13–15} Accounting for problems that still need to be solved, currently the most promising reaction for industrial scales seems to be the electroreduction of CO_2 into formate.^{16,17} Formic acid is used in several industries, including the textile finishing, pharmaceutical synthesis, and paper and pulp production industries.¹⁸ Furthermore, formic acid has been reported to be a suitable fuel for fuel cells.^{19,20}

The electroreduction of CO_2 to formate has received increased attention over the past few years. Many references in the literature have focused on studies with parallel-plate or filter press flow-by type cells with different electrode configurations (i.e., plate, mesh or particles) based mainly on Pb^{21–23} or Sn.^{17,24–26} Several recent studies on electrochemical reduction have paid particular attention to new gas diffusion electrodes (GDEs) and the advantages that these electrodes could offer. A GDE is formed by depositing a catalyst over a gas diffusion layer. The main advantages of

Correspondence concerning this article should be addressed to A. Del Castillo at castilloa@unican.es.

^{© 2014} American Institute of Chemical Engineers



Figure 1. Experimental plant scheme. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

these electrodes include increased active surface availability and reduced metal use compared to plate electrodes.^{27–31} The GDE configuration allows for operation at higher current densities^{28,29} and also permits a direct feed of gaseous CO₂ to the cell. Due to these advantages, many works have studied the electroreduction of CO2 to formate/formic acid with a GDE loaded with different metals, including Pb^{27,30,32} and Sn.^{16,28,29,33–35} Novel copper rubeanate metal organic frameworks, structured, and porous materials with nanoscale pores, have been used in the electrochemical reduction of CO2 to formic acid.³⁶ GDEs have been tested in various electrochemical cell configurations; most notable are recent studies on the electroreduction of CO2 to formate using filter-press type cells.^{16,28,33,35} Moreover, recent studies using Sn particles in GDEs^{33,35,37} highlight the growing interest in this type of Sn-based GDEs, which are deserving of further research.

In our research group, previous studies^{21,26} determined the influence of key variables on the performance of an experimental system for continuous electroreduction of CO_2 to formate in aqueous solutions under ambient conditions in a filter-press electrochemical reactor with Pb and Sn plate electrodes. The fact that better results were obtained with a Sn plate rather than a Pb plate²⁶ renewed our interest in Sn as a catalytic material for the electroreduction of CO_2 to formate. Additionally, according to the promising results reported in recent references regarding GDEs, there is interest in studying new cathodes based on a Sn-GDE configuration to improve the performance of continuous electrochemical process to convert CO_2 into formate. Consequently, the aim of this work is to study the influence of key

variables on the performance of a process using a GDE prepared with Sn metal catalyst particles in a filter-press electrochemical reactor. A 2^3 factorial design of experiments was carried out to determine the influence of the following variables: current density (*j*), electrolyte flow rate/electrode area ratio (*Q*/*A* ratio), and Sn load on the GDE. Based on results from the factorial experiments, the study was subsequently broadened with additional experiments in an attempt to improve process performance.

Methods

The main elements of the experimental setup and operating conditions were the same as in our previous studies,^{21,26} with differences resulting from the use of a GDE cathode instead of a plate. The experimental laboratory system included two tanks, two pumps, a potentiostat/galvanostat, and an electrochemical cell as shown in Figure 1. An aqueous solution of 0.45 mol/L KHCO₃ + 0.5 mol/L KCl was used as the catholyte, and a 1 mol/L KOH solution was used as the anolyte. The electrolytes were pumped to the cell by two peristaltic pumps (Watson Marlow 320, Waton Marlow Pumps Group). In the electrochemical cell (Micro Flow Cell, ElectroCell A/S), electroreduction of CO₂ takes place due to the current supplied by the potentiostat/galvanostat (AutoLab PGSTAT 302N, Metrohm).

The cell was a filter-press or parallel-plate type cell and was divided into two compartments by a Nafion 117 membrane as shown in Figure 2. The cell had three inputs (catholyte, anolyte, and CO₂) and two outputs (anolyte and catholyte + CO₂). A Dimensionally Stable Anode [DSA/ O2(Ir-MMO (Mixed Metal Oxide) on Platinum, Electrocell A/S)] plate was used as the counter-electrode. The working electrode was a GDE loaded with Sn. The GDE was manufactured by spreading a catalytic ink over carbon paper (Toray carbon paper, TGP-H-60); this process was adapted from previous procedures described in the literature.³⁷ The catalytic ink was prepared by dispersing Sn powder (-100 mesh, 99.5%, Alfa Aesar) in a Nafion solution (copolymer PTFE 5% w/w, Alfa Aesar) and deionized water at a Nafion/ water ratio of 1:1. Ultrasonic agitation was used to homogenize the mixture for 30 min. The electrodes were dried at ambient conditions for 1 day. Each of the electrodes had a surface area of 10 cm². A leak-free Ag/AgCl 3.4 mol/L KCl reference electrode was assembled close to the surface of the working electrode.

Experiments were carried out at ambient temperature and pressure, and the cell was operated in continuous mode. All experiments were performed at galvanostatic conditions (i.e., at a constant current density), meaning that the total amount



Figure 2. Cell scheme.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Point	Measured Formate Concentration (mg L^{-1})	Sn load ^a	Flow/Area Ratio, <i>Q</i> /A ^b	Current Density, j ^c	Rate $\cdot 10^4$ (mol m ⁻² s ⁻¹)	Faradaic Efficiency (%)	Normalized Rate [-1, +1]	Normalized Faradaic Efficiency [-1, +1]	Cathode Potential vs. Ag/ AgCl (V)	Cell Potential (Absolute Value) (V)
					r	η	\overline{r}	$\overline{\eta}$	$V_{\rm cat}$	$V_{\rm cell}$
1	55.1	_	_	_	1.17	18.7	-0.99	-0.82	-1.75	2.80
	52.6	_	_	_	1.11	17.9	-1.00	-0.85	-1.70	2.74
	53.9	_	_	_	1.14	18.3	-0.99	-0.83	-1.72	2.76
2	140.6	+	_	_	2.97	47.7	-0.57	0.37	-1.75	2.90
	120.6	+	_	_	2.55	40.9	-0.67	0.09	-1.73	2.87
	160.5	+	_	_	3.39	54.5	-0.48	0.65	-1.73	2.85
3	28.0	_	+	_	2.38	38.3	-0.71	-0.01	-1.72	2.51
	28.6	_	+	_	2.43	39.1	-0.70	0.02	-1.73	2.78
	27.3	_	+	_	2.33	37.5	-0.72	-0.05	-1.74	2.53
4	46.1	+	+	—	3.92	63.1	-0.36	1.00	-1.70	2.77
	41.6	+	+	—	3.54	57.0	-0.44	0.75	-1.68	2.69
	34.6	+	+	—	2.95	47.4	-0.58	0.36	-1.56	2.43
5	120.0	0	0	0	6.40	56.1	0.21	0.72	-1.50	3.15
	105.0	0	0	0	5.60	49.1	0.03	0.43	-1.48	3.15
	114.0	0	0	0	6.08	53.3	0.14	0.60	-1.50	3.16
6	111.9	_	—	+	2.36	14.2	-0.71	-1.00	-1.95	3.60
	131.6	_	—	+	2.78	16.8	-0.62	-0.90	-1.90	3.56
	119.7	_	—	+	2.53	15.2	-0.68	-0.96	-1.96	3.58
7	363.8	+	—	+	7.68	46.3	0.50	0.31	-1.96	2.78
	405.7	+	—	+	8.56	51.6	0.71	0.53	-1.96	2.77
	443.6	+	—	+	9.36	56.5	0.89	0.73	-1.73	2.90
8	37.5	_	+	+	3.19	19.2	-0.52	-0.80	-1.98	3.30
	36.1	_	+	+	3.08	18.6	-0.55	-0.82	-2.05	3.50
	43.4	_	+	+	3.70	22.3	-0.41	-0.67	-2.00	3.70
9	97.7	+	+	+	8.33	50.2	0.65	0.47	-1.89	3.24
	115.6	+	+	+	9.85	59.4	1.00	0.85	-2.00	3.60
	88.9	+	+	+	7.57	45.7	0.48	0.29	-1.98	3.70

Table 1. Results of the Factorial Design of Experiments Using Sn-GDE Cathode

^aLevels for Sn load (mg Sn cm⁻²): 1.5(+), 0.7(-), 1.1(0) ^bLevels for flow/area ratio (mL min⁻¹ cm⁻²): 2.3(+), 0.57(-), 1.44(0) ^cLevels for current density (mA cm⁻²): 32(+), 12(-), 22(0)

of charge passed at the end of each test was simply the product of the current density (*j*), the electrode area (10 cm²), and the time of operation (90 min). Samples were taken at different times of operation (15, 30, 60, and 90 min). Each sample was analyzed in duplicate by ion chromatography (Dionex ICS 1100 equipped with an AS9-HC column, using a solution of Na₂CO₃ (4.5 mmol/L) as the eluent at a flow rate of 1 mL min⁻¹ and a pressure of approximately 13.79 MPa) to quantify the concentration of formate produced. An average concentration was obtained for each experiment. Due to the variability of the process, three experiments were performed for each point in the factorial design. The standard deviations of all the experiments were below 15%.

The performance of the process was assessed using the rate of formate production and the Faradaic efficiency. The rate of formate production was defined as the quantity of formate obtained per unit of cathode area and unit of time. The Faradaic efficiency is the percentage of the total charge supplied that is used to produce formate,³⁸ which is widely used as a measure of the selectivity of the process for a given product.6

Results and Discussion

Factorial design of experiments

To analyze the effects of current density (i), electrolyte flow per electrode area (Q/A ratio) and Sn load on the formate rate and efficiency, a 2³ factorial design of experiments was used following the same approach described in previous studies.^{21,26} The two levels for each variable were 12 and 32 mA cm⁻² for *j*; 0.57 and 2.3 mL min⁻¹ cm⁻² for the Q/A ratio; and 0.7 and 1.5 mg Sn cm⁻² for the Sn load. In addition, a center point involving medium values within the ranges of the 3 factors (22 mA cm⁻², 1.44 mL min⁻¹ cm⁻¹ and 1.1 mg Sn cm⁻²) was added to evaluate the curvature.

The results of the experiments using the GDE are summarized in Table 1. Minitab 15.6 was used to analyze the results of the factorial experiments. First, the 2³ factorial design without the center point was analyzed; the center point was then added in a second analysis. To remove the influence of the variables' absolute values in these analyses, the factors (j, Q/A), and Sn load) and the responses (rate of formate production and Faradaic efficiency) were normalized in the range [-1, 1].

Table 2 shows the statistical analyses of the 2^3 experiments with the center point excluded. The Sn load in the GDE has the greatest main effect on both rate and efficiency. These effects are positive and significant for both responses, which means that the effect of increasing the Sn load per cm² resulted in increases of 0.81 and 1.17 (on the normalized scale) in the rate and efficiency, respectively.

Both Sn load and j have significant high and positive main effects of similar magnitude on the rate. The effect of Q/A ratio on rate and efficiency is also positive, but this effect is smaller and insignificant.

It is notable that *j* has a negative effect on the Faradaic efficiency, a behavior also observed in previous studies with Pb and Sn plates.^{21,26} However, this main effect is smaller

								Efficie	ncy					
	Sn L	and , X_1		Current	Density, j, 2	Y_2	Flow/Area	Ratio, Q/A	$, X_3$	Я	egression Model: Re-	sponse $\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_1 X_1$	$\beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$	
											Coefficients (95%	Confidence Bounds)		
	Main Effect	Error	P^{a}	Main Effect	Error	P^{a}	Main Effect	Error	P^{a}	β_0	β_1	β_2	β_3	R^2
$\overline{r}(-)$	0.810	0.02678	0	0.746	0.02678	0.015	0.146	0.02678	0.015	-0.311 ± 0.125	0.405 ± 0.125	0.373 ± 0.125	0	0.800
$(-)\underline{\mu}$	1.174	0.04069	0	-0.219	0.04069	0.016	0.337	0.04069	0	0	$0.587 \pm 3.6 \cdot 10^{-5}$	$-0.109 \pm 3.6 \cdot 10^{-5}$	$0.168 \pm 3.6 \cdot 10^{-5}$	0.857
Significat	it $(\alpha = 0.05)$ if <i>P</i>	< 0.05.												

Table 2. Statistical Analysis of the 2^3 Factorial Experiments with Sn-GDE Cathode, $\overline{r}(-)$ is the Normalized Rate of Formate Production and $\overline{n}(-)$ is the Normalized Faradaic

for GDEs than for Pb and Sn plates (-0.219 on GDE vs. -1.295 on Pb plates and -1.379 on Sn plates).

As shown in Table 2, linear regression models can also be used to express the results of a factorial design. The highest values of β corresponded to the parameter that multiplies the Sn load, demonstrating the variable's significant influence, as has been shown previously. The negative coefficient for current density in the efficiency expression indicates that current density has a negative influence on efficiency. Low values of β parameters that multiply Q/A indicate the limited influence of this variable, especially on rate. Finally, the R^2 values for the rate and efficiency regression models were low (0.814 and 0.864, respectively), suggesting that a more complex mathematical model is necessary to fit these results.

Adding the center point allows for the testing of curvature (Table 3), a measurement of the difference between the average of the center-point response and the average of the factorial points.³⁹ A curvature of 0.6351 for efficiency suggests a nonlinear performance relationship. The curvature for rate is also significant but lower than the curvature for efficiency.

To allow for a clearer visualization of the influences detected by the statistical analysis, the average absolute values of the rate of formate production and the Faradaic efficiency at each of the 2^3 experimental points investigated are represented in Figure 3.

In Figures 3a, b, it can be seen that a slight increase in rate occurs when *j* is increased in the GDE with 0.7 mg Sn cm⁻² at the two levels of Q/A (Figure 3a). However, this increase in rate comes at the expense of a decreased Faradaic efficiency. Especially at a Q/A ratio of 2.3 mL min⁻¹ cm⁻², the efficiency decreased from 40 to 20% (Figure 3b) when *j* was increased from the low to the high level in the GDE with a low Sn load.

An interesting result was obtained for a high Sn load, where the current density has much more influence. The rate of product formation almost doubled for both of the Q/A ratios studied when *j* was increased from 12 to 32 mA cm⁻² (i.e., the rate increased from approximately 3·to 8.5·10⁻⁴ mol m⁻² s⁻¹; Figure 3a). It should be noted that this significant increase in the rate of formate production was obtained without a significant decrease in efficiency: as shown in Figure 3b, the efficiency remained approximately 50%.

Figures 3c, d allow the influence of Q/A on rate and efficiency to be visualized more clearly. Contrary to expectations based on previous work with Sn electrodes,²⁶ the Q/A ratio used in the experiments with Sn-GDEs hardly affected process performance. For a Sn load of 0.7 mg Sn cm⁻², only a slight increase in rate and efficiency was obtained when Q/A was increased, while increasing Q/A had no effect on rate or efficiency for a high Sn load (Figures 3c, d). These results are in good agreement with the statistical analysis of the factorial design, where the influence of Q/A ratio was determined to be much more limited than the other two variables studied (*j* and Sn load).

As indicated by the statistical analysis, the Sn load had the most significant effect on rate and efficiency. Using the GDE with 1.5 mg Sn cm⁻² allowed an efficiency 30 points in percentage higher than the GDE with 0.7 mg Sn cm⁻² to be achieved. In addition, using the higher Sn loading had a positive effect on rate, particularly for a current density of 32 mA cm⁻². With this configuration and current density, a rate of $8.5 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹ with an efficiency of 50% was obtained.

Table 3. Statistical Analysis of the 2^3 + Center Point (0,0) Factorial Experiments with Sn-GDE Cathode, $\overline{r}(-)$ is the Normalized Rate of Formate Production and $\overline{\eta}(-)$ is the Normalized Faradaic Efficiency

	Sn	Load		Curre	nt Density, j		Flow/A	rea Ratio, Q/	'A	Curvatu	re
	Main Effect	Error	P^{a}	Main Effect	Error	P^{a}	Main Effect	Error	P^{a}	Center Point	P^{a}
$\overline{r}(-)$	0.810	0.02598	0	0.746	0.02598	0.015	0.146	0.02598	0.015	0.4367	0.005
$\overline{\eta}(-)$	1.174	0.04057	0	-0.219	0.04057	0.016	0.337	0.04057	0	0.6351	0.007

^aSignificant ($\alpha = 0.05$) if P < 0.05.

Additional experiments: Influence of j and Q/A at high Sn load

After analyzing the results of the factorial study, additional experiments were carried out in an attempt to improve process performance. As discussed previously, the best results were obtained with a high Sn load (i.e., 1.5 mg Sn cm⁻²). Therefore, these additional experiments focused on further analyzing the influence of *j* and *Q*/*A* for a Sn load of 1.5 mg Sn cm⁻².

Additionally, because the Q/A ratio did not have a significant effect on rate or efficiency for a Sn load of 1.5 mg Sn cm⁻², a Q/A ratio of 0.57 mL min⁻¹ cm⁻² was used in these subsequent experiments. This low Q/A ratio allows for higher formate concentrations to be achieved. Finally, because the best results in the factorial experiments were obtained using the highest level of j, these additional experiments were designed to evaluate the performance of the process operating at even higher values of j.

Following a systematic approach similar to our previous work with metal plates,²⁶ additional experiments were performed using GDEs with 1.5 mg Sn cm⁻² at various current densities higher than 32 mA cm⁻² (j = 40, 60, 90 mA cm⁻²)

using a constant Q/A = 0.57 mL min⁻¹ cm⁻²; the results obtained are summarized in Table 4.

The graphs included in Figure 4 can be used to analyze the influence of current density. It can be seen that increasing j up to 40 mA cm⁻² resulted in a dramatic increase in the rate: the rate obtained at $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ was approximately $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹, nearly twice the rate at j = 32mA cm⁻² and 5 times the rate at j = 12 mA cm⁻² (Figure 4a). The Faradaic efficiency of 70% at $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ was noticeably higher than the efficiencies of approximately 50% observed with current densities of 12 and 32 mA cm⁻², as shown in Figure 4b. Figure 4 also clearly shows that the average rate of formate production did not improve in the experiments carried out at current densities higher than 40 \dot{mA} cm⁻², remaining around 1.5·10⁻³ mol m⁻² s⁻¹. Additionally, the average Faradaic efficiency fell drastically as jwas increased to 60 or 90 mA cm^{-2} . The behavior at high current densities could be due the utilization of excess electric charge for competitive reactions such as H₂ evolution rather than product (formate) production at current densities above 40 mA cm⁻², resulting in decreased Faradaic efficiencies. It should be noted that while this behavior was observed in previous studies with plate electrodes, 21,26 the



Figure 3. Formate rate and Faradaic efficiency at different Q/A ratios, current densities and Sn load.

a) Rate vs. current density, b) efficiency vs. current density, c) rate vs. Q/A ratio, d) efficiency vs. Q/A ratio. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Table 4. Additional Experiments at Higher Current Densities and Lower Q/A Ratio Using Sn Load = 1.5 mg Sn cm⁻²

		Measured					Cathode	
Current	Flow/area	Formate	Average		Faradaic	Faradaic	Potential	Cell Potential
Density, j	Ratio, Q/A	Concentration	Rate 10 ⁴	Rate SD-10 ⁴	Efficiency	Efficiency	vs. Ag/AgCl	(absolute Value)
$(mA cm^{-2})$	$(mL min^{-1} cm^{-2})$	$(mg L^{-1})$	$(mol m^{-2} s^{-1})$	$(\text{mol } \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	(%)	SD (%)	(V)	(V)
40	0.57	692.0	14.6	±0.16	70.5	± 0.8	-1.54	3.21
60	0.57	600.7	12.7	± 4.60	40.8	± 14.8	-2.02	4.17
90	0.57	673.8	14.2	± 6.94	30.5	± 14.9	-2.55	6.11
32	0.29	885.0	9.31	± 9.51	56.1	± 8.5	-1.52	3.22
40	0.29	1348.0	14.5	± 0.08	69.9	± 0.4	-1.63	3.17

threshold current densities for this behavior in plates were approximately four times lower than in GDEs (i.e., approximately 10 mA cm⁻² in plate electrodes and 40 mA cm⁻² in GDEs). Moreover, significant variability in the results was observed for the experiments carried out at the highest current densities (i.e., 60 and 90 mA cm⁻²). This high variability could be attributed to electrode degradation at high current densities or may be associated with a lack of perfect homogeneity in the Sn particle dispersion during the fabrication of the electrode. The effects of this inhomogeneity may become more pronounced at higher current densities.

As mentioned previously, the analysis of the factorial design of experiments revealed that the influence of Q/A was very limited, and increasing Q/A did not significantly improve process performance. Accordingly, if an increase in Q/A does not allow for a higher formate production rate to be achieved, using higher Q/A ratios will simply dilute the product that is obtained. With this assumption, additional experiments were carried out to determine whether the Q/Aratio continued to have a limited influence at even lower O/A ratios. Table 4 shows the results obtained for Q/A = 0.29 mL min⁻¹ cm⁻² (i.e., half of the lowest Q/A initially considered) at two different current densities (32 and 40 mA cm⁻²). The rate and efficiency observed for Q/A = 0.29 mL min⁻¹ cm⁻² were very similar to those obtained for a higher Q/A (0.57 mL min⁻¹ cm⁻²). Consequently, the concentration of formate that was obtained doubled (from 404 to 885 ppm with j = 32 mA cm⁻², and from 692 to 1348 ppm with i = 40 mA cm⁻²). These results confirmed that using low Q/A ratios in the Sn-GDE system generates a more concentrated product without sacrificing rate or efficiency. This conclusion is an interesting and novel finding that differs from results obtained in our previous

work with Pb and Sn plates, 21,26 where the Q/A ratio had a greater influence on process performance. Using a Sn plate, increasing the Q/A improved both the rate and the Faradaic efficiency until an optimal Q/A (2.3 mL min⁻¹ cm⁻²) was reached; further increases above this optimal Q/A did not yield improved results.²⁶ This behavior was attributed to the fact that increasing the catholyte flow improved the supply of mass for electroreduction and, therefore, reduced mass transport limitations. This beneficial effect was observed until the catholyte flow became too high for the system, leading to dragging effects that decreased process performance and may explain the lower rates of formate production and Faradaic efficiency that were observed.²⁶ However, Sn-GDE did not show this trend. Unlike the trends observed for the plate electrodes, the trends reported in this work suggest that process performance may not be limited by external mass transport with Sn-GDEs. Due to the configuration of the GDE, the process may be affected only by internal diffusion limitations in the porous structure of the GDE where Sn particles are deposited. This could explain why process performance is hardly affected by catholyte flow.

Finally, results of formate rate production vs. Faradaic efficiency obtained at various experimental points, along with significant points for Sn plate electrodes obtained in previous studies,^{21,26} are shown in Figure 5. This figure allows the performances of the Sn plate electrode and the GDE to be compared in terms of both efficiency and rate.

The most remarkable observation from Figure 5 is the increase in rate that can be achieved with the Sn-GDE. The maximum rate for the Sn plate electrode is $4.5 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹, while the rate for the Sn-GDE is $1.4 \cdot 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹, a threefold increase. Moreover, this increase in rate is not accompanied by a loss in efficiency, as the maximum



Figure 4. Formate rate (a) and Faradaic efficiency (b) at different current densities using Q/A = 0.57 mL min⁻¹ cm⁻² and GDE with 1.5 mg Sn cm⁻².

October 2014 Vol. 60, No. 10



Figure 5. Relationship between the rate of formate production and Faradaic efficiency at the different experimental points studied.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

efficiencies obtained for both electrodes were approximately 70%, albeit at very different current densities. For the Sn plate electrode, a maximum efficiency of 67% was obtained at $j = 12 \text{ mA cm}^{-2}$, while for the Sn-GDE, a maximum efficiency of 70% was obtained for $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$. The ability to obtain the same efficiency at higher current densities highlights the fact that the GDE is able to work at higher current densities than Sn plate electrodes.

A similar trend in the performance of both GDEs and plate electrodes at $j = 12 \text{ mA cm}^{-2}$ can be observed. At such a low current density, increasing the Q/A ratio from 0.57 to 2.3 mL min⁻¹ cm⁻² resulted in a higher rate and efficiency for plates and GDEs, contrary to the behavior observed in GDEs at higher *j*. With $j = 12 \text{ mA cm}^{-2}$, the Sn plate electrode achieved a rate of $4.36 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ with an efficiency of 67%, while the GDE only reached a rate of $3.47 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ with an efficiency of 55%.

However, when current density was increased to j = 22 mA cm⁻², the GDE exhibited better behavior than the Sn plate. The maximum rate for the GDE was $5.8 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹ with a 50% efficiency, while maximum rate for the plate at j = 22 mA cm⁻² was $4.49 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹ with a lower efficiency of 39%.

Performance differences between the GDEs and plate electrodes become obvious at higher current densities. For plate electrodes, increasing the current density from j = 12 mA cm⁻² to j = 22 mA cm⁻² decreased the efficiency from 67 to 39%. However, the rate is largely unaffected, rising from 4.36 to $4.49 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹. Conversely, the same increase in *j* for GDE electrodes slightly decreased the efficiency from 3.47 to $5.8 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹, a nearly 70% increase in rate.

Unlike the behavior observed with Sn plates, further increases in *j* with Sn-GDEs maintain improved rate and efficiency, efficiency that even increases for j = 40 mA cm⁻².

This observation is a remarkable finding of the present study, as these results indicate that the Sn-GDE is able to function at higher current densities than Sn plate electrodes, allowing for improved rates of formate production without sacrificing Faradaic efficiency. Taking into account these results and comparing the experimental points for both electrodes, the Sn-GDE is clearly better than the Sn plate electrode.

Conclusions

This work presents new experimental results on the influence of key variables on the performance of a continuous electroreduction process in a filter-press type electrochemical cell. The cell is designed to convert CO_2 to formate in aqueous solutions under ambient conditions using a GDE loaded with Sn particles.

Statistical analysis of a factorial design of experiments revealed a significant influence of Sn load on both rate and efficiency. In light of these results, further studies to improve process performance should explore a wider range of Sn loads to determine the optimum Sn load per area of electrode. Moreover, future work should also investigate the influence of the size of the Sn particles used as electrocatalysts in the GDE.

Because only small decreases in the efficiency of GDEs were observed when the current density was increased, the Sn-GDE can be operated at higher current densities than the Sn plate electrode while yielding higher efficiencies (i.e., an efficiency of 70% for a current density of 40 mA cm⁻²).

The most remarkable points with Sn-GDE achieved rates over $1.4 \cdot 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹ with an efficiency of 70%, representing a threefold increase in rate compared to Sn plate electrodes. In addition, higher concentrations (885 and 1348 mg L⁻¹) were obtained with the Sn-GDE. Therefore, these results show the potential of Sn as an electrode material for the conversion of CO₂ to formate by electroreduction. The combination of high rate, concentration and efficiency demonstrate the superior performance of GDEs compared to plate electrodes and the great potential of GDEs for CO_2 valorization. Despite the promising results obtained in this work, more research is still required into process variability and stability at higher current densities. Improving the manufacturing of the electrode and the deposition of the particles as well as optimizing the size of Sn particles are possible strategies to overcome the current limitations. Additionally, there is the potential for improvements to the nature of the solvent, including using ionic liquids, or implementing the GDE on a polymer electrolyte membrane reactor to further improve process performance.

Acknowledgments

This work was conducted under the framework of the Spanish Ministry of Science and Innovation Project ENE2010-14828.

Literature Cited

- 1. Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO₂ capture technology-the U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int J Greenh Gas Control*. 2008;2(1):9–20.
- Riemer P. Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the CO₂ capture, storage and future activities of the IEA greenhouse gas R&D programme. *Energy Convers Manage*. 1996;37(6–8):665– 670.
- Terwel BW, Daamen DDL. Initial public reactions to carbon capture and storage (CCS): Differentiating general and local views. *Clim Policy*. 2012;12(3):288–300.
- Terwel BW, ter Mors E, Daamen DDL. It's not only about safety: Beliefs and attitudes of 811 local residents regarding a CCS project in barendrecht. *Int J Greenh Gas Control*. 2012;9:41–51.
- 5. Upham P, Roberts T. Public perceptions of CCS: Emergent themes in pan-European focus groups and implications for communications. *Int J Greenh Gas Control.* 2011;5(5):1359–1367.
- Jhong HR, Ma S, Kenis PJ. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities. *Curr Opin Chem Eng.* 2013;2:191–199.
- 7. Jiang Z, Xiao T, Kuznetsov VL, Edwards PP. Turning carbon dioxide into fuel. *Philos Trans R Soc.* 2010;368(1923):3343–3364.
- Olah GA, Prakash GKS, Goeppert A. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. J Am Chem Soc. 2011;133(33): 12881–12898.
- Mikkelsen M, Jørgensen M, Krebs FC. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ Sci.* 2010;3(1):43–81.
- Quadrelli EA, Centi G, Duplan J, Perathoner S. Carbon dioxide recycling: Emerging large-scale technologies with industrial potential. *ChemSusChem.* 2011;4(9):1194–1215.
- Kuhl KP, Cave ER, Abram DN, Jaramillo TF. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ Sci.* 2012;5(5):7050–7059.
- Whipple DT, Kenis PJA. Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction. J Phys Chem Lett. 2010; 1(24):3451–3458.
- Jitaru M, Lowy DA, Toma M, Toma BC, Oniciu L. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. J Appl Electrochem. 1997;27(8):875–889.
- Sánchez-Sánchez CM, Montiel V, Tryk DA, Aldaz A, Fujishima A. Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation. *Pure Appl Chem.* 2001;73(12):1917–1927.
- 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(11–12):1833– 1839.

- Agarwal AS, Zhai Y, Hill D, Sridhar N. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: Engineering and economic feasibility. *ChemSusChem.* 2011;4(9):1301–1310.
- Li H, Oloman C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate—part 1: Process variables. J Appl Electrochem. 2006;36(10):1105–1115.
- Othmer D, Kirk R. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 2004.
- Rees NV, Compton RG. Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells. J Solid State Electrochem. 2011;15(10): 2095–2100.
- Yu X, Pickup PG. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). J Power Sources. 2008;182(1):124–132.
- 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.
- Innocent B, Liaigre D, Pasquier D, Ropital F, Léger JM, Kokoh KB. Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. J Appl Electrochem. 2009;39(2):227–232.
- Subramanian K, Asokan K, Jeevarathinam D, Chandrasekaran M. Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbon dioxide to formate. J Appl Electrochem. 2007;37(2):255–260.
- Li H, Oloman C. The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor. J Appl Electrochem. 2005;35(10):955–965.
- 25. Li H, Oloman C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate—part 2: Scale-up. J Appl Electrochem. 2007;37(10):1107–1117.
- 26. 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.
- Li A, Wang H, Han J, Liu L. Preparation of a Pb loaded gas diffusion electrode and its application to CO₂ electroreduction. *Front Chem Sci Eng.* 2012;6(4):381–388.
- Whipple DT, Finke EC, Kenis PJA. Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: The effect of pH. *Electrochem Solid State Lett.* 2010;13(9):B109–B111.
- MacHunda RL, Ju H, Lee J. Electrocatalytic reduction of CO₂ gas at Sn based gas diffusion electrode. *Curr Appl Phys.* 2011;11(4):986– 988.
- MacHunda RL, Lee J, Lee J. Microstructural surface changes of electrodeposited Pb on gas diffusion electrode during electroreduction of gas-phase CO₂. Surf Interface Anal. 2010;42(6–7):564–567.
- Aeshala LM, Rahman SU, Verma A. Effect of solid polymer electrolyte on electrochemical reduction of CO₂. Sep Purif Tech. 2012;94: 131–137.
- Narayanan SR, Haines B, Soler J, Valdez TI. Electrochemical conversion of carbon dioxide to formate in alkaline polymer electrolyte membrane cells. *J Electrochem Soc.* 2011;158(2):A167–A173.
- Wu J, Risalvato FG, Sharma PP, Pellechia PJ, Ke F, Zhou X. Electrochemical reduction of carbon dioxide: II. Design, assembly, and performance of low temperature full electrochemical cells. *J Electrochem Soc.* 2013;160(9):F953–F957.
- 34. Agarwal A, Guan S, Hill D, Rode E, Sridhar N. Electrochemical conversion of carbon dioxide to useful products. In: AIChE 2012— 2012 AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings. Pittsburgh, 2012.
- Guan S, Agarwal A, Rode E, Hill D, Sridhar N. 3-D tin-carbon fiber paper electrodes for electrochemically converting CO₂ to formate/ formic acid. Ceram Trans. 2013;No. 241.
- 36. Hinogami R, Yotsuhashi S, Deguchi M, Zenitani Y, Hashiba H, Yamada Y. Electrochemical reduction of carbon dioxide using a copper rubeanate metal organic framework. *ECS Electrochem Lett.* 2012;1(4):H17–H19.
- Prakash GKS, Viva FA, Olah GA. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion
 © coated electrode for a fuel-cell-like device. J Power Sources. 2013;223:68–73.
- Pletcher D, Walsh FC. *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1990.
- 39. Montgomery DC. *Design and Analysis of Experiments*, 4th ed. New York: Wiley, 1997.

Manuscript received Jan. 16, 2014, and revision received June 12, 2014.

4.3. Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. 2015. Applied Energy. 157, 165–173.

Resumen:

El desarrollo de procesos electroquímicos para la conversión del CO₂ en productos con valor añadido permite procesos innovadores de captura y utilización de carbono (CCU) en vez de captura y almacenamiento de carbono (CCS). Además, acoplar esta conversión electroquímica con fuentes de energía renovables puede ser una forma viable de almacenar excesos de energía de esas fuentes renovables intermitentes en forma de productos químicos. En este trabajo se ha llevado a cabo la electrorreducción de CO₂ en disolución acuosa utilizando partículas de Sn depositadas sobre un soporte de carbono. El efecto de la carga de Sn y del tamaño de partícula se analizaron mediante voltametría cíclica y cronoamperometría, permitiendo escoger el electrodo con mejor comportamiento. El electrodo seleccionado fue evaluado en un sistema experimental con celda tipo filtro prensa, para electrorreducción de CO₂ en modo continuo y con un solo paso por la celda para obtener formiato como principal producto a presión y temperatura ambiente. Los resultados experimentales mostraron que con un electrodo con partículas de Sn de 150 nm y una carga de Sn de 0,75 mg cm⁻², y trabajando a densidad de corriente de 90 mA cm⁻², es posible obtener velocidades de producción de 3,2 mmol m⁻² s⁻¹ y eficiencias faradaicas de en torno a 70% con operación en continuo de 90 min. Con este tipo de electrodos se pueden alcanzar concentraciones de formiato de aproximadamente 1,5 g L⁻¹ trabajando en modo continuo y con un solo paso por del catolito a través de la celda.

Original abstract:

The development of electrochemical processes for the conversion of CO_2 into value-added products allows innovative carbon capture & utilization (CCU) instead of carbon capture & storage (CCS). In addition, coupling this conversion with renewable energy sources would make it possible to chemically store electricity from these intermittent renewable sources. The electroreduction of CO_2 to formate in aqueous solution has been performed using Sn particles deposited over a carbon support. The effect of the particle size and Sn metal loading has been evaluated using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The selected electrode has been tested on an experimental filter-press type cell system for continuous and single pass CO_2 electroreduction to obtain formate as main product at ambient pressure and temperature. Experimental results show that using electrodes with 0.75 mg Sn cm⁻², 150 nm Sn particles, and working at a current density of 90 mA cm⁻², it is possible to achieve rates of formate production over 3.2 mmol m⁻² s⁻¹ and faradaic efficiencies around 70% for 90 min of continuous operation. These experimental

conditions allow formate concentrations of about 1.5 g L^{-1} to be obtained on a continuous mode and with a single pass of catholyte through the cell.

Applied Energy 157 (2015) 165-173

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Energy

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

Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size



AppliedEnergy

A. Del Castillo^{a,*}, M. Alvarez-Guerra^a, J. Solla-Gullón^b, A. Sáez^b, V. Montiel^b, A. Irabien^a

^a Universidad de Cantabria, Dep. Chemical and Biomolecular Engineering, ETSIIT, Avda. Los Castros s/n, Santander 39005, Spain ^b Institute of Electrochemistry, University of Alicante, Ap. 99, Alicante 03080, Spain

HIGHLIGHTS

- The continuous electroreduction of CO₂ to formate was studied.
- The influence of Sn particle load and size was studied by electrochemical characterization.
- Electrodes with 0.75 mg Sn cm⁻² of 150 nm particles gave the best results.
- Formate was obtained in continuous mode with a single pass in a filter-press cell.
- High faradaic efficiency, formate rate and concentration were obtained at 90 mA cm⁻².

ARTICLE INFO

Article history: Received 13 April 2015 Received in revised form 14 July 2015 Accepted 5 August 2015

Keywords: Carbon dioxide Formate Tin particles Electroreduction Valorization

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



• Electrochemical characterization to find optimal load and size of Sn particles

- Filter-press cell particulate electrode tests
- High concentration, rate and faradaic efficiency to formate

ABSTRACT

The development of electrochemical processes for the conversion of CO_2 into value-added products allows innovative carbon capture & utilization (CCU) instead of carbon capture & storage (CCS). In addition, coupling this conversion with renewable energy sources would make it possible to chemically store electricity from these intermittent renewable sources. The electroreduction of CO_2 to formate in aqueous solution has been performed using Sn particles deposited over a carbon support. The effect of the particle size and Sn metal loading has been evaluated using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The selected electrode has been tested on an experimental filter-press type cell system for continuous and single pass CO_2 electroreduction to obtain formate as main product at ambient pressure and temperature. Experimental results show that using electrodes with 0.75 mg Sn cm⁻², 150 nm Sn particles, and working at a current density of 90 mA cm⁻², it is possible to achieve rates of formate production over 3.2 mmol m⁻² s⁻¹ and faradaic efficiencies around 70% for 90 min of continuous operation. These experimental conditions allow formate concentrations of about 1.5 g L⁻¹ to be obtained on a continuous mode and with a single pass of catholyte through the cell.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the last century, the combustion of fossil fuels has resulted in an increase in the emissions of CO_2 to the atmosphere [1]. The

* Corresponding author. *E-mail address:* castilloa@unican.es (A. Del Castillo).

http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.012 0306-2619/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved. greenhouse effect and the climate change are associated with this significant increase in CO_2 concentration. Among the different strategies that are being considered to mitigate climate change, most of them involve a deep change in the current energy supply/demand, such as reducing the energy consumption or the use of renewable energies. Therefore carbon capture and storage technologies and CO_2 valorization are presented as feasible medium and short-term strategies and the attention on them is growing [1–4]. The deployment of "Carbon Capture & Storage" (CCS) is nowadays considered to be crucial for capturing and storing CO_2 in the large quantities required to contribute significantly to achieve carbon reduction targets [5]. Although CCS technology is currently in the process of being demonstrated worldwide [6], its development has progressed slower than anticipated [7], and the negative public opinion on CO_2 storage, which has already been detected in some projects for storing CO_2 [8–10], may also difficult its implementation.

Therefore, there is an increasing interest to find alternative uses for CO_2 that can complement CCS strategies. The development of the so-called "Carbon Capture & Utilization" (CCU) processes appears as an interesting option [11–13] since it allows the conversion of CO_2 into useful chemicals, which may help, at the same time, to mitigate climate change and reduce CO_2 emissions [14]. Different types of transformations for CO_2 valorization can be found in the literature, such as chemical, electrochemical, photochemical or biological [15–17].

The electrochemical reduction of CO_2 is an interesting way of valorization. Coupling the electrochemical process to renewable energy (i.e. solar or wind energy) could allow storing the excess of electricity in the form of liquid fuels or chemical products [18,19]. Storage of electricity to balance energy production and demand is a critical point for the global implementation of renewable sources of energy that are intermittent. In this sense, the electrochemical reduction of CO_2 has been suggested as a method of storing the intermittent renewable energy as chemical energy on a large scale [14,20,21]. Moreover, it has been proposed as a strategy to reduce the growing problem of energy displacement, since renewable energy is often produced in places or at times that do not necessary match with consumption demands [22].

Different methods and pathways for CO₂ electrochemical reduction are described in previous references [23–26]. The electrochemical conversion of CO₂ into formate is considered to be the most promising reaction to be used at commercial scale [27,28]. Formic acid is a chemical that is widely used in the industry, such as textile finishing, pharmaceutical synthesis or paper and pulp production [29]. Moreover, formic acid has been suggested as an excellent candidate fuel for low temperature fuel cells [30,31] as well as one of the most promising materials for hydrogen storage today [32]. Currently the formic acid is produced by hydrolysis of methyl formate and hydrolysis of formamide, with negative environmental impact and relative expensive production costs. Developing an efficient electrocatalytic process for formate/formic acid production could reduce the costs and enhance its use in fuel cells and related applications [33].

The attention to CO_2 electro-reduction has grown over the last years [33–38]. Most of the studies and references have been focused on filter-press or frame and plate cell structures, using different configurations of electrodes (i.e. plate, mesh or shots) and on aqueous media. The most used metals on these types of electrodes have been Sn [28,39–41] and Pb [42–45]. Very recent works have also tested different operating conditions [46,47] and several electrochemical studies have been carried out recently to provide a fundamental understanding of the CO_2 electroreduction to formate [36,48–51].

Gas diffusion electrodes (GDEs) have received particular attention due to the advantages that they offer over conventional plate electrodes. In a typical GDE, the electrode comprises a high surface area of porous support and a binding agent into which the catalyst is dispersed. This allows enhancing the three phase boundary area where the electroreduction takes place [52–57] in order to diminish mass transfer limitations and increase the current density for CO_2 electroreduction [58,59].

Using this configuration previous works on literature have deposited Pb [53,55,60] or Sn [27,52,54,61-64] particles on different porous supports to improve the CO₂ electroreduction to formate. Although some works on new electrodes manufactured with different metals such as Ir loaded on carbon nanotubes [33], Cu and Cu oxides nanopowder [65–68], or Pd [69–71] can be found in the literature, most recent studies have been focused on further studying the behavior of Sn in GDEs [57-59,62,63,72-76]. Some of these recent studies show the influence of the catalyst layer characteristics and the manufacture method of the electrode on the electroreduction of CO₂ to formate. For example, Wu et al. report the influence of the thickness and the microstructure of the Sn layer [72] and also the effects of the Sn oxide layer on the particles [74] (spraying the catalytic ink with an airbrush). Following this trend, Kopljar et al. [73] analyzed the effect of the metal loading using a dry pressing method to deposit the Sn on the GDE. Moreover, Wang et al. [58,59] developed a new method to manufacture the electrode (rolling tin gas diffusion electrodes). These studies with Sn were carried out in divided cells and operated in batch or semi batch, but all of them agreed on emphasizing the great importance of considering the Sn loading and particle size on the electrode in terms of the performance of the process for formate production.

The operation of a continuous electroreduction process of CO₂ to formate in aqueous solutions was studied in our previous work using electrodes with Sn particles of $150 \,\mu m$ [57]. This study showed very interesting and promising results, but with significant potential for technical improvement. Among others, the effects of the Sn loading and Sn particle size on the performance of the electrode are of great importance. In this regard, simple electrochemical tests such as cyclic voltammetry experiments and/or chronoamperometry measurements in standard three electrode electrochemical cells help to provide a more detailed understanding of the process and the influence of these parameters on the resulting reactivity. However, once these experiments are done, it is important to perform experiments under a more applied point of view, for instance, as in the present case, using a filter-press reactor cell working in a continuous mode. This configuration is closer to a technical application of these systems.

Therefore, the aim of this work is to study the influence of Sn particle size and Sn loading on the electrode for continuous electro-reduction of CO_2 to formate in aqueous solutions. For this purpose, electrochemical characterization methods such as cyclic voltammetry and chronoamperometry were used to characterize the different electrodes and also to evaluate their influence in the CO_2 electroreduction. Furthermore, the electrode showing the highest performance was subsequently tested on a filter-press electrochemical cell configuration to improve the performance of the continuous electrochemical process to convert CO_2 into formate under ambient conditions and aqueous media.

2. Methods

2.1. Electrochemical characterization

The electrochemical behavior of the commercially available Sn particles with different particle sizes (150 nm, 10 μ m, 150 μ m) and metal loadings (0.1, 0.75, 1.5 mg cm⁻²) was studied by cyclic voltammetry using a standard three electrode cell. A graphite rod was used as counter electrode and an Ag/AgCl electrode was used as reference electrode. The electrode potential was controlled using a PGSTAT302N AUTOLAB system (Metrohm, Inc.). Initially, the corresponding Sn particles were dispersed in deionized water. Then, a specific volume of this dispersion was deposited over a glassy carbon disc (diameter 3 mm). Once dried under an Ar

atmosphere, the electrode was covered with 20 μ L of a 0.05% w/w Nafion solution and dried again with Argon. Different metal loadings and particles sizes were tested. Later, those Sn particles presenting the highest current density in the cyclic voltammetry were dispersed over a carbon paper with different metal loading. In detail, the cathode electrodes were manufactured by airbrushing a catalytic ink over a carbon paper (Toray carbon paper, TGP-H-60). The catalytic ink was prepared by dispersing Sn powder (150 nm, 99.5%, Alfa Aesar) in a Nafion solution (copolymer PTFE 5% w/w, Alfa Aesar) at a Sn/Nafion mass ratio of 70:30. The mixture was then diluted to 3% in isopropyl alcohol, IPA (≥99.7%, Sigma Aldrich). Ultrasonic agitation was used to homogenize the ink for at least 30 min. The different metal loadings were obtained by simple accumulation of layers. The complete evaporation of solvent from catalytic layer was verified by constant weight for each catalytic loading. The geometric surface area of these homemade electrodes was 10 cm^2 . Portions (about 1.2 cm^2) of this electrode were cut and electrochemically characterized using cyclic voltammetry. In both cases, the samples were cycled between -0.2 V and -1.8 V at a scan rate of 50 mV s⁻¹. Finally, chronoamperometries were performed with the Sn particles deposited on carbon paper to study the efficiency at different electrode potentials (-1.4 V, -1.6 V and -1.8 V) for 1 h. In all cases the electrolyte was an aqueous solution of 0.45 mol L^{-1} KHCO₃ + 0.5 mol L^{-1} KCl saturated with CO₂ at ambient conditions. Finally, and using the same electrochemical setup than that used during the cyclic voltammetry experiments, chronoamperometric measurements also were performed with the Sn particles deposited on carbon paper to study the efficiency at different electrode potentials (-1.4 V, -1.6 V and -1.8 V) for 1 h. After each chronoamperometric experiment, samples were taken by duplicate and analyzed by ion chromatography to quantify the concentration of produced formate (Dionex ICS 1100 equipped with an AS9-HC column, using a solution of Na_2CO_3 (4.5 mmol L⁻¹) as the eluent at a flow-rate of 1 mL min⁻¹ and a pressure of approximately 13.79 MPa). From these samples an average concentration of formate was obtained for each experiment. From the measurement of the formate concentration, the faradaic efficiency and the rate of formate production were calculated. The faradaic efficiency is defined as the percentage of the total charge supplied that is used to produce formate and can also be seen as the yield based on the electrical charge passed during the electrolysis [12]. The rate of formate production was expressed as the quantity of formate produced per unit of cathode area and unit of time.

2.2. Filter-press cell tests

After this electrochemical characterization, those electrodes providing a better performance, that is a compromise between activity and physical stability, were tested on a filter-press cell (Fig. 1) where the experimental setup was the same as in our previous works [57].

The cathode electrode was manufactured by air-brushing as previously described. The geometric surface area of these homemade electrodes was 10 cm². This manufacture method is different to that used in previous papers [57]. Air-brushing method allowed a better dispersion of catalyst than manual spreading of the catalytic ink, improving the homogeneity in the Sn particle dispersion. In this electrode, the gaseous CO₂ flows through the electrode and cell with the catholyte $(0.45 \text{ mol } L^{-1})$ leaves the KHCO₃ + 0.5 mol L^{-1} KCl), as shown in Fig. 2. The analyte was a 1 mol L^{-1} KOH aqueous solution. A leak-free Ag/AgCl 3.4 mol L^{-1} KCl reference electrode was assembled close to the surface of the cathode. Filter-press cell tests were carried out on continuous mode, and in such a way that both the catholyte and the anolyte only passed once through the cell. Experiments were carried out at ambient conditions of pressure and temperature during 90 min. Samples were taken by duplicate at different times (15, 30, 60 and 90 min) and were analyzed by ion chromatography as previously described. From these samples an average concentration of formate was obtained for each experiment. At least two experiments were carried out for each experimental point to confirm that standard deviations were below 15%.

3. Results

3.1. Electrochemical characterization

Fig. 3 shows the corresponding cyclic voltammetry obtained with the Sn particles of different particle size (150 μ m, 10 μ m, and 150 nm) and different metal loading (0.1, 0.75, 1.5 mg cm⁻²) directly deposited on a glassy carbon (GC) disc (0.196 cm²) as previously described in the experimental section. In Fig. 3, the Y-axis is expressed as current density (current normalized to the geometric area of GC electrode).

The obtained profiles show anodic contributions between -0.3 V and -0.6 V and cathodic ones between -0.6 V and -1.2 V in good agreement with those previously reported in several studies [49,77]. Interestingly, from -1.2 V, we observed a clear reduction process which can be associated with the CO₂ reduction together with the well-known H₂ evolution.

From the voltammetries reported in Fig. 3, we can easily deduce that the best performance for CO_2 reduction corresponds with the Sn commercial particles with a size of 150 nm and at high loading (about 1.5 mg Sn cm⁻²). This is expected due to an increase of the available electroactive surface area; i.e. the lower the particle size, the higher the surface area, and consequently, if the activity is normalized to the geometric area of the substrate, higher activities are obtained. Nevertheless, the particle size is not the unique parameter that determines the final activity toward CO_2 electroreduction, but also the metal loading which strongly affects the diffusion of



Fig. 1. Filter-press cell scheme.



Fig. 2. Electrode scheme.



Fig. 3. Cyclic voltammetry of Sn particles over glassy carbon (GC) disc in CO_2 saturated 0.45 mol L^{-1} KHCO₃ + 0.5 mol L^{-1} KCl solution. Scan rate, 50 mV s⁻¹.

reactants and the release of products through the active electrocatalytic layer. Therefore, the 150 nm Sn particles were deposited over a carbon paper (see the experimental section for details) with different metal loading to evaluate the influence of this relevant parameter. As previously described with the Sn particles supported on the GC electrodes, cyclic voltammetric measurements were performed with these electrodes. The results are shown in Fig. 4 and again the currents were normalized to the geometrical area of electrode, in this case 1.2 cm².

As can be observed, the responses are qualitatively similar to those shown in Fig. 3. Nevertheless, it is worth noting that, despite what one would expect from the increasing metal loading from 0.1 to 10 mg Sn cm⁻², the activity does not follow a similar tendency, thus suggesting that indeed the metal loading affects the resulting electrocatalytic activity. In particular, the results obtained clearly show that the accessible surface area is not proportional to the corresponding metal loading (Fig. 4). This is an important point because the resulting activity should be correlated with the real active surface area. Thus, for high loadings, the Sn particles may be importantly agglomerated, decreasing the total active surface of the electrode. To evaluate this fact in more detail, the different



Fig. 4. Cyclic voltammetry obtained with 150 nm Sn particles deposited over carbon paper in CO_2 saturated 0.45 mol L^{-1} KHCO₃ + 0.5 mol L^{-1} KCl solution at different loading. Scan rate, 50 mV s⁻¹.

electrodes were characterized with a Scanning electron microscope (SEM, HITACHI S-3000N microscope) working at 20 kV. The SEM was employed to analyze both catalytic layer thickness and morphology of the so-prepared electrodes. The electrodes were sectioned and scanning electron micrographs of the cross section were obtained and analyzed. Some representative SEM images are summarized in Fig. 5.

The SEM images clearly indicate how the Sn nanoparticles are progressively deposited on the fibers of the carbon paper for increasing metal loadings. Interestingly, for high loadings (5- 10 mg cm^{-2}), it is evident that the Sn particles completely cover the porous structure of carbon paper forming a massive and compact layer. That means that an important fraction of the deposited Sn particles is not in contact with the catholyte and the reactant CO_2 . Oppositely, for low loadings (0.1 mg cm⁻²), the carbon fibers are clearly uncovered by the Sn particles and these are deposited forming clusters. In this case, and despite the fact that clusters are relatively well accessible for the reactants, the amount of the electrocatalytic material is very low and therefore, low activities are obtained. An intermediate situation is observed for medium loadings (0.75–1.5 mg cm $^{-2}$). In these electrodes, the carbon fibers are relatively well-covered with the Sn particles but without forming a massive and compact layer. In this regard, the limit for the formation of this massive and compact layer seems to be around a metal loading about 1.5 mg cm^{-2} . These observations are in a reasonably good agreement with the results obtained in Fig. 4, from which one it could be observed that for increasing Sn loadings from 1.5 mg cm $^{-2}$ to 10 mg cm $^{-2}$, the corresponding contribution related to the Sn oxidation and reduction does not increase proportionally to their particular mass loading (remaining almost equal for both loadings). This feature suggests that the catalytic surface is rather similar thus suggesting the formation of a massive and compact Sn layer.

Subsequently, in order to evaluate the faradaic efficiency and the formate rate on these Sn electrodes, chronoamperometric measurements were carried out as previously described in the experimental section of the paper. The different electrodes were tested at -1.4, -1.6 and -1.8 V vs Ag/AgCl for 1 h. The results obtained are summarized in Table 1(a) and (b).

Table 1(a) shows the faradaic efficiencies obtained as a function of the metal loading and applied potential. The results obtained clearly showed that the electrode with 0.1 mg Sn cm⁻² presents the best performance in terms of faradaic efficiency, achieving 95% efficiency at -1.4 V. At this potential value, but for higher metal loadings, the efficiency decreases to about 40–50% for loadings between 0.75 and 5 mg Sn cm⁻² and falls below 30% efficiency



Fig. 5. SEM images of the Sn electrodes containing: (a) 0.1, (b) 0.75, (c) 1.5, (d) 5 and (e) 10 mg Sn cm⁻².

for higher metal loading. For lower applied potentials, the faradaic efficiencies systematically decrease independently of the metal loading. This fact is due to the competitive hydrogen evolution reaction that becomes more important for lower potential values

thus decreasing the faradaic efficiencies. Table 1(b) reports the corresponding formate rates. Some important points should be discussed here. At -1.4 V and for increasing metal loadings, we observe that the production formate rate is relatively constant

Table 1	
Faradaic efficiency (a) and formate rate (b) obtained in the chronoamperometric measurements of 150 nm particles deposited over carbon paper af	ter 1 h.

(a) Faradaic efficiency (%)		<i>E</i> (V)			(b) Formate rate (mmol m	$^{-2} \mathrm{s}^{-1}$)	E (V)		
		-1.4	-1.6	-1.8			-1.4	-1.6	-1.8
Sn loading (mg cm ⁻²)	0.1	95	42	25	Sn loading (mg cm ⁻²)	0.1	0.056	0.239	0.521
	0.75	48	17	26		0.75	0.096	0.174	0.409
	1.5	41	24	14		1.5	0.110	0.251	0.346
	5	50	17	13		5	0.116	0.172	0.291
	10	28	20	8		10	0.095	0.140	0.171

 $(\sim 0.1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1})$ for loadings between 0.75 and 10 mg Sn cm⁻² but significantly lower at 0.1 mg Sn cm⁻². This trend is different to that observed at -1.8 V where the production formate rate continuously decreases from 0.52 mmol m⁻² s⁻¹ at 0.1 mg Sn cm⁻² to 0.17 mmol m⁻² s⁻¹ at 10 mg Sn cm⁻². On the other hand, it is worth noting that, independently of the metal loading, the production formate rate increases for lower applied potential. Nevertheless, we should keep in mind that these experiments were performed during a constant time of 1 h and consequently the total charge supplied is different. In this way, if we normalize these formate rates both by the total charge passed (C) and by the total mass of Sn in each electrode (Table 2), we found that formate rate drastically decreases not only for increasing metal loadings but also for more negative applied potentials.

These results can be again explained in terms of accessible surface area to mass ratio for the CO_2 reduction. As previously deduced from the cyclic voltammetry and SEM, we observed that the correlation available surface area-mass fails for increasing metal loading. This fact is better visualized in Table 2 from which we can easily conclude that the Sn electrocatalysts utilization importantly decreases for increasing metal loading as a consequence of the high agglomeration of the Sn particles during the preparation of the electrode.

3.2. Filter-press cell tests

After the electrochemical characterization presented in previous Section 3.1., the next step was to carry out tests in a whole system with a filter-press operating in a continuous mode. According to the results discussed in Section 3.1., preliminary tests were carried out using 0.1 and 0.75 mg cm⁻² on the system for continuous electro-reduction of CO₂ to formate. However, reproducibility and

Table 2

Sn mass-normalized formate rate obtained in the chronoamperometric measurements of 150 nm particles deposited over carbon paper for 1 h.

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Formate rate		<i>E</i> (V)		
Sn loading (mg cm ⁻²) 0.1 1.14E-04 5.11E-05 3.03E-05 0.75 7.79E-06 2.78E-06 4.17E-06 1.5 3.35E-06 1.95E-06 1.11E-06 5 1.27E-06 4.43E-07 3.40E-07	$(\text{mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ C}^{-1} \text{ mg}^{-1})$	Sn)	-1.4	-1.6	-1.8
10 3.37E-07 2.42E-07 9.99E-08	Sn loading (mg cm ⁻²)	0.1 0.75 1.5 5 10	1.14E-04 7.79E-06 3.35E-06 1.27E-06 3.37E-07	5.11E-05 2.78E-06 1.95E-06 4.43E-07 2.42E-07	3.03E-05 4.17E-06 1.11E-06 3.40E-07 9.99E-08

stability problems were observed with the electrode of 0.1 mg Sn cm⁻², which could be attributed not only to the low amount of Sn catalyst deposited but also to the fact that the CO₂ is continuously passed across the cathode. Preliminary experiments showed that this configuration (CO₂ being streamed across the cathode) provided better performances than the use of CO₂ saturated KHCO₃ + KCl solutions being pumped through the cathode. Thus, the $0.1 \text{ mg Sn cm}^{-2}$ electrode is strongly affected by the detachment of the particles dispersed over the porous support during the experiments. In consequence, the electrode chosen for carrying out a study of the influence of current density was the electrode with a metal loading of 0.75 mg Sn cm⁻², which presented reasonable stability and reproducibility of results. Therefore, electrodes with a metal loading of 0.75 mg Sn cm⁻² of 150 nm Sn commercial particles were tested on the filter press cell because, according to the characterization studies discussed in the previous subsection, these electrodes seem to be the most suitable ones for continuous production of formate.

As previously stated, these tests were carried out using a configuration in which the gaseous CO_2 input flows through the electrode since it favors the process according to our previous work [57]. Different CO_2 flows were tested in preliminary tests, and the optimal CO_2 flow found for this experimental system (that giving the highest formate production) was 200 mL $CO_2 \min^{-1}$ at atmospheric conditions. Using higher flows of CO_2 the electrodes were degraded faster, probably due to the fact that the higher flows could result in higher detachment of the particles from the catalyst layer. On the other hand, using a lower CO_2 flow the process only reached lower rates of formate production. Consequently, a CO_2 flow of 200 mL min⁻¹ was used in the subsequent study.

Additional experiments were carried out using N_2 as gaseous feed to ensure that the gaseous CO_2 was involved into the electrochemical process and did not only act as a way to favor the turbulence of the catholyte. Moreover, these tests were also carried out either pre-saturating the catholyte with CO_2 , or using a nonsaturated catholyte. The results are summarized in Table 3.

When N_2 was used as gaseous feed and the catholyte was not previously saturated with CO_2 , no formate was detected in the experiments. Even when the catholyte was CO_2 -saturated, if N_2 was supplied as gas feed, only a very small amount of formate was obtained. However, as shown in Table 3, in the experiments with a gaseous CO_2 input, concentrations higher than 1.4 g L^{-1} and faradaic efficiencies around 65% were obtained. These results confirm that the improvement in the performance of the process

Table 3

Results using gaseous N_2 and CO_2 feed, and saturated and non-saturated catholyte at current density of 90 mA cm⁻², catholyte flow/area ratio of 0.57 mL min⁻¹ cm⁻², and with a gas flow of 200 mL min⁻¹ in filter-cell configuration using a cathode with 0.75 mg Sn (150 nm) cm⁻².

Gas feed	Catholyte (0.45 KHCO ₃ + 0.5 KCl)	Average HCOO ^{$-$} concentration (mg L ^{-1})	Average faradaic efficiency (%)	Average $HCOO^{-}$ rate (mmol $m^{-2} s^{-1}$)
N_2	CO ₂ saturated	45 ± 6.2	2 ± 0.07	0.096 ± 0.005
N_2	Non-saturated	Not detected	0	0
CO_2	CO ₂ saturated	1427 ± 55	64.6 ± 2.05	3.01 ± 0.117
CO ₂	Non-saturated	1519 ± 18	68.8 ± 0.82	3.21 ± 0.038

when supplying a CO₂ gas feed should not be attributed to merely an effect of generating turbulence because when an inert gas like N₂ is used, the desired product formate was not formed. Therefore, it can be concluded from these tests that the use of a CO₂ gaseous feed plays a key role to enhance the electrochemical reduction of CO₂ in our process. Finally, when the cell was fed with gaseous CO₂, no significant differences in the concentration of formate were observed between using non-saturated or CO₂saturated catholyte.

After these preliminary tests, different experiments were carried out to analyze the influence of current density on a continuous system for CO_2 electroreduction. The electrolyte flow per electrode area was fixed at 0.57 mL min⁻¹ cm⁻², which was chosen based on previous studies [41,57]. The values of current density tested were 32, 40, 45, 50, 60, 90, 120 and 150 mA cm⁻², and the results are summarized in Table 4.

At first sight, remarkable concentrations of formate, near to 2 g L^{-1} , were obtained for high current densities (120 and 150 mA cm⁻²). It should be again noted that this high concentration is obtained operating on a continuous mode, that is, the catholyte only passes through the cell once, which may represent an advantage for the future application of this type of process. Interestingly, the standard deviation observed in this study is lower than the standard deviation observed in previous studies [57] and the potential was stable during all the experiment, which suggests a more stable behavior of the electrode during the process. It is also worth noting that, in comparison with the chronoamperometric measurements, the maximum faradaic efficiency on the filterpress electrochemical cell was obtained at -1.8 V instead of at -1.4 V as for the chronoamperometric measurements. This difference could be attributed to the different configuration of the cell used in each case: in the chronoamperometric measurements, the electrodes were totally submerged in the electrolyte, while in the filter press cell the CO₂ flows through the electrodes.

Regarding the faradaic efficiency, it remains between 60% and 70% for all current densities except for 32 and 150 mA cm⁻². Fig. 6 graphically summarizes the influence of current density ("j") on the faradaic efficiency and formate production rate.

As illustrated in Fig. 6, the formate rate increased almost linearly for increasing current densities. Two different regions of linearity can be clearly distinguished. In the first one, from 32 to 90 mA cm⁻², a slope of about 0.4 is found between rate and *j*. However, in the second one, from 90 to 150 mA cm⁻², the rate still continues increasing for increasing current densities but with a less pronounced slope (0.2), suggesting that at high current densities the beneficial effect on rate (of its increase) is diminished. In addition, in this second region, a slight decrease in the faradaic efficiency is also observed as a consequence of the competitive hydrogen evolution reaction.

As shown in Table 4 and Fig. 6, a maximum rate of 4.15 mmol $m^{-2} s^{-1}$ was achieved at 150 mA cm⁻² with a faradaic efficiency of 53%. Nevertheless, faradaic efficiencies started to decrease when the current density was over 90 mA cm⁻². At this current density the faradaic efficiency reached 68%, with a formate



Fig. 6. Formate rate and faradaic efficiency at different current densities obtained with an electrode with a metal loading of 0.75 mg Sn (150 nm) cm⁻² on filter-press cell for continuous electroreduction of CO_2 to formate.

rate of 3.21 mmol $m^{-2} s^{-1}$. It was also possible to work at higher *j* (120 mA cm⁻²), achieving even higher rate of formate production (over 3.7 mmol $m^{-2} s^{-1}$) at the expense of a slight decrease in the faradaic efficiency, which in any case reached a reasonable value of more than 60%. These results represent an important advance with respect to Sn plate electrodes, which reinforces the interest in using electrodes with metal particles over a support for electrochemical reduction of CO₂ to formate in order to circumvent some limitations of these processes, mainly associated with the possibility of having a catalytic area much larger than the geometrical area. Using Sn plate electrodes in our previous studies [41] the maximum rate obtained was 0.44 mmol $m^{-2} s^{-1}$, while with the 150 nm Sn particle electrode a rate as high as 4.1 mmol $m^{-2} s^{-1}$ was achieved in this work, which represents an order of magnitude higher than on plate electrodes. This improvement in rate using metal particles compared to using conventional flat electrodes has also been highlighted in recent works [73]. Using plate electrodes the current density is severely limited by the mass transfer of CO₂ from the bulk to the electrode surface [58,73,78], while particulate electrodes, similar to those studied in this work, allow overcoming this mass transport limitation of plate electrodes, and are able to work at higher current density.

Comparing with our previous studies with 150 μ m particles [57], this new electrode with particles of 150 nm increases the maximum rate obtained almost three times (from 1.4 mmol m⁻² - s⁻¹ to 4.14 mmol m⁻² s⁻¹) without losing faradaic efficiency (which is kept around 60%). This improvement achieved using 150 nm Sn particles could be attributed to the use of Sn particles with a lower particle size as well as to an optimized metal loading for this experimental system. Also, the manufacture method has been improved from the previous work [57], in such a way that instead of depositing manually the catalytic ink on the porous support, the catalytic ink was spread out with an airbrush, which

Table 4

Main results obtained during the filter-press cell experiments. Electrode metal loading: 0.75 mg Sn (150 nm) cm⁻².

Current density (mA cm ⁻²)	Average HCOO ⁻ concentration (mg L ⁻¹)	Average faradaic efficiency (%)	Average HCOO ⁻ rate (mmol m ⁻² s ⁻¹)	Standard deviation (%)	Cathode potential vs. Ag/AgCl (V)	Absolute cell potential (V)
32	449	57.2	0.95	6.2	-1.5	2.8
40	615	62.6	1.30	6.6	-1.6	3.0
45	704	63.7	1.49	10.5	-1.6	3.1
50	740	60.3	1.56	4.1	-1.7	3.2
60	1026	69.7	2.17	4.3	-1.8	3.5
90	1519	68.8	3.21	1.2	-2.0	4.4
120	1772	60.2	3.74	5.2	-2.4	4.8
150	1964	53.3	4.15	7.5	-2.9	5.3

allowed a better dispersion of Sn catalyst and more homogeneity on the electrode surface. This improvement resulted in a more stable electrode, enhancing the reproducibility of the results. In the light of these results, it is noteworthy that the high rates (around 3.5 mmol m⁻² s⁻¹) and concentrations (up to 1.5 g L⁻¹) were obtained on a continuous mode, with a single pass of catholyte through the cell.

Few works have been reported dealing with the use of electrodes loaded with Sn particles, for the electrochemical valorization processes of CO₂ to formate operating on continuous mode [27,62]. In these works, values of efficiency of up to 60% [27] and 80% [62] were reported, although details about the rates of formate production achieved at these efficiencies were not provided. In recent contributions on CO₂ electroreduction to formate, the most common configuration is a divided cell operating on batch mode [58,72,73] or with a buffer laver [61,74]. Faradaic efficiency and current density are the figures of merit most usually reported to assess the performance. In this sense, the values between 60% and 70% of faradaic efficiency obtained in this work are similar to those reported in most previous references operating in batch mode [58,63]. The current densities in the order of 100 mA cm^{-2} of our study are comparable with the highest current densities that were used on some references [58,62,73]. The continuous operation and the use of current densities above 100 mA cm⁻² are considered mandatory for technical viability of CO₂ electroreduction [73,78]. The results reported on this study suggest the feasibility to work at this current density keeping reasonable efficiencies.

4. Conclusions

This work presents new experimental results on the development of a continuous process for the electrochemical reduction of CO_2 to formate in aqueous solution. In particular, from cyclic voltammetric measurements with electrodes based on Sn particles of different sizes, we observed that those commercial Sn particles having 150 nm displayed the best performance. Subsequently, the results of the cyclic voltammetries and chronoamperometries with these 150 nm Sn particles deposited over carbon paper showed that those electrodes having lower loadings of Sn particles (between 0.1 and 0.75 mg cm⁻²) achieved better results in terms of efficiency and formate production rate than higher loadings. These features could be attributed to particle agglomeration at high Sn loadings, as evidenced in SEM analyses.

Using the optimal load and particle size for this experimental setup deduced from the chronoamperometric and voltammetric measurements, some continuous CO_2 electroreduction filter press tests have been performed with Sn electrodes having a loading of 0.75 mg Sn cm⁻² based on 150 nm nanoparticles. The use of these electrodes allowed achieving high rates of formate production (3.21 mmol m⁻² s⁻¹) with faradaic efficiencies of around 70% operating at current densities of 90 mA cm⁻², which are close to the current densities usually required to operate an industrial electrochemical process.

Comparing with previous results, these are promising data allowing an important advance in CO_2 electroreduction to formate and reinforce the feasibility of developing a technical process for CO_2 electroreduction to formate using electrodes with Sn particles. The use of smaller Sn nanoparticles (d < 150 nm) and carbon supported Sn nanoparticles would seem a straightforward step to further improve CO_2 electrochemical reduction to formate.

Acknowledgements

This work was conducted under the framework of the Spanish Ministry of Science and Innovation Projects ENE2010-14828 and Spanish Ministry of Economy Competitiveness CTQ2013-48280-C3-1-R and CTQ2013-48280-C3-3-R. Andrés Del Castillo also acknowledges the research grant from University of Cantabria, co-financed by the Regional Government of Cantabria.

References

- [1] Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO₂ capture technology – the U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. Int J Greenh Gas Control 2008;2:9–20.
- [2] Riemer P. Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the CO₂ capture, storage and future activities of the IEA Greenhouse gas R&D programme. Energy Convers Manage 1996;37:665–70.
- [3] Karl TR, Trenberth KE. Modern global climate change. Science 2003;302:1719–23.
- [4] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. Nature 2012;488:294–303.
- [5] Alvarez-Guerra M, Albo J, Alvarez-Guerra E, Irabien Á. Ionic liquids in the electrochemical valorisation of CO₂. Energy Environ Sci [in press]. http://dx.doi.org/10.1039/C5EE01486G>.
- [6] Boot-Handford ME, Abanades JC, Anthony EJ, Blunt MJ, Brandani S, Mac Dowell N, et al. Carbon capture and storage update. Energy Environ Sci 2014;7:130–89.
- [7] International Energy Agency (IEA). Energy technology perspectives 2014: harnessing electricity's potential. Paris, France; 2014.
- [8] Terwel BW, Daamen DDL. Initial public reactions to carbon capture and storage (CCS): differentiating general and local views. Clim Pol 2012;12:288–300.
- [9] Terwel BW, ter Mors E, Daamen DDL. It's not only about safety: beliefs and attitudes of 811 local residents regarding a CCS project in Barendrecht. Int J Greenh Gas Control 2012;9:41–51.
- [10] Upham P, Roberts T. Public perceptions of CCS: emergent themes in pan-European focus groups and implications for communications. Int J Greenh Gas Control 2011;5:1359–67.
- [11] Jiang Z, Xiao T, Kuznetsov VL, Edwards PP. Turning carbon dioxide into fuel. Philos Trans R Soc A 2010;368:3343–64.
- [12] Jhong H, Ma S, Kenis PJ. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. Curr Opin Chem Eng 2013;2:191–9.
- [13] Cuéllar-Franca RM, Azapagic A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. J CO₂ Utilization 2015;9:82–102.
- [14] Olah GA, Prakash GKS, Goeppert A. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. J Am Chem Soc 2011;133:12881–98.
- [15] Quadrelli EA, Centi G, Duplan JL, Perathoner S. Carbon dioxide recycling: emerging large-scale technologies with industrial potential. ChemSusChem 2011;4:1194–215.
- [16] Mikkelsen M, Jørgensen M, Krebs FC. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. Energy Environ Sci 2010;3:43–81.
- [17] Centi G, Quadrelli EA, Perathoner S. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. Energy Environ Sci 2013;6:1711–31.
- [18] Dominguez-Ramos A, Singh B, Zhang X, Hertwich EG, Irabien A. Global warming footprint of the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. J Clean Prod 2015;104:148–55.
- [19] Kuhl KP, Cave ER, Abram DN, Jaramillo TF. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. Energy Environ Sci 2012;5:7050–9.
- [20] Whipple DT, Kenis PJA. Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction. J Phys Chem Lett 2010;1:3451–8.
- [21] Nirmala A, Yi Choi S, Vinoba M, Bhagiyalakshmi M, Hyun Chu D, Yoon Y, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide at low overpotential on a polyaniline/Cu₂O nanocomposite based electrode. Appl Energy 2014;120:85–94.
- [22] Watkins JD, Bocarsly AB. Direct reduction of carbon dioxide to formate in highgas-capacity ionic liquids at post-transition-metal electrodes. ChemSusChem 2014;7:284–90.
- [23] Chaplin RPS, Wragg AA. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation. J Appl Electrochem 2003;33:1107–23.
- [24] 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;39:1833–9.
- [25] Jitaru M, Lowy DA, Toma M, Toma BC, Oniciu L. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. J Appl Electrochem 1997;27:875–89.
- [26] Sánchez-Sánchez CM, Montiel V, Tryk DA, Aldaz A, Fujishima A. Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation. Pure Appl Chem 2001;73:1917–27.
- [27] Agarwal AS, Zhai Y, Hill D, Sridhar N. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility. ChemSusChem 2011;4:1301–10.
- [28] Li H, Oloman C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part 1: Process variables. J Appl Electrochem 2006;36:1105–15.

- [29] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley; 2004.
- [30] Yu X, Pickup PG. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). J Power Sources 2008;182:124–32.
- [31] Rees NV, Compton RG. Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells. J Solid State Electrochem 2011;15:2095–100.
- [32] Grasemann M, Laurenczy G. Formic acid as a hydrogen source recent developments and future trends. Energy Environ Sci 2012;5:8171–81.
- [33] Kang P, Zhang S, Meyer TJ, Brookhart M. Rapid selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate by an iridium pincer catalyst immobilized on carbon nanotube electrodes. Angew Chem Int Edit 2014;53:8709–13.
- [34] Qiao J, Liu Y, Hong F, Zhang J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. Chem Soc Rev 2014;43:631–75.
- [35] Spinner NS, Vega JA, Mustain WE. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂. Catal Sci Technol 2012;2:19–28.
- [36] Zhang S, Kang P, Meyer TJ. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. J Am Chem Soc 2014;136:1734–7.
- [37] Zhang S, Kang P, Ubnoske S, Brennaman MK, Song N, House RL, et al. Polyethylenimine-enhanced electrocatalytic reduction of CO₂ to formate at nitrogen-doped carbon nanomaterials. J Am Chem Soc 2014;136:7845–8.
- [38] Albo J, Alvarez-Guerra M, Castaño P, Irabien A. Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol. Green Chem 2015;17:2304–24.
- [39] Li H, Oloman C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part 2: Scale-up. J Appl Electrochem 2007;37:1107–17.
- [40] Li H, Oloman C. The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor. J Appl Electrochem 2005;35:955–65.
- [41] 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.
- [42] 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;207–208:278–84.
- [43] Innocent B, Liaigre D, Pasquier D, Ropital F, Léger JM, Kokoh KB. Electroreduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. J Appl Electrochem 2009;39:227–32.
- [44] Subramanian K, Asokan K, Jeevarathinam D, Chandrasekaran M. Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbon dioxide to formate. J Appl Electrochem 2007;37:255–60.
- [45] Lee CH, Kanan MW. Controlling H⁺ vs CO₂ reduction selectivity on Pb electrodes. ACS Catal 2015;5:465–9.
- [46] Kim H, Choi I, Ahn SH, Hwang SJ, Yoo SJ, Han J, et al. Analysis on the effect of operating conditions on electrochemical conversion of carbon dioxide to formic acid. Int J Hydrogen Energy 2014;39:16506–12.
- [47] Lee S, Ocon JD, Son Y, Lee J. Alkaline CO₂ electrolysis toward selective and continuous HCOO⁻ production over SnO₂ nanocatalysts. J Phys Chem C 2015;119:4884–90.
- [48] Anawati, Frankel GS, Agarwal A, Sridhar N. Degradation and deactivation of Sn catalyst used for CO₂ reduction as function of overpotential. Electrochim Acta 2014;133:188–96.
- [49] Lv W, Zhang R, Gao P, Lei L. Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode. J Power Sources 2014;253:276–81.
- [50] Bumroongsakulsawat P, Kelsall GH. Effect of solution pH on CO: formate formation rates during electrochemical reduction of aqueous CO₂ at Sn cathodes. Electrochim Acta 2014;141:216–25.
- [51] Zhang R, Lv W, Li G, Lei L. Electrochemical reduction of CO₂ on SnO₂/nitrogendoped multiwalled carbon nanotubes composites in KHCO3 aqueous solution. Mater Lett 2015;141:63–6.
- [52] Whipple DT, Finke EC, Kenis PJA. Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: the effect of pH. Electrochem Solid-State Lett 2010;13:B109–11.
- [53] Li A, Wang H, Han J, Liu L. Preparation of a Pb loaded gas diffusion electrode and its application to CO₂ electroreduction. Front Chem Sci Eng 2012;6: 381–8.
- [54] MacHunda RL, Ju H, Lee J. Electrocatalytic reduction of CO₂ gas at Sn based gas diffusion electrode. Curr Appl Phys 2011;11:986–8.

- [55] MacHunda RL, Lee J. Lee J. Microstructural surface changes of electrodeposited Pb on gas diffusion electrode during electroreduction of gas-phase CO₂. Surf Interface Anal 2010;42:564–7.
- [56] Aeshala LM, Rahman SU, Verma A. Effect of solid polymer electrolyte on electrochemical reduction of CO₂. Sep Purif Technol 2012;94:131–7.
- [57] Del Castillo A, Alvarez-Guerra M, Irabien A. Continuous electroreduction of CO₂ to formate using Sn gas diffusion electrodes. AIChE J 2014;60:3557-64.
- [58] 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;271:278–84.
- [59] Wang Q, Dong H, Yu H. Fabrication of a novel tin gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid. RSC Adv 2014;4:59970–6.
- [60] Narayanan SR, Haines B, Soler J, Valdez TI. Electrochemical conversion of carbon dioxide to formate in alkaline polymer electrolyte membrane cells. J Electrochem Soc 2011;158:A167–73.
- [61] Wu J, Risalvato FG, Sharma PP, Pellechia PJ, Ke FS, Zhou XD. Electrochemical reduction of carbon dioxide: II. Design, assembly, and performance of low temperature full electrochemical cells. J Electrochem Soc 2013;160:F953–7.
- [62] Guan S, Agarwal A, Rode E, Hill D, Sridhar N. 3-D tin-carbon fiber paper electrodes for electrochemically converting CO₂ to formate/formic acid. Ceram Trans 2013;241:231–43.
- [63] Prakash GKS, Viva FA, Olah GA. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion[®] coated electrode for a fuel-cell-like device. J Power Sources 2013;223:68–73.
- [64] Bumroongsakulsawat P, Kelsall GH. Tinned graphite felt cathodes for scale-up of electrochemical reduction of aqueous CO₂. Electrochim Acta 2015;159:242–51.
- [65] Lan Y, Gai C, Kenis PJA, Lu J. Electrochemical reduction of carbon dioxide on Cu/ CuO core/shell catalysts. ChemElectroChem 2014;1:1577–82.
- [66] Lan Y, Ma S, Lu J, Kenis PJA. Investigation of a Cu(core)/CuO(shell) catalyst for electrochemical reduction of CO₂ in aqueous soultion. Int J Electrochem Sci 2014;9:7300–8.
- [67] Fan M, Bai Z, Zhang Q, Ma C, Zhou XD, Qiao J. Aqueous CO₂ reduction on morphology controlled Cu_xO nanocatalysts at low overpotential. RSC Adv 2014;4:44583–91.
- [68] Qiao J, Fan M, Fu Y, Bai Z, Ma C, Liu Y, et al. Highly-active copper oxide/copper electrocatalysts induced from hierarchical copper oxide nanospheres for carbon dioxide reduction reaction. Electrochim Acta 2015;153:559–65.
- [69] Kortlever R, Balemans C, Kwon Y, Koper MTM. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst. Catal Today 2015;244:58–62.
- [70] Min X, Kanan MW. Pd-catalyzed electrohydrogenation of carbon dioxide to formate: high mass activity at low overpotential and identification of the deactivation pathway. J Am Chem Soc 2015;137:4701–8.
- [71] Lu G, Wang H, Bian Z, Liu X. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formic acid on palladium-graphene nanocomposites gas-diffusion electrode. J Nanosci Nanotechnol 2014;14:7097–103.
- [72] Wu J, Sharma PP, Harris BH, Zhou X. Electrochemical reduction of carbon dioxide: IV dependence of the Faradaic efficiency and current density on the microstructure and thickness of tin electrode. J Power Sources 2014;258:189–94.
- [73] 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;44:1107–16.
- [74] Wu J, Risalvato FG, Ma S, Zhou XD. Electrochemical reduction of carbon dioxide III. The role of oxide layer thickness on the performance of Sn electrode in a full electrochemical cell. J Mater Chem A 2014;2:1647–51.
- [75] Lee S, Ju H, Machunda R, Uhm S, Lee JK, Lee HJ, et al. Sustainable production of formic acid by electrolytic reduction of gaseous carbon dioxide. J Mater Chem A 2015;3:3029–34.
- [76] 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.
- [77] Kapusta SD, Hackerman N. Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions. Electrochim Acta 1980;25:1625–39.
- [78] Oloman C, Li H. Electrochemical processing of carbon dioxide. ChemSusChem 2008;1:385–91.

4.4. Andrés Del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien. 2017. Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate. Journal of CO₂ Utilization. 18, 222–228.

Resumen:

La reducción electroquímica del CO₂ se ha propuesto como una estrategia interesante para convertir CO2 en productos químicos útiles. Además, acoplar la electrorreducción de CO2 a fuentes de energía renovables puede permitir almacenar los excesos de electricidad generados por fuentes de energía renovables intermitentes, como la energía solar o eólica. En este trabajo se adaptó un método rápido y sencillo para la síntesis de nanopartículas de Sn, tanto puras somo soportadas sobe carbono. Las nanopartículas resultantes se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión y sus propiedades electrocatalíticas para la electrorreducción de CO₂ se evaluaron mediante voltametría cíclica. Estas nanopartículas de Sn soportadas sobre carbono se utilizaron para fabricar electrodos de difusión de gas (Sn/C-GDEs). Los electrodos fabricados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y sus propiedades electroquímicas fueron caracterizadas mediante voltametría cíclica. Por último, estos electrodos fueron probados en un sistema experimental para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato en modo continuo y con un solo paso por una celda tipo filtro prensa. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura y presión ambiente. Este tipo de electrodos permitieron trabajar a densidades de corriente elevadas con flujos bajos de catolito, obtenido altas velocidades de producción y altas concentraciones de formiato. Por ejemplo, trabajando a una densidad de corriente de 150 mA cm⁻², es posible alcanzar una concentración de formiato de 2.5 g L⁻¹ con una eficiencia faradaica del 70%. Por otro lado, aumentado la densidad de corriente hasta 200 mA cm⁻² y disminuyendo la relación de caudal de electrolito / área de electrodo se puede alcanzar una concentración superior a 16 g L⁻¹ de formiato. A pesar de estos resultados, es necesario continuar con la investigación para conseguir operar a altas densidades de corriente manteniendo altas eficiencias faradaicas.

Original abstract:

Electrochemical reduction of CO₂ has been pointed out as an interesting strategy to convert CO₂ into useful chemicals. In addition, coupling CO₂ electroreduction with renewable energies would allow storing electricity from intermittent renewable sources such as wind or solar power. In this work, an easy and fast method is adapted for the synthesis of pure and carbon supported Sn nanoparticles. The resulting nanoparticles have been characterized by transmission electron microscopy and their electrocatalytic properties towards CO₂ reduction evaluated by cyclic voltammetry. Carbon supported Sn nanoparticles have been subsequently used to prepare Gas

Diffusion Electrodes (Sn/C-GDEs). The electrodes have been characterized by scanning electron microscopy and also by cyclic voltammetry. Finally, the electrodes were tested on a continuous and single pass CO₂ electroreduction filter-press type cell system in aqueous solution, to obtain formate at ambient pressure and temperature. These Sn/CGDEs allow working at high current densities with low catholyte flow. Thus, for instance, at 150 mA cm₂, a 70% Faradaic Efficiency (FE) was obtained with a formate concentration of 2.5 g L⁻¹. Interestingly, by increasing the current density to 200 mA cm⁻² and decreasing the Flow rate, a concentration over 16 g L⁻¹ was reached. Despite the high concentrations obtained, further research is still required to keep high FE operating at high current densities.

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of CO₂ Utilization

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

Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate

A. Del Castillo^{a,*}, M. Alvarez-Guerra^a, J. Solla-Gullón^b, A. Sáez^b, V. Montiel^b, A. Irabien^a

^a Universidad de Cantabria, Dep. Chemical and Biomolecular Engineering, ETSIIT, Avda. Los Castros s/n, Santander 39005, Spain
^b Institute of Electrochemistry, University of Alicante, Ap. 99, Alicante 03080, Spain

ARTICLE INFO

Article history: Received 8 July 2016 Received in revised form 18 January 2017 Accepted 28 January 2017 Available online

Keywords: Carbon dioxide Tin nanoparticles Formate Electroreduction Gas diffusion electrodes

ABSTRACT

Electrochemical reduction of CO_2 has been pointed out as an interesting strategy to convert CO_2 into useful chemicals. In addition, coupling CO_2 electroreduction with renewable energies would allow storing electricity from intermittent renewable sources such as wind or solar power. In this work, an easy and fast method is adapted for the synthesis of pure and carbon supported Sn nanoparticles. The resulting nanoparticles have been characterized by transmission electron microscopy and their electrocatalytic properties towards CO_2 reduction evaluated by cyclic voltammetry. Carbon supported Sn nanoparticles have been characterized by transmission Electrodes (Sn/C-GDEs). The electrodes have been characterized by scanning electron microscopy and also by cyclic voltammetry. Finally, the electrodes were tested on a continuous and single pass CO_2 electroreduction filter-press type cell system in aqueous solution, to obtain formate at ambient pressure and temperature. These Sn/C-GDEs allow working at high current densities with low catholyte flow. Thus, for instance, at 150 mA cm⁻², a 70% Faradaic Efficiency (FE) was obtained with a formate concentration of 2.5 g L⁻¹. Interestingly, by increasing the current density to 200 mA cm⁻² and decreasing the flow rate, a concentration over 16 g L⁻¹ was reached. Despite the high concentrations obtained, further research is still required to keep high FE operating at high current densities.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

CO₂ emissions are one of the major contributors to the greenhouse effect and climate change [1]. Among the different alternatives that are being considered to upgrade carbon dioxide, electrochemical reduction appears as an interesting strategy to convert CO₂ into valuable chemicals such as fuels or raw material for industries [2]. Particularly attractive is the coupling of this electrochemical transformation with renewable energy, allowing the storage of the excess of electricity from intermittent sources such as wind or solar power in form of chemical products with value-added [3–6]. The storage of electricity is a critical point for the development and wide implementation of renewable energy, since these types of sources have the disadvantage of energy displacement: the energy is often produced in places or at times that do not necessary match with electric demand [7].

* Corresponding author. E-mail address: castilloa@unican.es (A. Del Castillo).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.021 2212-9820/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved. There are several pathways to convert CO_2 into useful products [8–15]. Among all the products, formic acid or formate is particularly interesting. Previous studies suggest that the electrochemical conversion of CO_2 in formic acid is a suitable reaction to be used at industrial scale despite some drawbacks still need to be solved [16–18]. Formic acid is a raw material for industries such as pharmaceutical synthesis, textile finishing or paper and pulp production, among others [19]. Furthermore, formic acid has been proposed as a suitable fuel for low temperature fuel cells and also as a promising chemical for hydrogen storage [20–23]. The current production process of formic acid is mainly the carbonylation of methanol followed by the hydrolysis of methyl formate, with negative environmental impacts. A novel and economic electrochemical process could allow to increase the use of formic acid at industries and on new applications such as fuel cells [24].

Several metals have been used as electrocatalysts for CO_2 electrochemical reduction to formic acid/formate, such as Pb [25,26], In [27], Ir [24], Cu [28], Pd [29,30], Co [31] or, specially, Sn [32–42]. These metals are usually deposited in form of particles to maximize the active surface with the minimum amount of metal,







and recent studies show that the structure and size of these particles have a great influence on the selectivity and behaviour of the electrochemical reduction [32–34].

Particularly, in recent years, very promising results on CO_2 electroredution to formate have been obtained using Gas Diffusion Electrodes (GDEs) with Sn nanoparticles (NPs) [43–54]. This type of electrode presents a high electroactive surface which allows working at higher current densities than those used with plate electrodes. A GDE also enhances the three phase boundary area, avoiding mass transfer limitations and promoting the CO_2 electroreduction, which increases the Faradaic Efficiency (FE), formate rate of production and formate concentration in comparison with plate electrodes [44,46,52].

Most of the studies on CO_2 electroreduction to formate using GDEs with Sn have been carried out in batch [46,54] or semibatch mode [47,50] obtaining FE to formate from 70% to 85% working at current densities between 10 and 40 mA cm⁻². Some references report electrodes working at high current densities, above 100 mA cm⁻² with FEs over 85% [48,49]. However, details about rates of formate production are not reported. The concentration of product formate achieved is another important aspect that is usually neglected. High current density operation, high product concentration and continuous operation mode are basic requirements for the scale up and industrial implementation of this process [16,49].

In this context, the aim of this work is to develop an easy and fast method for the synthesis of Sn pure and carbon supported NPs with which preparing Sn-GDEs for a continuous process of CO_2 electrochemical conversion into formate. The performance of the Sn-GDEs electrodes is finally tested using an experimental electrochemical reactor in continuous mode, which is closer to a practical application of the electrochemical process.

2. Methods

2.1. Synthesis and characterization of Sn NPs

The Sn NPs were prepared at room temperature using a chemical reduction procedure adapted from a previous contribution by Chee and Lee [55]. However, several aspects, including the nature of the solvent, the specific concentration of the chemicals and the order of their addition, among others, were modified in comparison with the original procedure [55] to facilitate both the synthesis of the nanoparticles and the incorporation of the carbon substrate. In detail, 0.5 g of SnCl₂·2H₂O (Sigma-Aldrich Co.) and 0.15 g of polyvinylpyrrolidone (PVP) (molecular weight 55,000, Aldrich Chemical Co.) were dissolved in 100 ml of ethyleneglycol (EG) (Sigma-Aldrich Co.). Subsequently, 0.5 g of sodium borohydride (NaBH₄) (99.99%, Sigma-Aldrich Co.) were directly added to the solution under continuous magnetic stirring. After the addition of the reducing agent, the solution turns from pale yellow to black thus suggesting an effective chemical reduction. The solution was kept under continuous stirring for at least 30 min and then about 100 ml of acetone were added. The incorporation of acetone gives rise to the destabilization of the colloidal suspension and the NPs precipitate. The so-prepared Sn NPs were filtered, washed with acetone (at least 3 times) and finally dried overnight at 70-80 °C.

Carbon supported Sn NPs were prepared using the same methodology. The required amount of carbon powder (0.614 g of Vulcan XC72R, Cabot Corp corresponding to obtain a Sn metal loading of 30 wt%) was incorporated to the solution before the addition of the reducing agent and continuously mixing, alternating both magnetic and ultrasonic for about 1 h, until getting an uniform suspension. After the reduction step is carried out, the sample was then filtered, washed and dried as previously described.

Transmission Electron Microscopy (TEM) experiments were performed with a JEOL JEM-1400 Plus working at 120 kV. The samples were prepared by dispersing a small fraction of the sample in isopropyl alcohol, IPA (\geq 99.7%, Sigma–Aldrich), and placing a drop of the IPA solution onto a Formvar-covered copper grid. The solvent is allowed to evaporate in air at room temperature. For each sample, usually about 200 particles from different parts of the grid were used to estimate the mean diameter and size distribution of the NPs.

The samples were also electrochemically characterized in presence and absence of CO₂. The electrochemical characterization was performed by cyclic voltammetry in a standard three electrode electrochemical cell. A graphite rod and an AgCl/Ag electrode were used as counter and reference electrodes, respectively. The electrode potential was controlled using a PGSTAT302N AUTOLAB system (Metrohm Autolab, B.V.). The electrolyte was an aqueous solution of 0.45 M KHCO₃ + 0.5 M KCl saturated with Ar or with CO_2 at room conditions. The catalytic ink was prepared by dispersing the samples in a Nafion solution (Perfluorosulfonic acid-PTFE copolymer 5% w/w solution, Alfa Aesar) at a Sn/Nafion mass ratio of 70:30. The mixture was then diluted to 3% in isopropyl alcohol, IPA (P99.7%, Sigma-Aldrich). Ultrasonic agitation was used to homogenize the ink for at least 30 min. An aliquot (20 μ L) of the catalytic ink was deposited on a vitreous carbon collector electrode (3 mm diameter, model EM-EDI-CVJ, 0.071 cm² geometrical area, Radiometer) and dried under an Ar atmosphere. The vitreous carbon electrodes were mechanically polished with alumina, sonicated and rinsed with ultra-pure water before each experiment to make sure that all the NPs from previous experiments were removed. The samples were cycled between -0.2 V and -1.8 V at a scan rate of 50 mV s⁻¹.

2.2. Sn-GDE fabrication and characterization

For the preparation of the Sn-GDEs, the Sn NPs prepared as previously described in Section 2.1 were used. In brief, a Toray carbon paper was used as carbonaceous support (Toray Paper, TGPH-90). A carbon microporous layer (MPL), formed by Vulcan XC72R and PTFE in a mass ratio 40/60, was firstly air-brushed onto the carbonaceous support. This layer was sintered at 623 K during 30 min. Subsequently, the catalytic layer (CL) was prepared by airbrushing a catalytic ink similar to that previously mentioned. Using these conditions, homemade Sn-GDEs electrodes with a geometric surface area of 10 cm² and a Sn loading of 0.75 mg cm⁻² were prepared. Additionally, smaller portions of these Sn-GDEs (about 1 cm²) were cut and electrochemically characterized as above mentioned. To characterize them, these electrodes were held with clamps by the portion of carbon paper excess. The clamps were not in contact with the electrolyte solution. The Sn-GDEs were also characterized with a scanning electron microscope (SEM, HITACHI S-3000N microscope) working at 20 kV. The electrodes were sectioned and scanning electron micrographs of the cross section were obtained and analyzed. In this way, thickness and morphology of the different layers forming the homemade Sn-GDE can be properly evaluated. For sake of comparison two types of electrodes were prepared: a Sn-GDE with pure Sn NPs (Sn/P-GDE), and Sn-GDE with carbon supported Sn NPs (Sn/C-GDE).

2.3. Filter press tests

The fabricated electrodes were tested on a continuous filterpress cell in such a way that both the catholyte and the anolyte only passed once through the cell. This experimental set up was similar to the set up used in previous works [53]. The catholyte was a 0.45 mol L^{-1} KHCO₃ + 0.5 mol L^{-1} KCl aqueous solution and the



Fig. 1. Filter-press cell and electrode configuration.

anolyte was a 1 mol L⁻¹ KOH aqueous solution with an anolyte flow per electrode area (Q/A ratio) of 0.57 mL min⁻¹ cm⁻². Pure gaseous CO₂ was fed to the cell at a flow of 200 mL min⁻¹. The electrochemical cell is divided by a Nafion 117 membrane and the geometrical electrode surface is 10 cm². A leak-free Ag/AgCl 3.4 mol L⁻¹ KCl reference electrode was assembled close to the surface of the cathode and a Dimensionally Stable Anode [DSA/ O₂(Ir-MMO (Mixed Metal Oxide) on Platinum)] was used as the counter-electrode. A scheme of the cell configuration can be seen in Fig. 1.

Experiments were carried out at ambient conditions of pressure and temperature during 90 min. Samples were taken by duplicate at time 30, 60 and 90 min and were analyzed by ion chromatography to quantify the formate concentration (Dionex ICS 1100 equipped with an AS9-HC column, using a solution of Na_2CO_3 (4.5 mmol L⁻¹) as the eluent at a flow-rate of 1 mL min⁻¹ and a pressure of approximately 13.79 MPa). An average concentration of formate was obtained for each experiment to calculate the FE and the rate of formate formation. The FE is defined as the percentage of the total charge supplied that is used to produce formate and can also be seen as the yield based on the electrical charge passed during the electroreduction [56,57]. The rate of formate production was expressed as the quantity of formate produced per unit of cathode area and unit of time.

3. Results

3.1. Sn NPs characterization

Fig. 2 shows some representative TEM images of the pure (Fig. 2A) and carbon supported (Fig. 2B) Sn NPs obtained. The TEM images of the pure Sn NPs show the presence of quasi-spherical NPs with a mean particle size of about 10–15 nm. In addition, the sample presents an important level of agglomeration although individual NPs can be clearly seen. However, as expected, the dispersion of the NPs is significantly improved when they are supported on carbon. Thus, Fig. 2B shows the presence of well-dispersed carbon supported Sn NPs with a particle size similar to that found with the unsupported ones (about 10–15 nm).

Both samples were electrochemically characterized as previously described in the experimental section. Fig. 3 displays the voltammetric profiles of the samples (pure Sn NPs in Fig. 3B and carbon supported Sn NPs in Fig. 3C) both in Ar (black line) and CO₂ (red line) saturated conditions. For sake of comparison, the



Fig. 2. TEM images. (A) Sn pure particles. (B and B1) Sn carbon supported particles.



Fig. 3. Voltammetric profiles of (A) Sn rod, (B) Sn pure particles, (C) Sn carbon supported particles in 0.45 mol L^{-1} KHCO₃ + 0.5 mol L^{-1} KCl solution Ar saturated (black line) and CO₂ saturated (red line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

response of a Sn rod (99.85% Alfa Aesar) is also included (Fig. 3A). The voltammetric response of the different samples is qualitatively similar to that reported in previous contributions [53]. In brief, the CVs show, between -1.0 and -0.2 V, anodic and cathodic contributions related to the oxidation of Sn to SnO_X and its subsequent reduction in basic media [58]. As previously indicated, the shift of the oxidation-reduction contribution between the Ar and CO₂ saturated solutions is due to a pH effect [33]. Finally, from -1.2 V, an evident reduction process is observed which can be mainly attributed to the reduction of water (H₂ evolution) and/or CO₂ in Ar and CO₂ saturated solutions, respectively. Interestingly, in comparison with the Sn rod (Fig. 3A) and with larger and commercially available Sn NPs [53], the ratio between the signals due to the CO₂/H₂O reduction and that associated with the surface oxidation/reduction is significantly higher with the present Sn NPs. This fact may indicate that by decreasing the particle size, the $CO_2/$ H₂O reduction process is enhanced towards the surface oxidation reduction one.

3.2. Sn-GDE characterization

As described in the experimental section, small portions (about 1 cm^2) of the Sn-GDEs were again electrochemically characterized by cyclic voltammetry. It is worth noting that in these experiments the electrodes were fully immersed into the electrolyte, that is, the



Fig. 4. Sn-GDE voltammetric profiles of (A) GDE with Sn pure particles (Sn/P-GDE), (B) GDE with Sn carbon supported particles (Sn/C-GDE), in 0.45 mol L^{-1} KHCO₃ + 0.5 mol L^{-1} KCl solution Ar saturated (black line) and CO₂ saturated (red line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

back side of the Toray paper will also contribute to the electrochemical response. In any case, the voltammetric profile of both electrodes (Fig. 4) is qualitatively similar to that obtained in Fig. 3. These results clearly suggest that the main electrocatalytic properties of the Sn NPs remain unaltered during the preparation of the GDEs.

These electrodes were also sectioned and scanning electron micrographs of their cross section were obtained. Some representative SEM images obtained using backscattered electrons are included in Fig. 5. The backscattered electron signal depends strongly on the atomic number of the sample (higher atomic number brighter signal) so these images allow the thickness of the microporous (MPL) and the catalytic layers (CL) present at the GDEs to be analyzed. In both electrodes, the thickness of the MPL is similar (about 100 µm). However, as expected, the thickness of catalytic layer (distinguished at the bottom of the images) formed with pure Sn nanoparticles (Fig. 5A) is much thinner than that obtained with the carbon supported Sn nanoparticles (about 10 and 50–60 μ m, respectively) at the same Sn loading $(0.75 \text{ mg cm}^{-2})$. Obviously, this higher thickness is also associated with a higher porosity at the catalytic layer with the same catalytic loading. It is worth mentioning that, in a GDE configuration, carbon dioxide has to cross through the electrode. In this sense, and as previously discussed with commercial Sn NPs [53], the formation of a massive and compact Sn layer is not convenient. Consequently,


Fig. 5. Sn-GDEs SEM images. (A) Sn/P-GDE; (B) Sn/C-GDE.

in the next section, only those GDEs prepared from carbon supported Sn NPs (Sn/C-GDEs) were used.

3.3. Filter press experiments

Table 1 summarizes the main results obtained during the filter press experiments performed with the Sn/C-GDEs prepared.

In comparison with the results previously obtained with electrodes prepared with commercial 150 nm Sn NPs [53], in which the optimal operating conditions were $i = 90 \text{ mA cm}^{-2}$ and $Q/A = 0.57 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, at similar conditions, these new Sn/C-GDEs provide comparable results, that is, FE about 70% and a formate rate of about 3.2 mmol $m^{-2} s^{-1}$ (point 2, Table 1). However, for current densities higher than 150 mA cm^{-2} (point 3, Table 1) for which the FE decreased to 53% with the electrodes with 150 nm Sn particles [53], the FE remained remarkably stable at about 70% with a rate of 5.45 mmol $m^{-2} s^{-1}$ with the present electrodes. This finding represents an important step forward in the process. In fact, by increasing j up to 200 mA cm^{-2} , a production formate rate of 5.6 mmol $m^{-2} s^{-1}$ (point 4, Table 1) is even possible to be obtained although at expenses of a decrease in the FE. The higher surface area and appropriate dispersion of the Sn NPs on the Sn/C-GDE could allow a better diffusion of reactants and products, thus enhancing the mass transport and maintaining the same efficiency at 150 mA cm^{-2} . Therefore, the results obtained using the Sn/C-GDEs prepared in this study reveal that it is possible to work at current densities of 150 mA cm^{-2} , and therefore to achieve a higher rate of formate production, keeping FE around 70%.

As mentioned previously, the product concentration is an important issue for a possible industrial implementation of this process. Together with the need of achieving high efficiencies, it has been highlighted that the energy requirements to increase the concentration of formate obtained up to levels of commercial interest will play a key role in the practical feasibility of this type of process [3]. Therefore, further tests were carried out with the aim of obtaining product formate as concentrated as possible (Table 1 and Fig. 6).



Fig. 6. Formate concentration as a function of the applied current density and *Q/A* ratio.

Taking as reference the conditions: $j = 90 \text{ mA cm}^{-2}$ and $Q/A = 0.57 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (point 2, Table 1), the effect of decreasing the electrolyte flow/area ratio to a quarter (i.e. from 0.57 to 0.15 mL min⁻¹ cm⁻²) was firstly assessed (point 1, Table 1). As shown in Fig. 6, the concentration of formate achieved increased from 1.5 g L⁻¹ to more than 5 g L⁻¹, although at the expense of a fall in FE from 69% to 60% (Table 1).

A similar analysis with lower Q/A ratios (points 5 and 6, Table 1) was subsequently performed at $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$. The results shown in Fig. 6 clearly indicate that lowering Q/A a remarkable increase of the concentration of formate is obtained. When the Q/A ratio was lowered from 0.57 mL min⁻¹ cm⁻² to a quarter of this value (i.e. 0.15 mL min⁻¹ cm⁻²), the formate concentration achieved increased approximately 4 times, from 2.6 g L⁻¹ to 10.4 g L⁻¹, keeping similar FE around 55%. With an additional reduction of catholyte flow/area ratio to 0.07 mL min⁻¹ cm⁻² (point 6, Table 1) a formate concentration as high as 16.9 g L⁻¹ can

Table 1

Results of Sn/C-GDE in continuous electrochemical filter press cell. Electrode metal loading: 0.75 mg Sn (10–15 nm) cm⁻² of carbon supported particles.

Point	Current density, j (mA/cm ²)	Electrolyte flow/area, <i>Q/A</i> (ml/min cm ²)	Average Faradaic Efficiency, FE (%)	Formate average rate, r (mmol/m ² s)	Standard deviation (%)	Cathode potential (V)	Absolute cell potential (V)
1	90	0.15	60.2	2.81	3.99	-1.2	3.0
2	90	0.57	69.4	3.23	2.39	-1.3	3.1
3	150	0.57	70.2	5.45	5.14	-1.5	3.7
4	200	0.57	54.1	5.61	3.27	-1.4	4.0
5	200	0.15	55.6	5.77	5.82	-1.5	4.1
6	200	0.07	42.3	4.38	7.69	-1.8	4.3

be achieved (Fig. 6), but with a FE of 42%, which can be attributed to mass transport limitations in supply of reactants or removal of product formate due to the very low flows of electrolyte corresponding to Q/A = 0.07 mL min⁻¹ cm⁻² in the system.

It should be finally remarked that these results have been obtained operating in a continuous mode with only one pass of the electrolyte through the electrochemical cell. The concentration of 2.5 g L^{-1} achieved with a 70% FE at 150 mA cm⁻² is also noteworthy, which confirms that the Sn/C-GDEs developed allow working at high current density with relatively high efficiencies. Another interesting point is the high concentration obtained for a current density of 200 mA cm⁻² and 0.07 mL min⁻¹ cm⁻². In these conditions, it is possible to obtain formate with a concentration near to 17 g L^{-1} , approximately 0.35 M, but at the expense of decreasing the FE. According to recent references [22], this concentration is not far from those required for direct formate fuel cells (DFFC), since above 0.5 M it may be possible to use formate as a fuel for DFFC. This fact could help to stimulate the development of both technologies and their future implementation at commercial scale.

4. Conclusions

This study presents the results of a continuous process for the electrochemical reduction of CO₂ to formate using Sn/C-GDEs. A simple method for synthetizing Sn NPs was adapted from the literature and modified for producing Sn NPs of about 10-15 nm. The Sn/C-GDEs, fabricated with carbon supported Sn NPs, were able to work at high current densities, obtaining high formate concentrations. At the expense of lowering FE, it was possible to obtain relevant formate concentrations up to 16 g L^{-1} . At a current density of 150 mA cm^{-2} it is possible to achieve a formate concentration of 2.5 g L⁻¹ with a FE of 70%. It is worth mentioning that these results were obtained on a continuous mode, and with only one pass of the catholyte through the cell, which is desirable for the practical implementation of this type of approach. Moreover, these results represent a step forward into the still relatively scarce studies dealing with the electroreduction of CO₂ to formate in continuous mode. The use of high current density and the achievement of high concentrations remark the feasibility of developing a CO₂ electroreduction process with these types of electrodes and NPs.

Acknowledgements

This work was conducted under the framework of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness projects CTQ2013-48280-C3-1-R and CTQ2013-48280-C3-3-R. Andrés Del Castillo also acknowledges the research grant from University of Cantabria, co-financed by the Regional Government of Cantabria.

References

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.
- [2] J. Albo, A. Irabien, Cu₂O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO_2 to methanol, J. Catal. 343 (2016) 232–239.
- [3] A. Dominguez-Ramos, B. Singh, X. Zhang, E.G. Hertwich, A. Irabien, Global warming footprint of the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate, J. Clean. Prod. 104 (2015) 148–155.
- [4] 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.
- [5] L.M. Aeshala, R.G. Uppaluri, A. Verma, Effect of cationic and anionic solid polymer electrolyte on direct electrochemical reduction of gaseous CO₂ to fuel, J. CO₂ Util. 3–4 (2013) 49–55.
- [6] 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 176–177 (2015) 709–717.

- [7] J.D. Watkins, A.B. Bocarsly, Direct reduction of carbon dioxide to formate in highgas-capacity ionic liquids at post-transition-metal electrodes, ChemSusChem 7 (2014) 284–290.
- [8] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 631–675.
- [9] 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.
- [10] J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castaño, A. Irabien, Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol, Green Chem. 17 (2015) 2304–2324.
- [11] A.J. Martín, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, Towards sustainable fuels and chemicals through the electrochemical reduction of CO₂: lessons from water electrolysis, Green Chem. 17 (2015) 5114–5130.
- [12] J.P. Jones, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, Electrochemical CO₂ reduction: recent advances and current trends, Isr. J. Chem. 54 (2014) 1451–1466.
- [13] I. Merino-Garcia, E. Alvarez-Guerra, J. Albo, A. Irabien, Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide, Chem. Eng. J. 305 (2016) 104–120.
- [14] Q. Lu, F. Jiao, Electrochemical CO₂ reduction: electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering, Nano Energy 29 (2016) 439–456.
- [15] J. Qiao, Y. Liu, J. Zhang (Eds.), Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Fundamentals and Technologies, CRC Press, Boca Raton, FL, 2016.
- [16] C. Oloman, H. Li, Electrochemical processing of carbon dioxide, ChemSusChem 1 (2008) 385–391.
- [17] H. Li, C. Oloman, Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part 1: process variables, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 1105–1115.
- [18] A.S. Agarwal, Y. Zhai, D. Hill, N. Sridhar, The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility, Chem-SusChem 4 (2011) 1301–1310.
- [19] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New York, 2004.
- [20] A.K. Mishra, N.H. de Leeuw, Mechanistic insights into the Cu(I) oxide-catalyzed conversion of CO₂ to fuels and chemicals: a DFT approach, J. CO₂ Util. 15 (2016) 96–106.
- [21] N.V. Rees, R.G. Compton, Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells, J. Solid State Electrochem. 14 (2011) 2095–2100.
- [22] L. An, R. Chen, Direct formate fuel cells: a review, J. Power Sources 320 (2016) 127–139.
- [23] M. Grasemann, G. Laurenczy, Formic acid as a hydrogen source recent developments and future trends, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 8171–8181.
- [24] P. Kang, S. Zhang, T.J. Meyer, M. Brookhart, Rapid selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate by an iridium pincer catalyst immobilized on carbon nanotube electrodes, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 8709–8713.
- [25] C.H. Lee, M.W. Kanan, Controlling H⁺vs CO₂ reduction selectivity on Pb electrodes, ACS Catal. 5 (2015) 465–469.
- [26] V.S.K. Yadav, M.K. Purkait, Synthesis of Pb₂O electrocatalyst and its application in the electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH in various electrolytes, RSC Adv. 5 (2015) 40414–40421.
- [27] Z. Bitar, A. Fecant, E. Trela-Baudot, S. Chardon-Noblat, D. Pasquier, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on indium coated gas diffusion electrodes – comparison with indium foil, Appl. Catal. B 189 (2016) 172–180.
- [28] Y. Lan, C. Gai, P.J.A. Kenis, J. Lu, Electrochemical reduction of carbon dioxide on Cu/ CuO core/shell catalysts, ChemElectroChem. 1 (2014) 1577–1582.
- [29] R. Kortlever, C. Balemans, Y. Kwon, M.T.M. Koper, Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst, Catal. Today 244 (2015) 58–62.
- [30] X. Min, M.W. Kanan, Pd-catalyzed electrohydrogenation of carbon dioxide to formate: high mass activity at low overpotential and identification of the deactivation pathway, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 4701–4708.
- [31] S. Gao, Y. Lin, X. Jiao, Y. Sun, Q. Luo, W. Zhang, D. Li, J. Yang, Y. Xie, Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel, Nature 529 (2016) 68–71.
- [32] A. Dutta, A. Kuzume, M. Rahaman, S. Vesztergom, P. Broekmann, Monitoring the chemical state of catalysts for CO₂ electroreduction: an in operando study, ACS Catal. 5 (2015) 7498–7502.
- [33] W. Lv, J. Zhou, F. Kong, H. Fang, W. Wang, Porous tin-based film deposited on copper foil for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate, Int J Hydrogen Energy 41 (2016) 1585–1591.
- [34] D.H. Won, C.H. Choi, J. Chung, M.W. Chung, E. Kim, S.I. Woo, Rational design of a hierarchical tin dendrite electrode for efficient electrochemical reduction of CO₂, ChemSusChem 8 (2015) 3092–3098.
- [35] 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 (2013) 692–701.
- [36] S. Lee, J.D. Ocon, Y. Son, J. Lee, Alkaline CO₂ electrolysis toward selective and continuous HCOO⁻ production over SnO₂ nanocatalysts, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 4884-4890.
- [37] Anawati, G.S. Frankel, A. Agarwal, N. Sridhar, Degradation and deactivation of Sn catalyst used for CO₂ reduction as function of overpotential, Electrochim. Acta 133 (2014) 188–196.
- [38] S. Zhang, P. Kang, T.J. Meyer, Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 1734–1737.
- [39] P. Bumroongsakulsawat, G.H. Kelsall, Effect of solution pH on CO: formate formation rates during electrochemical reduction of aqueous CO₂ at Sn cathodes, Electrochim. Acta 141 (2014) 216–225.
- [40] V.S.K. Yadav, M.K. Purkait, Electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH on a synthesized Sn electrocatalyst using a Co₃O₄ anode, RSC Adv. 5 (2015) 68551–68557.

- [41] O. Scialdone, A. Galia, G.L. Nero, F. Proietto, S. Sabatino, B. Schiavo, Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid at a tin cathode in divided and undivided cells: effect of carbon dioxide pressure and other operating parameters, Electrochim. Acta 199 (2016) 332–341.
- [42] C. Zhao, J. Wang, Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts, Chem. Eng. J. 293 (2016) 161–170.
- [43] Y. Fu, Y. Li, X. Zhang, Y. Liu, J. Qiao, J. Zhang, D.P. Wilkinson, Novel hierarchical SnO₂ microsphere catalyst coated on gas diffusion electrode for enhancing energy efficiency of CO₂ reduction to formate fuel, Appl. Energy 175 (2016) 536–544.
- [44] 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.
- [45] Q. Wang, H. Dong, H. Yu, Fabrication of a novel tin gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid, RSC Adv. 4 (2014) 59970–59976.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] S. Guan, A. Agarwal, E. Rode, D. Hill, N. Sridhar, 3-D tin-carbon fiber paper electrodes for electrochemically converting CO₂ to formate/formic acid, Ceram. Trans. 241 (2013) 231–243.
- [49] 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.

- [50] J. Wu, F.G. Risalvato, S. Ma, X. Zhou, Electrochemical reduction of carbon dioxide. III: the role of oxide layer thickness on the performance of Sn electrode in a full electrochemical cell, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 1647–1651.
- [51] S. Lee, H. Ju, R. Machunda, S. Uhm, J.K. Lee, H.J. Lee, J. Lee, Sustainable production of formic acid by electrolytic reduction of gaseous carbon dioxide, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 3029–3034.
- [52] Q. Wang, H. Dong, H. Yu, H. Yu, Enhanced performance of gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate by adding polytetrafluoroethylene into catalyst layer, J. Power Sources 279 (2015) 1–5.
- [53] 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.
- [54] J. Wu, P.P. Sharma, B.H. Harris, X. Zhou, Electrochemical reduction of carbon dioxide: IV dependence of the Faradaic efficiency and current density on the microstructure and thickness of tin electrode, J. Power Sources 258 (2014) 189– 194.
- [55] S. Chee, J. Lee, Reduction synthesis of tin nanoparticles using various precursors and melting behavior, Electron. Mater. Lett. 8 (2012) 587–593.
- [56] H. Jhong, S. Ma, P.J. Kenis, Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities, Curr. Opin. Chem. Eng. 2 (2013) 191–199.
- [57] D.D. Zhu, J.L. Liu, S.Z. Qiao, Recent advances in inorganic heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide, Adv. Mater. 28 (2016) 3423–3452.
- [58] S.D. Kapusta, N. Hackerman, Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions, Electrochim. Acta 25 (1980) 1625–1639.



Anexo I: Comunicaciones a congresos

A continuación, se listan las contribuciones a congresos internacionales del ámbito de la ingeniería química a través de los cuales se ha realizado la difusión de los resultados de la presente tesis.

Congresos internacionales:

- 1. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Continuous electrochemical reduction for the valorisation of CO₂ into formate: influence of variables using tin cathode. Nombre del congreso: VII International Congress of ANQUE: Science and Technology of Materials (ANQUE-ICCE). 2012. Sevilla, España. Comunicación oral.
- Ángel Irabien Gulías; Manuel Álvarez Guerra; <u>Andrés Del Castillo Martín</u>. Valorisation of Carbon Dioxide to Obtain Formate Using a Tin Cathode. 9th European Congress of Chemical Engineering (ECCE-9). 2012. La Haya, Holanda. Comunicación póster.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Electrorreducción de CO₂ a formiato mediante electrodo Sn-GDE. XXXIV Reunión Bienal RSEQ. 2013. Santander, España. ISBN: 978-84-695-8511-5. Comunicación Oral.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías CO₂ valorisation: comparing Sn and Pb cathodes for continuous electrochemical reduction of CO₂ to formate. 20th International Congress of Chemical and Process Engineering. 2013. Praga, República Checa. Comunicación oral.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías Electrochemical valorization of CO₂ using a Sn GDE to obtain formate in aqueos solution in continuos mode. 2nd conference CO₂ as feedstock for chemicals and polymers. 2013. Essen, Alemania. Comunicación póster.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Electrovalorization of CO₂ using gas difussion electrodes: innovative processes for obtaining formate. 4th International Congress on Green Process Engineering (GPE). 2014. Sevilla, España. ISBN: 978-84-15107-50-7. Comunicación póster.
- Andrés Del Castillo Martín; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Exploring the electrochemical behaviour of sn gas diffusion electrodes for CO₂ electroreduction to formate. The ANQUE-ICCE-BIOTEC 2014 Congresses on Chemistry, Chemical

Engineering and Biotechnology. 2014. Madrid, España. ISBN: 978-84-697-0726-5. Comunicación póster.

- Andrés Del Castillo Martín; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Influence of size and load of Sn particles for continuous CO₂ electroreduction to formate. XXXV Meeting of Electrochemistry of the Spanish Royal Society of Chemistry. 2014. Burgos, España. ISBN: 978-84-92681-93-8. Comunicación póster.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Electroreduction of CO₂ to formate: Effect of particle size and load of Sn powder deposited over carbon support. Faraday Discussion 172, Carbon in Electrochemistry. 2014. Shefield, Reino Unido. ISBN: 978-17-82620-29-7. Comunicación póster.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Electrochemical valorisation of CO₂ to formate: comparison of Sn plate and Sn gas diffusion electrode.
 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA. 2014. Praga, República Checa. ISBN: 978-80-02-02555-9. Comunicación póster.
- Andrés Del Castillo Martín; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Continuous CO₂ electroreduction to formate using Sn cathodes: GDEs vs. plate electrodes. 10th European Symposium on Electrochemical Engineering (10thESEE).2014. Domus de Maria, Italia. Comunicación póster.
- 12. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Ángel Irabien Gulías. Formate production using gas diffusion electrodes. 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering (13MCCE). 2014. Barcelona, España. Comunicación oral.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Vicente Montiel Leguey; Angel Irabien Gulías. Gas diffusion electrodes for valorization of CO₂ to formate: influence of particle size and load. AIChE Annual meeting 2014. 2014. Atlanta, Estados Unidos de América. ISBN: 978-0-8169-1086-1. Comunicación oral.
- Andrés Del Castillo Martín; Manuel Álvarez Guerra; Angel Irabien Gulías. Valorización de CO₂ por vía electroquímica utilizando electrodos de Sn para la obtención de formiato. Aportando valor al CO₂. 2015. Móstoles, España, Presentación póster.

- 15. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Síntesis de nanopartículas de Sn para la valorización electroquímica de CO₂ hacia formiato. XXXVI Reunión del grupo de electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 2015. ISBN: 978-84-8158-691-6. Vigo, España. Comunicación oral.
- 16. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Valorización de CO₂: electrorreducción hacia formiato con electrodos nanoparticulados de Sn. XXXV Reunión Bienal Real Sociedad Española de Química. 2015. La Coruña, España. ISBN: 978-84-606-9786-2. Comunicación oral.
- Andrés Del Castillo Martín; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Electrochemical valorization of CO₂: GDEs based on Sn nanoparticles for a continuous process to obtain formate. 10th European Congress of Chemical Engineering. 2015. Niza, Francia. ISBN: 978-2-910239-82-4. Comunicación oral.
- 18. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey; Ángel Irabien Gulías. Síntesis y uso de nanopartículas de Sn en GDEs para la conversión de CO₂ a formiato Nombre del congreso: XXXVII Reunión del grupo de electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 2016. Alicante, Comunidad Valenciana, España. ISBN: 978-84-16724-13-0. Comunicación oral.
- <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jonathan Albo, Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández; Vicente Montiel Leguey, Angel Irabien Gulías. Electrochemical reactor for continuous CO₂ valorization: synthesis and use of Sn nanoparticles on GDEs. XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22). 2016. Londres, Reino Unido. ISBN 978-5-906376-14-5. Comuncación oral.
- 20. Ángel Irabien Gulías; Vicente Montiel Leguey; <u>Andrés Del Castillo Martín</u>; Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón; Alfonso Sáez Fernández. Improvement of Sn electrodes for CO₂ conversion into formate. 2016 AIChE Annual Meeting. 2016. San Francisco, Estados Unidos de América. ISBN: 978-0-8169-1097-7. Comuncación oral.

- Andrés Del Castillo Martín, Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón, Leticia García Cruz, Vicente Montiel Leguey, Angel Irabien Gulías. Reducción electroquímica de CO₂ hacia formiato mediante reactor zero-gap. II Jornadas Aportando valor al CO₂. 2017. Tarragona, España. ISBN: 978-84-697-2852-9. Comunicación póster.
- 22. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>, Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón, Leticia García Cruz, Vicente Montiel Leguey, Angel Irabien Gulías. CO₂ conversion to formate: zero-gap electrochemical reactor. XXXVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ). 2017. Sitges, España. Comunicación Oral.
- 23. <u>Andrés Del Castillo Martín</u>, Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón, Leticia García Cruz, Vicente Montiel Leguey, Angel Irabien Gulías. CO₂ electroreduction to formate: Gas-phase system for avoiding liquid catholyte. XXXVIII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 2017. Vitoria, España. Comunicación Oral.
- Andrés Del Castillo Martín, Manuel Álvarez Guerra; Jose Solla Gullón, Leticia García Cruz, Vicente Montiel Leguey, Angel Irabien Gulías. Electrochemical reduction of CO₂ to formate: zero-gap electrochemical reactor approach. 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10). 2017. Barcelona, España. ISBN: 978-84-697-8629-1. Comunicación oral.



Anexo II: Nomenclatura

Eo	Potencial de Referencia
NHE	Electrodo estándar de hidrógeno
GDE	Electrodo de difusión de gas (gas diffusion electrode)
j	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)
Q/A	Relación caudal de electrolito/área de electrodo (mL min ⁻¹ cm ⁻²)
r	Velocidad de producción de formiato (mol m ⁻² s ⁻¹)
FE	Eficiencia Faradaica (%)
\bar{r}	Velocidad de producción de formiato normalizada
$ar\eta$	Eficiencia Faradaica normalizada
MPL	Capa microporosa (Micro Porous Layer)
CL	Capa catalítica (Catalytic Layer)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
CV	Voltametría cíclica (Cyclic voltammetry)