

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE ELECTRODOS RECUBIERTOS DE
MEMBRANA PARA LA ELECTORREDUCCIÓN DE CO₂ EN
MEDIO ALCALINO

PhD THESIS

DEVELOPMENT OF MEMBRANE COATED ELECTRODES
FOR THE ELECTROREDUCTION OF CO₂ IN ALKALINE MEDIA

AUTOR

AITOR MARCOS MADRAZO

DIRECTORES

JOSÉ ÁNGEL IRABIEN GULÍAS

CLARA CASADO COTERILLO

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Escuela de Doctorado de la Universidad de Cantabria

Santander 2022

Esta tesis ha sido elaborada en el grupo de investigación Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes (DePRO) del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria.

El trabajo de investigación realizado ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los proyectos CTQ2016-76231-C2-1-R “Diseño multiescala de procesos de captura y utilización de dióxido de carbono” y PID2019-108136RB-C31 “Optimización de captura de CO₂ con membranas y procesos de utilización para acoplar la electrovalorización de CO₂ a oxidaciones relevantes bajo criterios de sostenibilidad”. Además, el autor de esta tesis, Aitor Marcos Madrazo, ha disfrutado de un contrato predoctoral para la formación de personal investigador (FPI) del Ministerio de Ciencia e Innovación, con referencia BES-2017-080795. Este contrato incluía una ayuda para la movilidad que permitió al autor realizar una estancia breve en el Fraunhofer IGB (Alemania).

Por todo ello, queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a las mencionadas instituciones y entidades.

Agradecimientos

Bueno, pues ya estaría. Llegado este momento, solo me queda dar las gracias a todas las personas que han contribuido a llevar a cabo esta tesis. En primer lugar, quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, el profesor Ángel Irabien y la doctora Clara Casado. Muchas gracias por confiar en mí, por vuestro apoyo, y por guiarme en estos años que no solo han sido los últimos de mi formación académica, sino también los primeros de mi experiencia laboral. Por todo ello, muchas gracias.

Me gustaría extender este agradecimiento al resto del profesorado del Departamento de Ingeniarías Química y Biomolecular por la formación recibida. Y, por supuesto, al personal técnico y de administración, sin cuya excelente labor estaríamos todos perdidos.

Agradezco también a todos mis compañeros, doctorandos y doctores, con los que he compartido infinidad de momentos durante estos años. En especial a los “Chicos DePro”, con los que he disfrutado y aprendido un montón, y a las nuevas incorporaciones del grupo, Andrea y Kevin, que seguro tienen un brillante futuro por delante. Y si hablamos de grupos, también quiero dar las gracias a los “Lupuleros”, por todos los momentos dentro y fuera de la universidad, especialmente esas tardes en el CDs. A Marta y a Argui, os dedicaría veinte páginas de agradecimientos, pero como ya bastante abulta esta tesis, solo os diré esto: gracias por estos diez años, sin duda lo mejor que me ha aportado la ingeniería química es haberos conocido.

También quiero agradecer al doctor Arne Roth el haberme ofrecido la posibilidad de realizar una estancia en su grupo del Fraunhofer IGB en Alemania. A la doctora Luciana Vieira por sus consejos e interés y, cómo no, a Dhananjai y al resto de compañeros que me hicieron sentir como en casa los tres meses que pasé en Straubing. *Danke schön!*

Por último, no quisiera dejar fuera de los agradecimientos a mi familia y amigos. Son tantos y tan geniales que no tengo palabras suficientes, quizás estas dos: “Bombazo” y “Cerveza”. Gracias por los viajes, las cenas, las noches de Buhardilla y Río, los micros abiertos, en fin, por hacerme feliz. Y estoy seguro de que me arrepentiría si dejase escapar la ocasión de escribir un “¡Gracias Sara!”. A mis padres, soy todo lo que soy gracias a vosotros, os quiero.

¡Muchas gracias!

“Prefiero caminar con una duda que con un mal axioma”

Javier Krahe – Álbum *La Mandrágora* (1981)

Índice

Índice

Resumen / Abstract	3
Capítulo 1. Planteamiento	9
1.1. Procesos de captura y utilización de CO ₂	9
1.2. Utilización de CO ₂ : la electrorreducción de CO ₂	13
1.3. La membrana de intercambio iónico en la CO ₂ R	22
1.4. Objetivos y estructura.....	30
1.5. Referencias del Capítulo 1	31
Capítulo 2. Desarrollo	51
2.1. Preparación y caracterización de membranas de intercambio aniónico mixtas a partir de quitosano y alcohol polivinílico.....	51
2.2. Membranas de intercambio aniónico como recubrimiento de electrodos para electro reducción de CO ₂	76
2.3. Electrorreducción de CO ₂ en un reactor de flujo continuo	90
2.3.1. Electro reducción de CO ₂ con GDEs	92
2.3.2. Electro reducción de CO ₂ con MCEs	113
2.3.3. Comparación de resultados con la bibliografía	122
2.4. Caracterización adicional de los electrodos	125
2.5. Referencias del Capítulo 2.....	131
Capítulo 3. Conclusiones / Chapter 3. Conclusions	149
3.1. Conclusiones	149
3.2. Trabajo futuro	152
3.3. <i>Conclusions</i>	153
3.4. <i>Further work</i>	156
Capítulo 4. Artículos científicos	159
4.1. Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., García-Cruz, L., Iniesta, J., Simonelli, L., Sebastián, V., Encabo-Berzosa, M., Arruebo, M., and Irabien, Á. (2018) Preparation and Identification of Optimal Synthesis Conditions for a Novel Alkaline Anion-Exchange Membrane. <i>Polymers</i> , 10 (8), 913	159

4.2. Marcos-Madrazo, A., Casado-Coterillo, C. and Irabien, Á. (2019) Sustainable Membrane-Coated Electrodes for CO ₂ Electroreduction to Methanol in Alkaline Media. ChemElectroChem., 6 (20), 5273-5282.	181
Nomenclatura.....	195
Anexos.....	203
A1. Detalles del análisis de varianza	203
A2. Detalles de los métodos analíticos	205
A3. Comunicaciones en congresos	206

Resumen

Abstract

Resumen

Las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de distintas actividades, como la producción de energía en centrales térmicas, son una de las principales contribuciones antropogénicas al calentamiento global y al cambio climático. El dióxido de carbono (CO_2) es el más relevante de estos gases, por lo que resulta imprescindible fomentar la generación de energía mediante fuentes renovables, así como implementar tecnologías de captura y utilización de CO_2 (CCU).

En este contexto, la electrorreducción de CO_2 (CO_2R) es una tecnología involucrada tanto en la utilización de CO_2 como en el desarrollo de fuentes de energía renovables, concretamente como sistema de almacenamiento de energía. La CO_2R consiste en transformar el CO_2 por vía electroquímica en productos de interés para la industria, como hidrocarburos o alcoholes. El proceso se lleva a cabo en un reactor electroquímico que consta de distintos elementos, siendo los principales el cátodo, electrodo en el que tiene lugar la reacción de reducción del CO_2 , el ánodo, donde se desarrolla una oxidación como contrarreacción, y el medio electrolítico por el que se transporta la carga eléctrica entre los dos electrodos, en forma de iones. Este último elemento puede ser un líquido, principalmente disoluciones acuosas, pero también existe la posibilidad de emplear electrolitos sólidos que, además de permitir el transporte de cargas iónicas entre electrodos, dificultan el paso de reactivos o productos del cátodo al ánodo, mejorando así el rendimiento del reactor. Estos electrolitos sólidos son las membranas de intercambio iónico (IEM).

De esta forma, esta tesis se centra en explorar los roles de la IEM en la CO_2R , tanto su papel como electrolito sólido y separador de electrodos, como su aplicación como recubrimiento superficial del electrodo, para proteger el material catalítico y controlar las limitaciones de transporte en la reacción, mejorando así la selectividad de la reacción. Este diseño de electrodo se ha denominado *membrane coated electrode* (MCE).

Primero, se prepararon una serie de IEMs resistentes en medio alcalino, empleando los polímeros quitosano (CS), alternativa de interés por proceder de una fuente renovable y que posee cierta capacidad de intercambio iónico, y alcohol polivinílico (PVA), útil por su capacidad de generar enlaces entrecruzados con otros polímeros para preparar membranas más robustas. Además, se incluyeron distintos rellenos basados en Cu para potenciar sus propiedades físico-químicas, y se realizó una caracterización exhaustiva de estas membranas para seleccionar las más prometedoras.

Después, se fabricaron electrodos para la CO₂R con Cu como catalizador y CS como ionómero aglutinante, empleando las IEMs seleccionadas como recubrimiento. En concreto, se prepararon cuatro MCEs: uno con recubrimiento puramente polimérico (CS:PVA) y tres con membranas de matriz mixta (MMM) con los diversos rellenos inorgánicos: nanopartículas de Cu (Cu/CS:PVA), Cu intercambiado en un silicato de estaño laminar con altas capacidades de intercambio iónico (CuUZAR-S3/CS:PVA) y Cu intercambiado en zeolita Y (CuY/CS:PVA). Estos electrodos, junto con un electrodo sin recubrimiento, se caracterizaron para estudiar su capacidad catalítica mediante voltametrías cíclicas y ensayos de cronoamperometría, tras los cuales se analizó el electrolito usado y se detectó la formación de metanol con una eficiencia de Faraday de hasta el 68%.

Por último, se estudió el comportamiento de estos electrodos en un reactor de flujo continuo, modificando la estructura de este para operar con y sin electrolito líquido en el compartimento del cátodo. Se emplearon varias IEMs alcalinas como separador entre electrodos: dos membranas preparadas a partir de CS y PVA, y dos membranas comerciales, la FAA-3 de Fumatech (Alemania) y la Sustainion X-37 de Dioxide Materials (EE.UU.), y se comparó el rendimiento del electrodo sin recubrimiento sustituyendo los ionómeros respectivos de las IEMs: CS, Fumion y Sustainion como aglutinante del catalizador. Los resultados demostraron el potencial del CS como ionómero en la preparación de electrodos para CO₂R en sustitución de los materiales comerciales, y la mejora de la selectividad que confieren los MCEs, en especial el electrodo con recubrimiento CuUZAR-S3/CS:PVA, con una eficiencia de Faraday a etileno del 98 %. En definitiva, tanto los materiales como el diseño de electrodo planteados en esta tesis ofrecen una prometedora línea de investigación para el desarrollo de la CO₂R.

Abstract

One of the main anthropogenic contributions to global warming and climate change is the emission of greenhouse gases coming from different activities, e.g. energy production from fossil fuels. Carbon dioxide (CO₂) is the most relevant of all these gases. Thus, it is mandatory to promote the energy production from renewable sources and to implement carbon capture and utilization (CCU) processes.

In this regard, CO₂ electroreduction (CO₂R) is a technology involved in both, CO₂ utilization and the development of a renewable electricity mix, as an energy storage system. This technology is able to electrochemically transform CO₂ into diverse products like hydrocarbons or alcohols. CO₂R takes place in an electrochemical reactor which combines different elements: the cathode, the electrode where the reduction reaction is carried out, the anode, the counter electrode at which an oxidation occurs, and the electrolyte which transports the ionic charges. The latter element could be liquid, typically aqueous solutions, but it is also possible to employ solid electrolytes which allows the ionic transfer between electrodes while avoiding products crossover. These solid electrolytes are the ion exchange membranes (IEM).

This thesis is focused in exploring the roles of the IEM in CO₂R. Three different functions of the membrane were studied: as solid polyelectrolyte and barrier between electrodes, but also its use as overlayer of the cathode was introduced, leading to the development of membrane coated electrodes (MCE). This electrode structure was proposed to protect the catalyst from material losses and degradation, and to control the mass transfer limitations to improve the selectivity of the reaction as well.

First, a variety of IEMs resistant in alkaline media were prepared from a combination of two polymers: chitosan (CS), an interesting polymer with certain ion exchange capacity which comes from a renewable source, and poly(vinyl) alcohol (PVA), useful due to its crosslinking capacity which allows to create more robust membranes. Moreover, diverse Cu-based fillers were included in the polymeric matrix in order to enhance the physico-chemical properties of the membranes. An exhaustive characterization was performed to select the most promising IEMs.

Next, electrodes for CO₂R were prepared, using Cu as catalyst and CS as binder. Four MCEs were fabricated by changing the composition of the IEM used as overlayer. A pure polymeric membrane (CS:PVA) and three mixed matrix membranes (MMM) were applied: one with Cu nanoparticles as filler (Cu/CS:PVA), another one with Cu exchanged on a layered stannosilicate with high ion exchange capacity (CuUZAR-S3/CS:PVA), and the last one with Cu exchanged on zeolite Y (CuY/CS:PVA). These

MCEs, along with an electrode without overlayer, were characterized in an open undivided cell in alkaline media. Cyclic voltammetries and chronoamperometries were performed to analyze the catalytic activity of the electrodes, and methanol was detected as product, with a Faraday efficiency of 68 %.

Finally, the behavior of these electrodes in a continuous flow reactor was studied. The structure of the reactor was modified to work with and without aqueous electrolyte in the cathodic chamber. Four alkaline IEMs were employed as barrier between the electrodes: two membranes prepared with CS and PVA, and two commercial membranes, the FAA-3 from Fumatech (Germany) and the Sustainion X-37 from Dioxide Materials (USA). The performance of three uncoated electrode was compared, by applying the respective ionomer as binder of the catalytic layer: CS, Fumion and Sustainion. The results showed that CS has great potential as an alternative binder in electrodes preparation, and also that the MCEs achieved better selectivities, in particular the electrode with CuUZAR-S3/CS:PVA as membrane overlayer, reaching a Faraday efficiency for ethylene of 98 %. In summary, both the materials and the electrode architecture proposed in this thesis offer a promising research field for the development of the CO₂R technology.

1. Planteamiento

Capítulo 1. Planteamiento

1.1. Procesos de captura y utilización de CO₂

La huella de la actividad humana en el planeta Tierra ha generado una serie de impactos ambientales a escala global. Según el Centro de Resiliencia de Estocolmo, estos impactos han contribuido a modificar o acelerar nueve procesos fundamentales para la estabilidad del planeta que, de superar ciertos umbrales de incidencia, pondrían en peligro su habitabilidad [1]. Este marco conceptual se conoce como los Límites del Planeta, y los nueve procesos ambientales que incluye se detallan en la **Figura 1.1**.

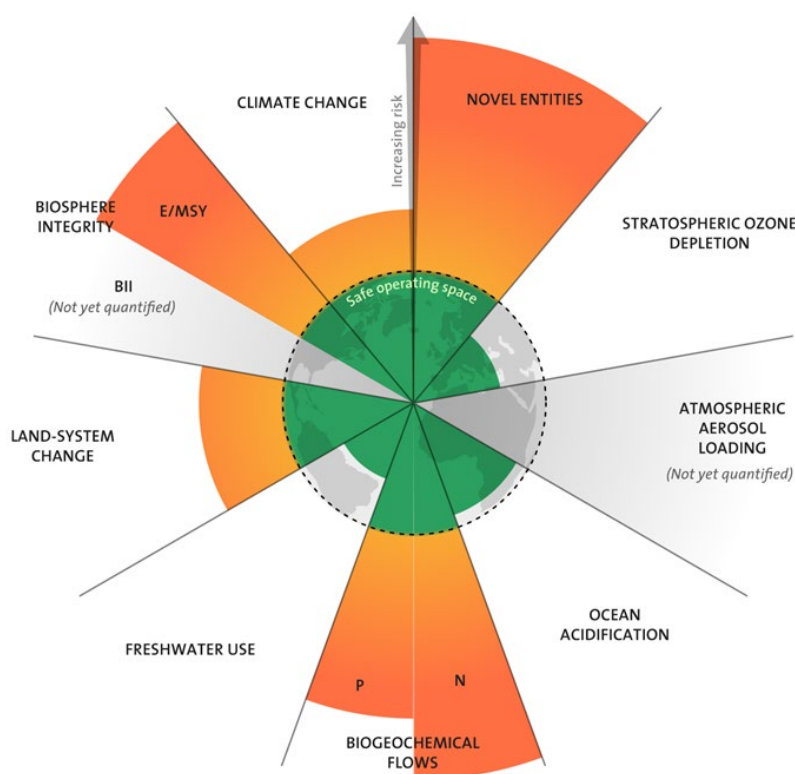


Figura 1.1. Estado actualizado para 2022 de las variables de control de 8 de los 9 Límites del Planeta. La carga de aerosoles en la atmósfera aún no ha sido cuantificada. La franja verde indica la zona segura para el desarrollo de las actividades humanas, mientras que al traspasar el límite se encuentra la zona de incertidumbre, que supone mayores riesgos cuanto más pronunciada se muestra [2].

Uno de los procesos ambientales considerados en el marco de los Límites del Planeta es el Cambio Climático (CC). Este fenómeno se define como una modificación prolongada e irrevocable de las condiciones climáticas a escala global, y se identifica de acuerdo a indicadores climáticos como la temperatura atmosférica y de los océanos, las precipitaciones o los vientos [3]. El principal impacto que ha desatado este CC es el

Calentamiento Global (GW por sus siglas en inglés), es decir, el aumento de la temperatura media del planeta, motivado en gran medida por causas antropogénicas [4,5]. Entre las consecuencias de este cambio destacan la mayor incidencia de fenómenos climáticos extremos, el aumento del nivel del mar por la dilatación térmica del agua o por el deshielo de los polos [6].

La contribución antropogénica al GW más relevante es la emisión de distintos gases de efecto invernadero (GHG por sus siglas en inglés) procedentes de la producción de energía eléctrica, actividades industriales, transporte, agricultura y ganadería, entre otros [7]. En la **Figura 1.2** se aprecia la distribución de estas emisiones en función del sector y de los distintos gases involucrados. El dióxido de carbono (CO₂) es el compuesto que representa el mayor porcentaje de emisiones de GHG [7–9]. El efecto de este gas en el GW se conoce desde mediados del siglo XIX [10]. Su concentración en la atmósfera ha aumentado de 280 ppm en la era preindustrial, a valores superiores a los 415 ppm en la actualidad [11]. De acuerdo al Sexto Informe Especial del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) de 2022, estas emisiones han contribuido a aumentar la temperatura media del planeta en 1 °C desde 1850, y se plantean distintos escenarios para 2050 en función de las medidas que se tomen actualmente, considerando subidas de 1,5 °C, 2 °C, 3 °C e incluso superiores, lo que conllevaría graves riesgos climáticos para los sistemas naturales y humanos [12].

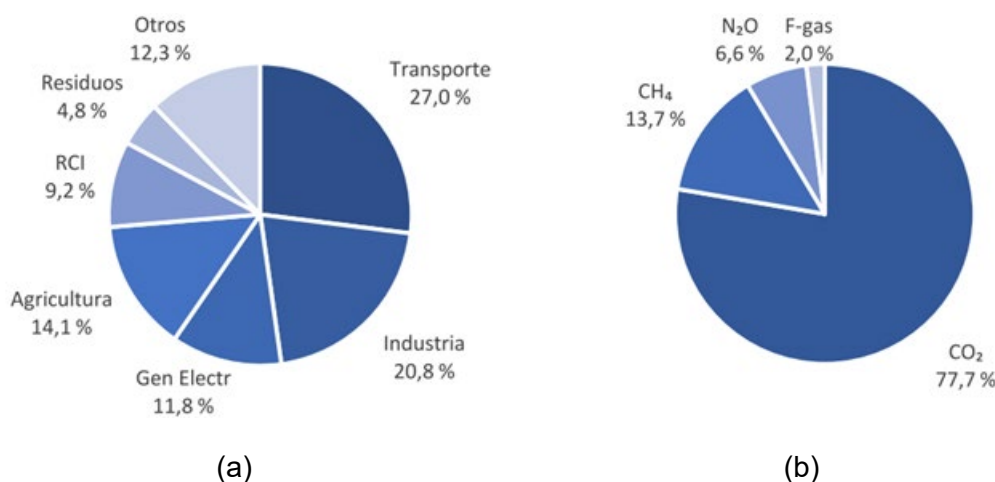


Figura 1.2. Variación anual de las emisiones brutas de GHG en España en 2020, distribuida por: (a) sectores y (b) gases [7].

Por lo tanto, es necesario reducir las emisiones de CO₂, y así lo confirmaron 196 países en el Acuerdo de París, adoptado en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de diciembre de 2015 (COP21). Más recientemente, en la COP26 celebrada en Glasgow en noviembre de 2021, se ratificó la urgencia de fomentar

la cooperación internacional para hacer frente al reto del CC. De esta forma, se reconoció la emergencia climática que supondría el aumento de 2 °C previsto, y la necesidad de limitarlo a 1,5 °C, mediante la intensificación y la financiación de la acción por el clima, así como el apoyo a las economías en vías de desarrollo para adaptarse a los efectos del CC [13]. Dado que la mayor fuente de emisiones de CO₂ es la quema de combustibles fósiles para la producción de energía, las principales medidas propuestas para combatir este impacto global son la descarbonización del *mix* energético y la implementación de estrategias de Captura y Almacenamiento de CO₂ (CCS por sus siglas en inglés) o de Captura y Utilización de CO₂ (CCU por sus siglas en inglés) [14–16]. La **Figura 1.3** representa gráficamente el reciclaje de carbono mediante procesos electroquímicos de transformación de CO₂.

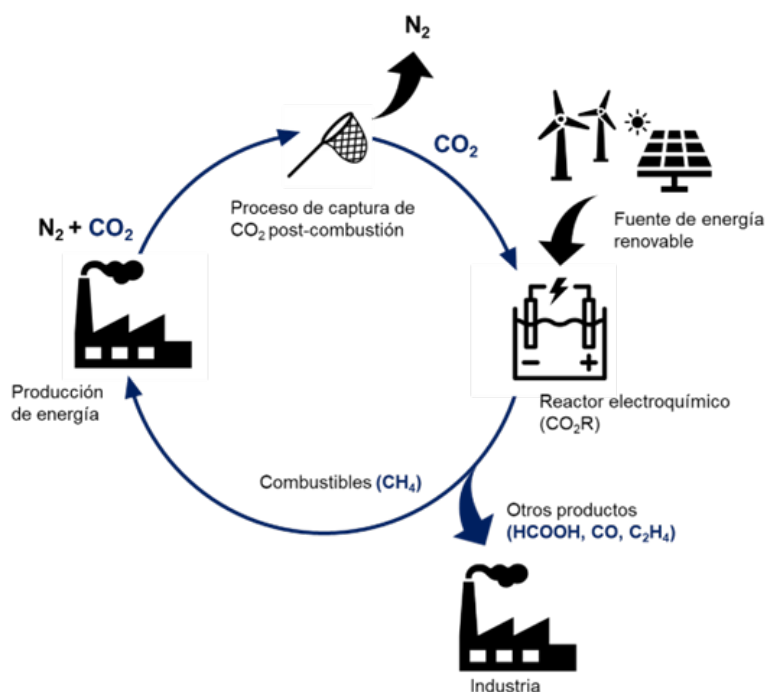


Figura 1.3. Representación del ciclo de reciclaje del carbono (azul) mediante la implementación de estrategias de CCU: proceso de captura postcombustión junto con transformación por vía electroquímica del CO₂ en productos de alto valor añadido.

Las estrategias de CCU consisten en una etapa de captura del CO₂, para después transportar el CO₂ concentrado al centro de uso [17]. Además de las plantas de producción de energía, existe un gran número de procesos que generan CO₂, como las refinerías y otros procesos industriales como la producción de amoníaco, cemento, o etileno [14]. Por tanto, la etapa de captura de CO₂ debe diseñarse de forma compatible con el proceso que lo genera [18]. Para la producción de energía por vía térmica, las principales estrategias de captura son:

- Postcombustión: la captura del CO₂ se implementa tras el proceso de combustión, separando este gas del resto de componentes efluentes, principalmente nitrógeno (N₂).
- Precombustión: esta alternativa implica transformar el combustible en una mezcla de CO₂ e hidrógeno (H₂) y separar estos gases para emplear el H₂ en la combustión.
- Oxicombustión: esta opción consiste en realizar la combustión con un comburente rico en oxígeno (O₂), de tal forma que el gas resultante presente una elevada concentración de CO₂ al no haber prácticamente N₂.

La estrategia de captura más implementada es la separación del CO₂ en postcombustión, puesto que no supone modificar el proceso principal de generación de energía. En cuanto a las tecnologías de separación, la absorción con aminas (específicamente, la monoetanolamina) es el proceso con el mayor nivel de madurez tecnológica (TRL-9 por sus siglas en inglés) [16]. Esta tecnología consiste en hacer pasar el gas efluente por una columna que contiene un líquido con afinidad por el CO₂, de tal forma que este gas se disuelve en el líquido mientras que el resto de compuestos abandonan la columna [15,19]. Debido a algunos inconvenientes de la absorción con aminas: corrosión, pérdida de disolventes y requisitos energéticos [20], otras tecnologías están alcanzando la escala de piloto (TRL 6) o demostración (TRL 7) [21], como la adsorción [22,23] o la separación con membranas [24,25]. Esta última tecnología se basa en el desarrollo de membranas selectivas al transporte de CO₂, es decir, una barrera semipermeable que permita el paso de grandes caudales de CO₂, pero retenga el resto de componentes. La principal ventaja de la captura con membranas es que tras separar la mezcla CO₂/N₂ no es necesaria una etapa adicional de regeneración, como ocurre con la absorción, mientras que los inconvenientes más destacables son que la baja presión y el excesivo caudal de la corriente gaseosa procedente de la combustión dificultan el proceso de separación [26].

Una vez se obtiene el CO₂ concentrado, se transporta a través de tuberías hasta los depósitos de almacenamiento o uso posterior [27]. Se ha intentado aprovechar el almacenamiento geológico de CO₂ para desarrollar procesos como la recuperación de petróleo mejorada (EOR por sus siglas en inglés) [28], donde se inyecta en las reservas de petróleo para facilitar su extracción [29]. El almacenamiento de CO₂ formando carbonatos minerales combinado con la generación de energía geotérmica [30] tiene la ventaja de ser una opción sencilla y que permite su fijación geológica o en los océanos [18]. Sin embargo, la incertidumbre que genera tanto el tiempo de residencia como los

potenciales impactos de este gas en los sistemas naturales motiva la investigación sobre formas de utilizar el CO_2 como materia prima [31]. Algunos ejemplos de utilización emplean el CO_2 directamente sin ninguna conversión, como la industria alimentaria para la carbonatación de bebidas, empaquetado, farmacéutica, etc. [18], pero implican una pureza elevada. Por otro lado, un enfoque más reciente consiste en transformar el CO_2 mediante procedimientos térmicos o electroquímicos en productos de mayor utilidad industrial, lo que permitiría reciclar el carbono, siguiendo así las líneas de la economía circular [31,32].

1.2. Utilización de CO_2 : la electrorreducción de CO_2

Las rutas electroquímicas para la conversión del CO_2 en productos de valor añadido han llamado la atención de investigadores y tecnólogos durante la última década [33–37]. Sus principales ventajas son las siguientes:

- Pueden llevarse a cabo a temperatura y presión ambientales.
- Es posible ajustar la reacción para obtener un producto determinado.
- El escalado de los sistemas electroquímicos es sencillo.
- La energía eléctrica se transforma directamente en energía química, limitando las pérdidas térmicas.

En relación con el diagrama de la **Figura 1.3**, la electrorreducción de CO_2 (CO_2R) puede ofrecer además una respuesta a una de las principales limitaciones de las fuentes de energía renovables: el almacenamiento de energía, ayudando en el desarrollo de un sistema de producción energético más sostenible que no dependa de los combustibles fósiles [35,38,39].

A pesar de los beneficios aludidos, la tecnología de CO_2R debe solventar una serie de desafíos para poder implementarse a nivel industrial. El CO_2 es una molécula muy estable termodinámicamente que necesita un aporte significativo de energía y un catalizador suficientemente activo y selectivo, así como unas condiciones adecuadas para llevar a cabo la reacción [33,40]. Otro inconveniente es que los potenciales estándar (expresados en Voltios) de las distintas reacciones de CO_2R , es decir, la tendencia del CO_2 a transformarse por vía electroquímica, son muy cercanos a los de la evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés) [41], por lo que este gas aparece habitualmente como subproducto no deseado. Las principales reacciones de CO_2R se detallan en la **Tabla 1.1**, especificando el potencial estándar y el número de electrones necesarios, en comparación con la HER [42].

Tabla 1.1. Resumen de las reacciones de CO₂R más habituales y de la HER, junto con sus respectivos potenciales estándar (pH=14) y el número de electrones intercambiado, z [42].

Producto	Reacción en el cátodo	E ⁰ vs SHE (V)	z
Monóxido de carbono (CO)	$\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} (\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0,934	2
Formiato (HCOO ⁻)	$\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^- (\text{ac}) + \text{OH}^-$	-1,078	2
Metanol (CH ₃ OH)	$\text{CO}_2 (\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{l}) + 6\text{OH}^-$	-0,812	6
Metano (CH ₄)	$\text{CO}_2 (\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + 8\text{OH}^-$	-0,659	8
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	$2\text{CO}_2 (\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) + 12\text{OH}^-$	-0,744	12
Etileno (C ₂ H ₄)	$2\text{CO}_2 (\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + 12\text{OH}^-$	-0,764	12
Propanol (C ₃ H ₇ OH)	$3\text{CO}_2 (\text{g}) + 13\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} (\text{l}) + 18\text{OH}^-$	-0,733	18
Hidrógeno (H ₂)	$2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,826	2

Es por todo ello necesario que en el desarrollo de reactores electroquímicos para CO₂R se acoplen de forma coordinada todos los elementos que los componen y se faciliten las interacciones entre ellos: desde el catalizador, el diseño del electrodo, el electrolito empleado, la configuración del reactor y las condiciones de flujo, así como el papel que desempeña la membrana de intercambio iónico (IEM) [43]. En este apartado se definirán estos conceptos y se repasará el estado del arte del estudio de catalizadores y configuraciones de electrodos, los distintos medios electrolíticos con sus ventajas e inconvenientes, y el diseño de la estructura del reactor. El papel de la membrana, objeto especial de estudio de esta tesis, se detallará en el apartado 1.3.

Componentes del reactor y parámetros que miden su rendimiento

En la **Figura 1.4a** se esquematiza la estructura de un reactor de CO₂R, indicando los flujos de cargas, reactivos y productos. De forma general, el reactor consta de dos electrodos, un cátodo donde se produce la reducción del CO₂ y un ánodo en el que se lleva a cabo una oxidación como contra reacción, típicamente la evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés) [44]. El otro elemento principal que compone el reactor es el medio electrolítico que separa los electrodos y a través del cual se transportan los iones, comúnmente líquidos, aunque más recientemente se emplean también electrolitos sólidos, como se detallará en el siguiente apartado al describir el papel de la

IEM en la CO_2R [45]. En cuanto a su funcionamiento, el CO_2 debe alcanzar la superficie del cátodo, conformado por el material catalítico sobre el cual se adsorbe para desarrollar la reacción. La fuente de alimentación conectada al reactor suministra los electrones, que también llegan al catalizador, y por cada par de electrones (e^-) intercambiados en la CO_2R , se requiere también un par de protones (H^+), aportados por el electrolito o el agua [41], como se esquematiza en la **Figura 1.4b** para un electrolito alcalino disuelto en medio acuoso. En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación del agua, generando O_2 y electrones. El circuito eléctrico de la **Figura 1.4a** se cierra mediante el transporte de las cargas iónicas entre electrodos a través del electrolito, líquido o sólido.

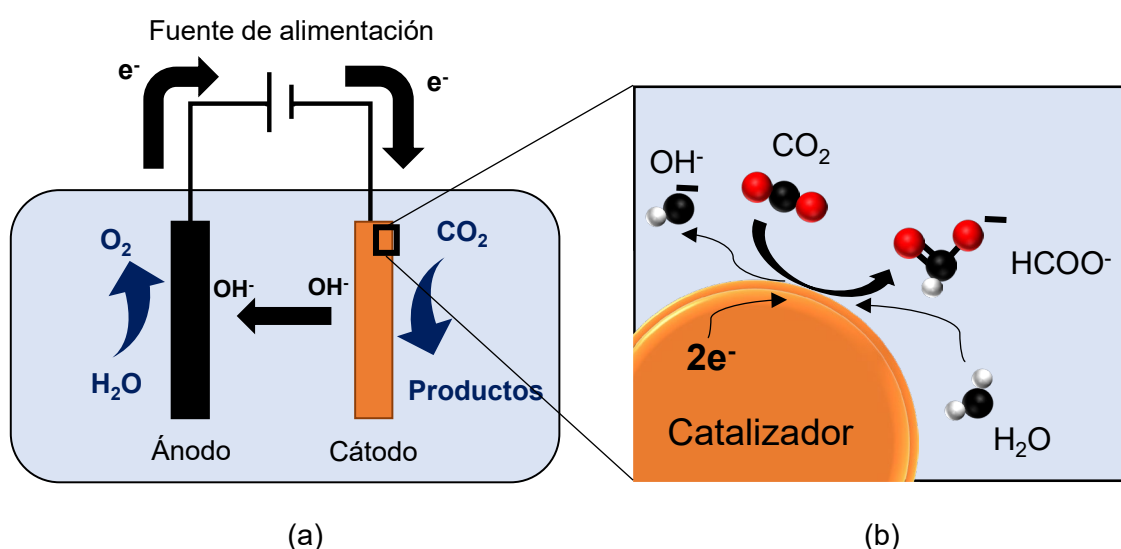


Figura 1.4. (a) Representación de la estructura de un reactor electroquímico de CO_2R , tomando la OER como reacción anódica y (b) detalle de las especies involucradas en la reacción de CO_2R en la superficie del catalizador, ejemplificándolo con la producción de formiato (HCOO^-) por ser la más sencilla al requerir un único par de electrones y protones (ver **Tabla 1.1**).

El funcionamiento de un reactor de CO_2R se estudia en base a una serie de parámetros, siendo los más relevantes [34,42]:

- La densidad de corriente (j , mA/cm^2) a la que se trabaja. Se trata de la velocidad de transferencia de electrones por unidad de superficie del electrodo (área geométrica). Es por tanto la principal variable del proceso relacionada con la cinética de la reacción, lo que determina la tasa de producción del reactor.

- La eficiencia de Faraday (FE , %), que se define como la tasa de electrones destinados a la transformación del CO₂ en un producto determinado con respecto a la carga eléctrica total suministrada al sistema, siendo así un indicador de la selectividad a ese producto. Se calcula mediante la

Ecuación 1.1:

$$FE(\%) = \frac{z \cdot F \cdot n}{q} \cdot 100 \quad (1.1)$$

- La eficiencia energética (EE , %), definida como la relación entre el potencial estándar del reactor (suma de los potenciales estándar de la reacción en el cátodo y de la reacción en el ánodo) para obtener un determinado producto y el potencial real aplicado al reactor, multiplicado por la FE del producto. Se calcula empleando la **Ecuación 1.2:**

$$EE(\%) = \frac{E_{\text{cell}}^0 \cdot FE}{E_{\text{cell}}} \quad (1.2)$$

Para el cálculo de la FE a un producto determinado, z representa el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday (96485 C/mol), n es el número de moles del producto obtenido (mol) y q es la carga total aplicada al sistema (C). En la Ecuación 1.2, E_{cell}^0 (V) es la suma de los potenciales estándar de la reducción (CO₂R) y la oxidación (OER), mientras que E_{cell} (V) es el potencial real obtenido en el reactor. La desviación entre el potencial real y el estándar se debe a la aparición de sobrepotenciales de activación en los electrodos y de pérdidas óhmicas de energía, causadas por la resistencia al transporte de cargas a través de los electrolitos, sean líquidos o sólidos.

La selección del catalizador y la fabricación de electrodos

Para obtener un buen rendimiento en un reactor de CO₂R que garantice su viabilidad técnica, es necesario trabajar a densidades de corriente elevadas y con bajos sobrepotenciales [42]. Para ello, la mayoría de los esfuerzos realizados por los investigadores van destinados al estudio del electrocatalizador. La actividad y la selectividad del catalizador están relacionadas con su capacidad de reducir la barrera de activación, es decir, la energía mínima que necesita el sistema para iniciar la reacción, e influir en las energías de enlace de los reactivos, sustancias intermedias y productos [46]. Muchos elementos han sido estudiados como potenciales catalizadores de la CO₂R. Los primeros trabajos estudiaron el empleo de diversos metales como el

mercurio (Hg), oro (Au), plomo (Pb), zinc (Zn), cadmio (Cd), estaño (Sn) e Indio (In) [47,48], analizando solo los productos líquidos e identificando el formiato (HCOO^-) como el principal producto. Por su parte, Frese y Leach emplearon Rutenio (Ru) como catalizador y al analizar la fase gaseosa identificaron metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO), así como metanol (CH_3OH) en la fase líquida, pero con densidades de corriente inferiores a 1 mA/cm^2 . Más recientemente, algunos de los elementos más destacados que se han reportado como catalizadores de la CO_2R son el Sn y el bismuto (Bi) para la producción de HCOO^- [49–51] y la plata (Ag) o el Au, que generan CO [52,53]. En este contexto, el cobre (Cu) es uno de los elementos más estudiados como catalizador de la conversión electroquímica de CO_2 [8,54–57]. Peterson *et al.* describieron cómo el Cu puede catalizar la transformación del CO_2 en los productos ya mencionados, HCOO^- y CO, y también propiciar rutas más complejas para dar productos de mayor interés como alcoholes o hidrocarburos [58], que requieren un mayor número de electrones, como se detalla en la **Tabla 1.1**. De hecho, es el único metal que se ha observado capaz de generar productos de varios carbonos, denominados C_2 y C_3 [59,60]. Sin embargo, no es selectivo hacia ningún producto en concreto [61]. De ahí el incremento del número de investigaciones que estudian la influencia de distintos aspectos como el tamaño [62] y la morfología [63] de nanopartículas (NPs) de este metal, así como nanoestructuras más avanzadas como nanoespinas [64] y nanocables [65] en la selectividad de la reacción. Otras alternativas para mejorar la selectividad del catalizador de Cu barajan modificar su composición, ya sea mediante el empleo de óxidos [66–69], aleaciones con otros metales [70–72] el uso de estructuras Cu-ligando como las denominadas redes orgánicas cristalinas (MOFs por sus siglas en inglés) [38,73] y la inclusión en otro tipo de estructuras como grafeno [64], carbones activados [74] o compuestos orgánicos [75].

Además de la selección del catalizador, su incorporación al electrodo es otro importante objeto de estudio. El primer uso reportado de electrodos de Cu consistió en una placa metálica por parte del grupo de Hori *et al.* [76]. En este trabajo, observaron que, al comparar electrodos de placas de distintos metales, el de Cu fue el único en resultar selectivo a la producción de metano (CH_4). Más recientemente, la placa de Cu ha servido como soporte para depositar NPs de Cu_2O [77] o Bi [78] y fomentar así la producción de hidrocarburos y HCOO^- , respectivamente. El principal inconveniente de la placa metálica es su rápida desactivación por el envenenamiento causado por las especies presentes en el electrolito, los reactivos y productos y, sobre todo, los compuestos intermedios adsorbidos en su superficie [79]. Por tanto, se plantearon distintos enfoques de electrodo de Cu cuya superficie no fuese tan vulnerable, como

mallas de alambre de Cu puro o modificadas con compuestos de Cu(I) halogenados [80], o espumas mesoporosas de Cu [81–83].

Actualmente la configuración más prometedora es el electrodo de difusión de gas (GDE por sus siglas en inglés), introducida para la CO₂R por Cook *et al.* en el año 1990 [84]. La **Figura 1.5** representa la estructura de este tipo de electrodo. Consiste en una capa porosa por la que difunde el gas (GDL, *gas diffusion layer*, en inglés), que facilita el transporte de CO₂ y de los productos gaseosos [85,86]. El catalizador se deposita sobre la GDL, en forma de NPs u otras nanoestructuras [64,65], aumentando considerablemente la superficie accesible con respecto a las placas metálicas [87,88]. En cuanto a su composición, el soporte debe ser un material altamente poroso para permitir la difusión de las sustancias gaseosas, pero también conductor para garantizar el aporte de electrones al catalizador, siendo las opciones más comunes el papel de carbono y el politetrafluoroetileno (Teflón o PTFE) [43]. El primero cuenta con la ventaja de ser a la vez poroso y conductor, mientras que los soportes de PTFE requieren modificarse añadiendo una capa de carbono para poder conducir los electrones. Por su parte, la capa catalítica (CL por sus siglas en inglés) no se compone únicamente del catalizador, sino que es habitual emplear un ionómero como aglutinante o *binder*, que facilita la fijación del catalizador en el soporte y el transporte de los iones hacia o desde el catalizador [89]. De hecho, el ionómero empleado como aglutinante en la fijación del catalizador tiene una gran influencia en el proceso electroquímico [90]. La disolución de 5 % en peso de Nafion™ (DuPont) en isopropanol es la opción más empleada [34,50,91].

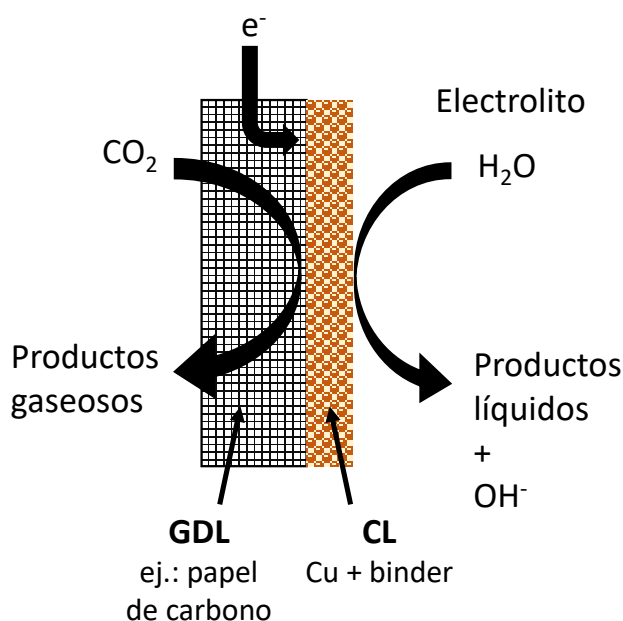


Figura 1.5. Representación esquemática de la estructura de un GDE.

El proceso de fabricación de GDEs para CO₂R está ampliamente implementado. Nuestro grupo de investigación adoptó como método de preparación el depositado de la capa catalítica mediante el uso de un aerógrafo, de forma que el catalizador junto con el aglutinante se fijasen de forma homogénea al soporte poroso, típicamente papel de carbono [50,92,93]. El principal problema de esta configuración de electrodo es que la capa catalítica es susceptible de sufrir pérdidas de material [94], por lo que es necesario desarrollar nuevas técnicas de preparación para mejorar la estabilidad de los electrodos como la *spray pyrolysis*.

El medio electrolítico

El siguiente elemento a considerar en el diseño del reactor para CO₂R es el electrolito. Si bien la transformación electroquímica del CO₂ requiere el intercambio de un par electrón-protón, Delacourt *et al.* establecieron que trabajar en medios ácidos con abundancia de H⁺ potencia enormemente la HER, dando como único producto H₂ [95]. Además, unas condiciones de elevada acidez requieren el uso de electrodos de metales nobles, lo que aumenta el coste del proceso [96]. Por lo tanto, la mayoría de estudios han trabajado con electrolitos con un valor de pH muy cercano al neutro, por ejemplo bicarbonato de potasio (KHCO₃) a distintas concentraciones, lo que genera un pH de entre 6,8 y 7,5 en función de la concentración [68,78,97–99]. Sin embargo, recientemente ha aumentado el interés por los trabajos en medio alcalino (de ahí el planteamiento de las reacciones de la **Tabla 1.1** a pH 14), en busca de una mayor conductividad, reduciendo así las pérdidas óhmicas y el sobrepotencial del reactor, que además favorecen la cinética de la reacción [63,100–102]. Dinh *et al.* utilizaron hidróxido de potasio (KOH) como electrolito en concentraciones de entre 1 M y 10 M, y determinaron que una alta concentración de aniones OH⁻ en las inmediaciones del catalizador basado en Cu favorece en gran medida la reacción de CO₂R hacia etileno [103]. También la producción de alcoholes de varios carbonos se ve beneficiada por trabajar en condiciones de alta alcalinidad, lo que confirma que operar a valores de pH elevados potencia la creación de enlaces C-C [104].

Sin embargo, el principal inconveniente del medio alcalino es la carbonatación por la acción del CO₂. Este gas puede reaccionar al disolverse en el electrolito acuoso, dando lugar a carbonatos y bicarbonatos [105,106] de la siguiente forma:





Esta carbonatación del electrolito supone una serie de inconvenientes: la acidificación del medio y la consecuente limitación de la eficiencia de la CO₂R, la parcial sustitución del transporte de OH⁻ por HCO₃⁻ y CO₃²⁻, de menor movilidad y que generan mayores sobrepotenciales óhmicos, y la pérdida de CO₂ por su migración al ánodo en forma de estos carbonatos [107]. Otro inconveniente de los electrolitos acuosos es la baja solubilidad del CO₂. A 20 °C y 1 bar de presión, la solubilidad del CO₂ en agua es de 34 mM, lo que limita enormemente su disponibilidad como reactivo al trabajar en fase líquida [40].

Configuración del reactor electroquímico

Los elementos anteriormente descritos tienen que acoplarse de forma eficiente dentro del reactor. Además de la celda sin división entre electrodos, como la que se mostró en la **Figura 1.4a**, donde se estudia la actividad electrocatalítica de materiales y electrolitos, existen distintas configuraciones de reactor de CO₂R en medio alcalino, siendo las más destacadas la celda tipo H (*H-cell*), los reactores microfluídicos y los reactores de flujo continuo [108]. La primera configuración es la más sencilla y consta de dos compartimentos separados por una IEM: el catódico, que contiene el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, y el anódico, donde se coloca el contraelectrodo [109]. Ambos compartimentos se rellenan con un electrolito líquido y se aporta el CO₂ borboteándolo en el lado del cátodo hasta saturar el electrolito. Sin embargo, en esta configuración de reactor cobran mucha relevancia los inconvenientes planteados anteriormente: la carbonatación del medio y la reducida disponibilidad del CO₂ debido a su baja solubilidad.

Para la implementación del proceso industrial de CO₂R son necesarios los reactores de flujo continuo. Son la alternativa más atractiva puesto que la introducción de GDEs en este tipo de reactores permite aportar de forma independiente el CO₂ y el electrolito líquido, favoreciendo notablemente la transferencia de materia con respecto a las celdas tipo H y limitando parcialmente el problema de la carbonatación [110]. Diversos autores han analizado las posibles configuraciones del reactor de flujo continuo, en los que se utiliza una IEM para separar los compartimentos anódicos y catódicos [45,94,111]. De hecho, el tipo de IEM empleada como separador determina en gran medida la configuración del reactor, puesto que gobierna los fenómenos de

transporte de iones [35,108,111]. La distinción entre los tipos de IEM empleados en reactores electroquímicos se detallará en el siguiente apartado.

Algunas formas de configurar un reactor de flujo continuo se muestran también en la **Figura 1.6**, en comparación con la celda tipo H. Su principal característica es la posibilidad de suprimir el uso de electrolitos líquidos en uno o los dos compartimentos del reactor. Así, si se emplea un electrolito líquido tanto en el compartimento catódico como en el anódico como se muestra en la **Figura 1.6b**, se obtiene una configuración líquido-líquido (L-L), también denominada celda alcalina [44]. Por otro lado, si se elimina el electrolito líquido en el compartimento catódico y se opera exclusivamente alimentando CO_2 en fase gas, se trata de un reactor de configuración gas-líquido (G-L), como en la **Figura 1.6c** [40,88,112]. Con este diseño de reactor es importante aportar la corriente gaseosa de CO_2 con un nivel óptimo de humedad, puesto que al no haber electrolito líquido es necesario suministrar vapor de agua como reactivo (ver reacciones de la **Tabla 1.1**) que genere los protones. Por último, aplicando un GDE también en el compartimento anódico y suministrando vapor de agua sin electrolito líquido, se operaría con una configuración gas-gas (G-G) **Figura 1.6d**.

Los beneficios adicionales de suprimir los electrolitos líquidos, además de solventar el problema de la carbonatación y de la solubilidad del CO_2 , son reducir el riesgo de fugas en el reactor y la corrosión [113]. El principal inconveniente es garantizar la hidratación del sistema para un rendimiento eficaz. Es en este tipo de configuración donde destaca el papel de la IEM, puesto que a su labor como separador entre electrodos se le puede añadir el de ser el único medio electrolítico.

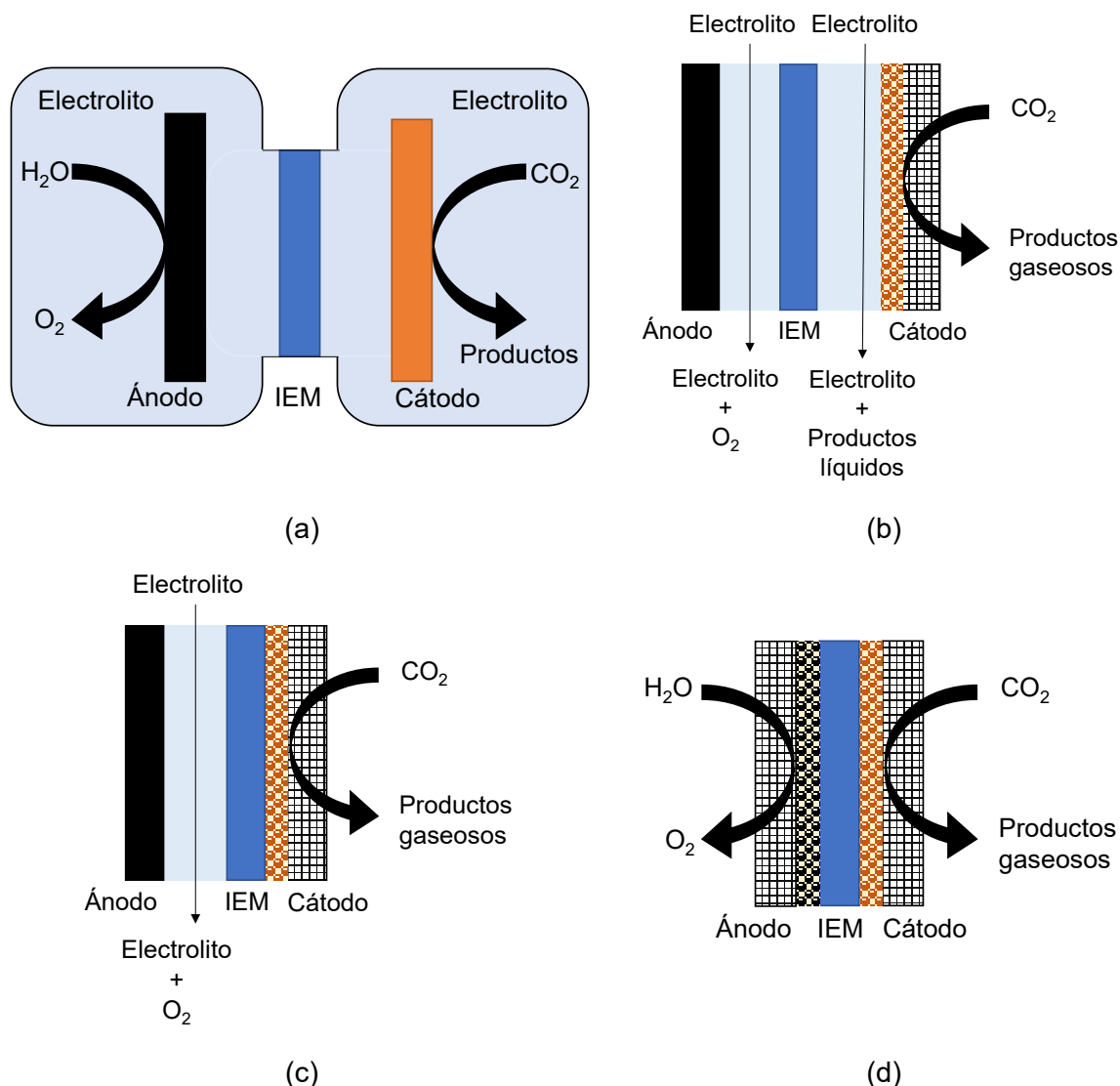


Figura 1.6. Configuraciones del reactor electroquímico para CO₂R: (a) celda tipo H, (b) reactor de flujo tipo L-L, (c) reactor de flujo tipo G-L y (d) reactor de flujo tipo G-G.

1.3. La membrana de intercambio iónico en la CO₂R

Como ya se ha mencionado, la selección de la IEM determina en gran medida la configuración del reactor electroquímico para la CO₂R. Este tipo de membranas son un electrolito sólido [114,115] soportado sobre un sustrato o *backbone* generalmente polimérico, aunque existen reactores que emplean membranas cerámicas, en lo que se conoce como SOEC (*solid oxide electrolysis cell*) [116,117]. La membrana presenta grupos iónicos funcionales inmovilizados, capaces de atraer a los iones de carga opuesta [118]. De esta forma, dependiendo de la carga de los grupos funcionales, la IEM permitirá el transporte selectivo de cationes (membranas de intercambio catiónico, CEM) o de aniones (membranas de intercambio aniónico, AEM).

Los electrolitos a pH ácido o neutro han sido los más estudiados en CO_2R debido a la mayor implementación de CEMs, siendo las membranas basadas en NafionTM (DuPont) las más utilizadas [50,52,74,119] gracias a sus altas capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y conductividad protónica, y a su amplio desarrollo en pilas de combustible [120]. Otros ejemplos de CEM empleadas en CO_2R son la Fumapem F14100 (Fumatech) [40] o la Selemion CMV (Asahi Glass Co.) [80,121]. Sin embargo, las ventajas que ofrece el medio alcalino frente a electrolitos ácidos o neutros suponen un creciente interés por el desarrollo y aplicación de AEMs resistentes en este medio [122,123], y es la principal razón por la que en esta tesis nos hemos decantado por el uso de este tipo de IEM. La **Figura 1.7** muestra esquemáticamente el transporte de iones en CEMs y AEMs, respectivamente. Usando AEMs en medio alcalino, se invierte el mecanismo de transporte de iones, siendo los aniones OH^- los que difunden hacia el ánodo en lugar de los protones H^+ u otros cationes como el K^+ , de menor movilidad, hacia el cátodo, para limitar la HER [35,111].

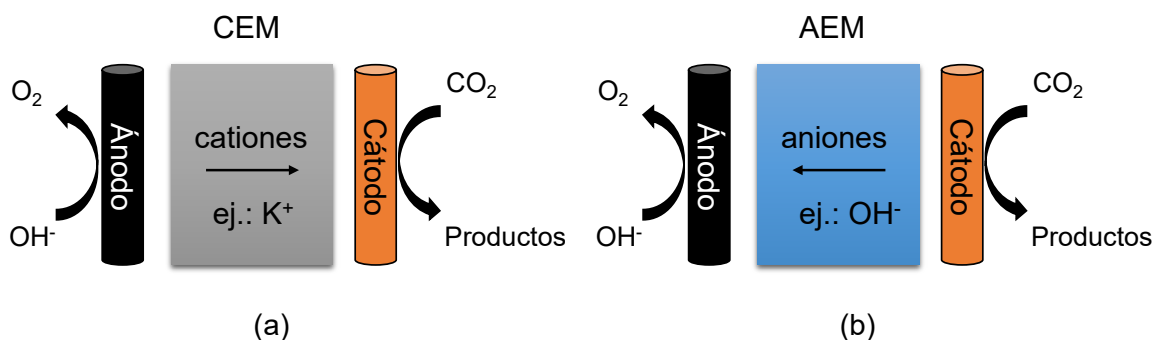


Figura 1.7. Esquemización del transporte de iones entre electrodos al emplear: (a) CEM y (b) AEM. Figura modificada del original de Weekes *et al.* [111].

El principal reto en el desarrollo de AEMs es su conductividad aniónica, así como la gestión del agua en la propia membrana para mantener el transporte de aniones y darle estabilidad a la membrana [123,124]. Se han reportado diversos avances en estos aspectos mediante el recubrimiento de AEMs hidrófilas con capas hidrófobas [125], o la inclusión de partículas metálicas en la matriz polimérica [126]. Algunos ejemplos de AEMs comerciales empleadas en la CO_2R son la membrana FAA-3 (Fumatech) [63,127] o Selemion AMV (Asahi Glass Co.) [36,99]. La membrana Sustainion® (Dioxide Materials), comercializada recientemente por el grupo de Richard Masel, ha ganado relevancia como alternativa en reactores de CO_2R gracias a sus conductividad aniónica y capacidad de intercambio iónico destacables [91,128].

Dados los materiales de que están fabricadas las AEMs, se ha explorado su influencia en otras partes del reactor de CO₂R. Se han considerado tres roles principales, esquematizados en la **Figura 1.8**. El primero consiste en el de separador entre los electrodos (**Figura 1.8a**), dejando pasar solo los iones e impidiendo el paso o flujo cruzado (*crossover*, en inglés) de productos y reactivos entre el cátodo y el ánodo en modo L-L [35,45]. Atendiendo a las reacciones seleccionadas en la **Tabla 1.1** para CO₂R en medio alcalino (pH $\approx$ 14), el ion principal que transporta la carga eléctrica entre electrodos a través de la membrana es el OH⁻, que se genera en el cátodo, aunque también participan los carbonatos y bicarbonatos generados según las reacciones explicadas en las **Ecuaciones 1.5 y 1.6** en el apartado 1.2.

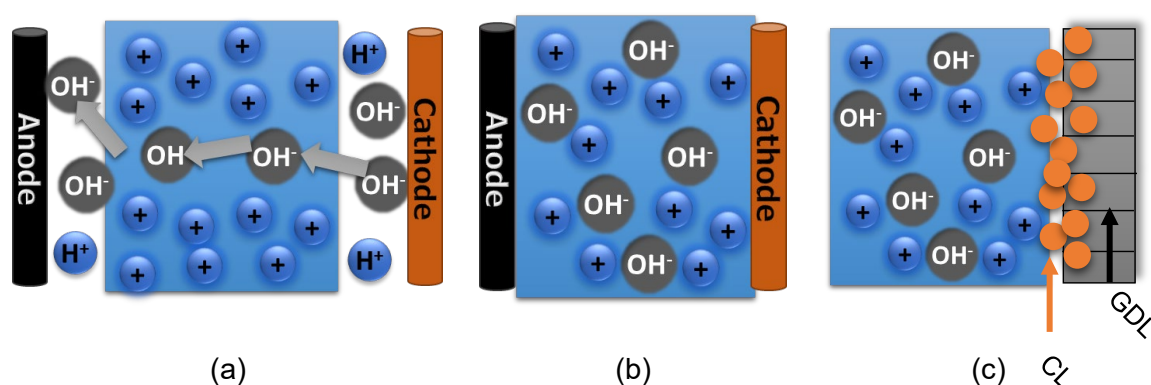


Figura 1.8. Representación de los distintos roles que puede desempeñar en la celda electroquímica la AEM, mostrada como el bloque azul (*backbone*) con grupos funcionales inmovilizados de carga positiva y aniones móviles (OH⁻): (a) barrera selectiva entre electrodos en celda alcalina (L-L), (b) polielectrolito sólido entre los electrodos en un reactor G-G y (c) recubrimiento de la CL.

La **Figura 1.8b** resalta el papel de la membrana como el único electrolito, siendo también el medio que regula las condiciones de pH en el entorno de la reacción, caso de los modos G-L y G-G. En estas configuraciones de reactor, la membrana y el electrodo forman un conjunto denominado *Membrane Electrode Assembly* (MEA) [112,129]. Dewulf y Bard introdujeron la configuración tipo G-L para CO₂R [130], y conformaron un MEA combinando electrodos porosos de Cu y la CEM Nafion como polielectrolito sólido (SPE por sus siglas en inglés). Komatsu *et al.* compararon el funcionamiento del mismo MEA catiónico de Nafion con otro compuesto por Selemin AMV, una AEM [131]. Ambos trabajos hicieron hincapié en la importancia de la transferencia de materia en la eficiencia de la reacción al eliminar los electrolitos líquidos. Aeshala *et al.* profundizaron en la comparación de CEMs y AEMs como SPEs, revelando el mejor rendimiento de estas últimas por las ventajas que aporta el medio

alcalino y la AEM [132]. Su grupo continuó investigando SPEs aniónicos, mostrando la relevancia de los grupos funcionales de amonio cuaternario para el desempeño de la AEM [133]. La fabricación de MEAs y su aplicación en un reactor de CO₂R tipo G-L ha sido comparada por Gabardo *et al.*, con un reactor L-L [112]. Demostraron que el reactor en configuración G-L ofrecía mejor rendimiento en términos de estabilidad, reducción del sobrepotencial y facilidad en la recuperación de productos a mayores concentraciones.

Otro papel de la membrana que ha sido estudiado brevemente en la bibliografía científica es la de soporte del electrodo. La configuración denominada *Catalyst Coated Membrane Electrode* (CCME) emplea la propia IEM como soporte sobre el que se deposita el material catalítico [134]. De esta forma, se elimina la GDL sobre la que típicamente se deposita el catalizador para conformar un GDE, con lo que se pretende simplificar el diseño del electrodo. En esta configuración, la membrana funciona como SPE y soporte del cátodo al mismo tiempo. El principal inconveniente que presentan tanto los GDEs convencionales como los CCMEs es la vulnerabilidad del catalizador, expuesto a la pérdida de material y a la degradación debido al arrastre de las corrientes en los reactores de flujo continuo [111,135].

Por tanto, el último rol de la AEM propuesto en este capítulo es el uso de una capa de membrana no como soporte, sino como recubrimiento de la capa catalítica, para controlar la difusión hacia el catalizador y asimismo la selectividad y estabilidad del electrodo, como se representa en la **Figura 1.8c**. Este diseño de electrodo de membrana, que hemos llamado *Membrane Coated Electrode* (MCE), se comenta en detalle en el siguiente apartado.

Recubrimiento de los electrodos

Uno de los mayores retos de la conversión electroquímica de CO₂ es la fabricación de electrodos que garanticen una alta productividad y eficiencia, y que operen con sobrepotenciales reducidos. Para ello es necesario mejorar la actividad y la selectividad del catalizador [136], pero también comprender los fenómenos de transporte que regulan las concentraciones de los reactivos CO₂ y H⁺ (o H₂O) [135,137]. El empleo de GDEs facilita enormemente la transferencia de materia para las especies gaseosas, propiciando la generación de concentraciones elevadas de CO₂ en las inmediaciones del catalizador [85,88]. Además, un problema que sufren este tipo de electrodos en los reactores de flujo continuo es la pérdida de material catalítico y su degradación, comprometiendo la estabilidad y durabilidad del electrodo [103,111,135].

Como todo proceso electrocatalítico, la CO₂R es un fenómeno interfacial, que tiene lugar en una región límite triple entre las fases sólida (superficie del catalizador), líquida (medio electrolítico) y gas (GDL), a través de las cuales se transportan los electrones, los iones, y el CO₂, respectivamente [138]. Es por tanto necesario conocer en profundidad los mecanismos que tienen lugar en este proceso [135,137] y poner especial atención a los fenómenos de transporte a través de la triple interfase. En ese sentido, la modificación de la superficie del electrodo mediante el recubrimiento del material catalítico ofrece una interesante línea de investigación [139]. La fabricación de estos electrodos de membrana no solo proporciona una capa protectora contra la degradación del catalizador, sino que también permite ajustar la selectividad de la reacción gracias al transporte selectivo de las especies involucradas en la reacción [140]. **Figura 1.9** es una modificación de la propuesta de Esposito para las partículas electrocatalizadoras con recubrimiento, acuñando el término de *Membrane Coated Electrocatalyst* (MCEC) [140], para mostrar cómo un recubrimiento permselectivo al transporte de la especie oxidada (O) y al producto reducido (R), además de ser iónicamente conductivo, influye en una determinada reacción.

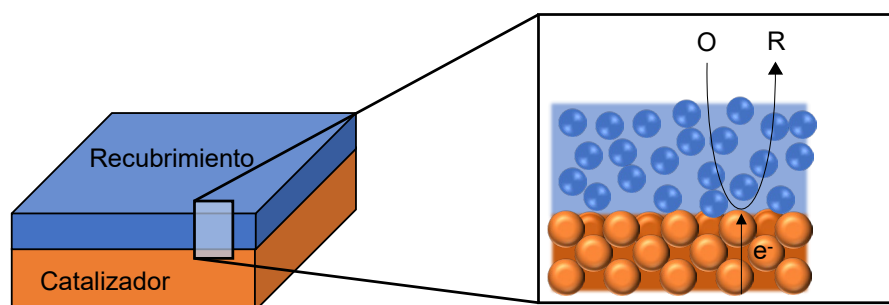


Figura 1.9. Representación esquemática de un MCEC. En detalle se muestra la interfase recubrimiento/catalizador, representando el transporte de la especie oxidada (O) para transformarse en la especie reducida (R) con el aporte de electrones.

Es cada vez más habitual encontrar en la bibliografía trabajos que introducen distintas modificaciones superficiales del electrodo, en concreto aplicando polímeros conductores, con potencial para ser utilizados en la CO₂R [139]. Grace *et al.* propusieron el uso de polianilina como recubrimiento de un catalizador de Cu₂O para facilitar el proceso de electrocatálisis mediada, lo que reduce el potencial de la reacción y mejora la selectividad [141]. De forma similar, Aydin *et al.* reportaron los beneficios de recubrir una placa de Cu con polipirrol para reducir el potencial de la conversión electroquímica de CO₂ en metanol [142]. Periasamy *et al.* también emplearon polipirrol como revestimiento de partículas de Cu, mejorando la selectividad hacia metanol con una eficiencia de Faraday de 93 %, sin embargo, la resistencia extra que supone la capa

polimérica impidió trabajar a densidades de corriente superiores a 1 mA/cm^2 [143]. Un estudio más reciente superó esta dificultad al seleccionar polímeros perfluorados, concretamente ácido sulfónico perfluorado (PFSA), como recubrimiento intermediario entre el catalizador y el electrolito, lo que permitía trabajar a densidades de corriente de 1 A/cm^2 [138].

La estructura de nuestra propuesta de MCE se muestra en la **Figura 1.10**. Consiste en la modificación de un GDE convencional, con papel de carbono como soporte y GDL, Cu como catalizador y un recubrimiento polimérico sobre la capa catalítica.

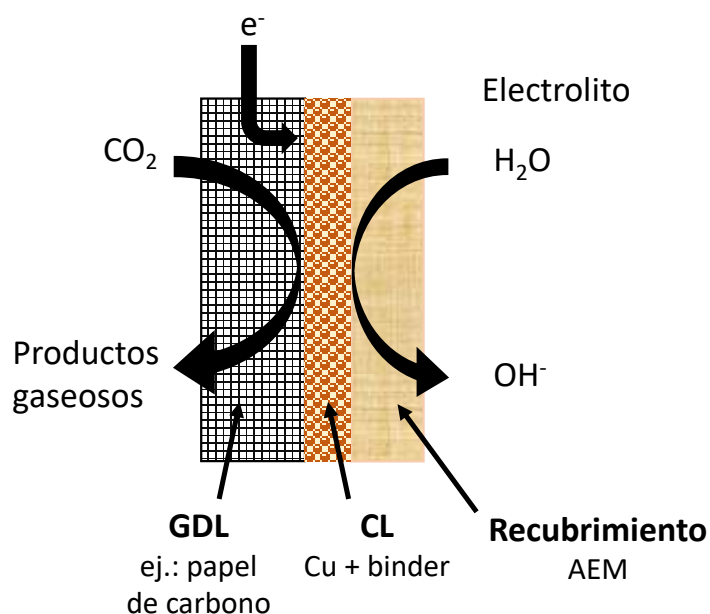


Figura 1.10. Representación esquemática de la estructura propuesta de MCE.

Este concepto de electrodo responde a un intento de mejorar la durabilidad del material catalítico y de propiciar el control selectivo del transporte de las especies involucradas en la reacción y consiste en añadir una película polimérica sobre la superficie del electrodo.

La correcta selección del material de membrana que recubre el electrodo es de vital importancia. El uso de polímeros con afinidad hacia el CO_2 es especialmente interesante, puesto que permite generar una mayor concentración de este reactivo en las inmediaciones del catalizador y favorece su adsorción en la superficie catalítica [83]. Además, el polímero aplicado debe tener una buena conductividad iónica y resistencia al medio de reacción [142,143]. El uso de materiales sostenibles, *i.e.* obtenidos de

fuentes renovables y/o de bajo coste y toxicidad, que presenten estas características se comentará a continuación.

Materiales alternativos en la fabricación de membranas y electrodos

Hasta ahora se ha repasado el rol de la IEM en el reactor electroquímico y las ventajas de usar AEMs en medio alcalino con respecto a CEMs en medio ácido/neutro. No obstante, un inconveniente que presentan las opciones comerciales de ambos tipos de membranas es su fabricación. La mayoría presenta compuestos tóxicos, como los polímeros perfluorados que componen la estructura polimérica de la CEM de Nafion, o los grupos funcionales procedentes de líquidos iónicos como el imidazol de la AEM de Sustainion. De esta forma, la investigación de alternativas basadas en biopolímeros, polímeros biodegradables o materiales de bajo coste y toxicidad es crucial para garantizar el desarrollo de un proceso electroquímico más limpio [118,144,145].

Un material que ha llamado la atención durante la última década como IEM en procesos electroquímicos es el quitosano (CS) [146–150]. Este material es un polímero derivado de la quitina, presente en el armazón de los artrópodos y el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa [151]. Se trata por tanto de una fuente abundante renovable y biodegradable [152]. Estructuralmente, la quitina es un polisacárido compuesto por una cadena lineal de β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, y tras su desacetilación en un grado de al menos el 50 % se obtiene el CS. Este polímero es soluble en medios ligeramente ácidos, lo que supone la protonación del grupo amino presente en el C-2, confiriéndole así una cierta capacidad de intercambio iónico y conductividad iónica [113,151] hacia aniones o cationes en función del medio de activación, por eso llamó la atención como alternativa al Nafion en pilas de combustible [153–155]. Además, es también selectivo al transporte de CO₂ [156–158], y como ya se ha mencionado esta propiedad resulta interesante para aplicar el CS como recubrimiento del electrodo.

Si bien el CS tiene potencial dada su naturaleza iónica en aplicaciones electroquímicas, su uso por sí solo tiene algunas limitaciones. Es un polímero altamente hidrófilo, lo que garantiza un buen mantenimiento de la conductividad y la capacidad de intercambio iónico [159], pero aunque posee excelente resistencia térmica y química, mecánicamente es relativamente endeble, por lo que se suele combinar con otros polímeros para generar membranas más robustas [154,160]. El poli(vinil) alcohol (PVA) es un polímero sintético biodegradable de bajo coste, obtenido de la hidrólisis del poli(vinil) acetato, que por su capacidad de formar enlaces covalentes con otras cadenas poliméricas, es idóneo para combinar con otros polímeros y producir AEMs más

resistentes [120]. Su uso en combinación con el CS se ha estudiado en el grupo para preparar membranas para la electro-oxidación de alcoholes en medio alcalino [161] y en diversas pilas de combustible [162,163]. Por otro lado, las propiedades electroquímicas del CS y del PVA por separado son limitadas, por lo que se ha explorado la preparación de membranas de matriz mixta (MMM), formadas mediante la inclusión de pequeñas cargas de distintos rellenos inorgánicos que potencien sus propiedades sin dificultar el procedimiento de fabricación [164–166]. La **Figura 1.11** muestra la estructura de los dos polímeros empleados en esta tesis para preparar AEMs.

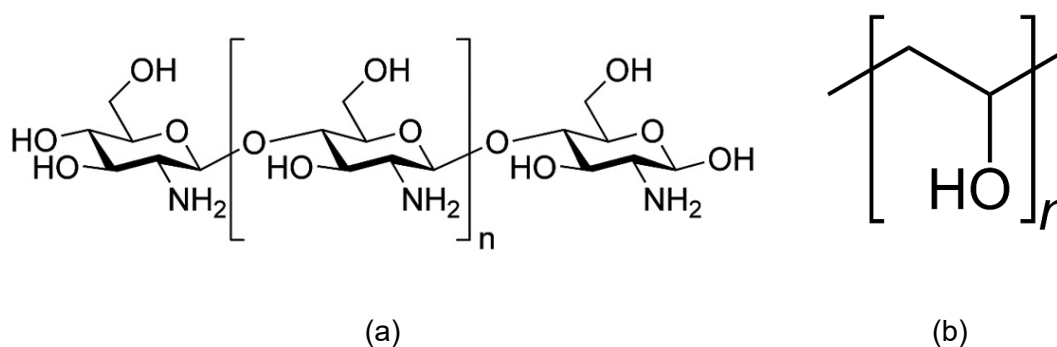


Figura 1.11. Estructura química del CS (a) y del PVA (b).

Por último, cabe destacar que el uso de CS no debería restringirse únicamente a fabricar membranas. La correcta selección del ionómero que se emplea como aglutinante en la preparación de electrodos es también objeto de estudio, como ya se ha comentado. En efecto, recientemente Nwabara *et al.* establecieron que la selección del aglutinante debería ser compatible tanto con la IEM empleada como acorde con las condiciones de trabajo, pues en medio alcalino Nafion es poco resistente, lo que compromete la estabilidad del electrodo [89]. Teniendo esto en cuenta, así como las consideraciones anteriores sobre la sostenibilidad de los materiales usados, es también necesario proponer alternativas más económicas para el aglutinante que el Nafion [167]. Ma y Sahai realizaron un exhaustivo trabajo de revisión sobre los usos del CS en pilas de combustible y, además de la preparación de IEMs, comentaron las ventajas de emplear este biopolímero como aglutinante con respecto al Nafion, debido a su naturaleza hidrofílica y su mayor capacidad de retención de agua, y a que se necesita menos cantidad de ionómero en la preparación de electrodos [146]. De esta forma, la aplicación de CS como ionómero en la preparación de electrodos para CO₂R también es objeto de estudio de esta tesis.

1.4. Objetivos y estructura

La presente tesis se ha desarrollado dentro del marco de los proyectos CTQ2016-76231-C2-I-R “Diseño multiescala de proyectos de captura y utilización de dióxido de carbono”, liderado por el profesor Ángel Irabien y PID2019-108136RB-C31 “Optimización de captura de CO₂ con membranas y procesos de utilización para acoplar la electrovalorización de CO₂ a oxidaciones relevantes bajo criterios de sostenibilidad”, liderado por los profesores Aurora Garea y Manuel Álvarez-Guerra, respectivamente. Ambos proyectos se han desarrollado dentro del grupo de investigación Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes (DePRO), en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. Este grupo de investigación tiene una dilatada experiencia en el campo de la CO₂R y en la tecnología de membranas para separación de CO₂. A través de los proyectos mencionados se han realizado trabajos encaminados a estudiar nuevos catalizadores y membranas de intercambio iónico resistentes en medio alcalino, diseño de reactores, fuentes de energía (foto-electro reducción y foto-reducción) y más recientemente en la incorporación de una reacción anódica que puede permitir aprovechar los productos de la oxidación [168,169].. Esta tesis se enmarca en los paquetes de trabajo dirigidos a la preparación de membranas y electrodos de membranas para la CO₂R tanto en el cátodo como en el ánodo, si bien principalmente son las distintas funciones de la membrana en un reactor de CO₂R, la aplicación de condiciones alcalinas frente a los medios neutros previamente empleados y la introducción de materiales procedentes de fuentes renovables y biodegradables o de bajo coste en la preparación de membranas y electrodos el foco principal de la tesis.

Como objetivo general de la tesis, se destaca el desarrollo de electrodos de membrana (MCE) para la CO₂R, empleando Cu metálico como catalizador y una mezcla de CS y PVA como recubrimiento, para mejorar la selectividad a productos de interés. Para llevar a cabo esta tarea, se definieron los siguientes objetivos específicos:

- La preparación y caracterización físico-química de AEMs formadas por una matriz polimérica basada en quitosano, y una fase dispersa consistente en distintos rellenos basados en Cu.
- La selección de los materiales de membrana más destacables por sus propiedades fisicoquímicas anteriores, para fabricar MCEs y su caracterización electroquímica para evaluar la actividad catalítica en CO₂R.

- La aplicación de los MCEs y membranas de intercambio iónico seleccionadas en un reactor de flujo continuo para la CO₂R, comparando su rendimiento con GDEs que emplean ionómeros comerciales como aglutinante.

La estructura de la tesis se divide en 4 capítulos:

- **Capítulo 1:** Planteamiento, donde se ha detallado el estado del arte y se han especificado los objetivos de la tesis.
- **Capítulo 2:** Desarrollo, que incluye los principales métodos experimentales y los resultados de cada objetivo específico, a saber:
 - 2.1. Preparación y caracterización de membranas de intercambio aniónico compuestas de CS y PVA.
 - 2.2. Empleo de membranas de intercambio aniónico como recubrimiento de electrodos para electro reducción de CO₂.
 - 2.3. Electro reducción de CO₂ en un reactor de flujo continuo.
 - 2.4. Caracterización adicional de los electrodos.
- **Capítulo 3:** Conclusiones, que resumen los aspectos más destacables de todo el trabajo realizado y las perspectivas de trabajo futuro.
- **Capítulo 4:** Recopilación de los artículos publicados o en proceso de revisión.

1.5. Referencias del Capítulo 1

1. Steffen, W., Richardson, K., Rockström, J., Cornell, S.E., Fetzer, I., Bennett, E.M., Biggs, R., Carpenter, S.R., De Vries, W., De Wit, C.A., Folke, C., Gerten, D., Heinke, J., Mace, G.M., Persson, L.M., Ramanathan, V., Reyers, B., and Sörlin, S. (2015) Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, **347** (6223), 736–749.
2. Stockholm Resilience Centre (2022) Planetary Boundaries. Página web: <https://www.stockholmresilience.org/research/planetary-boundaries.html>. (Consultado en febrero de 2022)
3. Intergovernmental Panel on Climate Change (2013) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis.*, 1st edition, 1–104
4. Steffen, W., Grinevald, J., Crutzen, P., and McNeill, J. (2011) The anthropocene: Conceptual and historical perspectives. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng.*

- Sci.*, **369** (1938), 842–867.
5. Liu, J., Mooney, H., Hull, V., Davis, S.J., Gaskell, J., Hertel, T., Lubchenco, J., Seto, K.C., Gleick, P., Kremen, C., and Li, S. (2015) Systems integration for global sustainability. *Science*, **347** (6225). 963–978.
 6. Broecker, W.S. (2009) Climatic Change : Are We on the Brink of a Pronounced Global Warming ?. *Science*, **189** (4201), 460–463.
 7. MITECO (2021) Gases de efecto invernadero. Informe resumen. *Inventario Nacional de Emisiones*, edición **1920-2020**, 1–7.
 8. Nitopi, S., Bertheussen, E., Scott, S.B., Liu, X., Engstfeld, A.K., Horch, S., Seger, B., Stephens, I.E.L.L., Chan, K., Hahn, C., Nørskov, J.K., Jaramillo, T.F., and Chorkendorff, I. (2019) Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.*, **119** (12), 7610–7672.
 9. D'Alessandro, D.M., Smit, B., and Long, J.R. (2010) Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **49** (35), 6058–6082.
 10. Foote, E. (1856) Circumstances affecting the Heat of the Sun's Rays. *Am. J. Sci. Arts*, **22** (November), 382–383.
 11. AEMET (2021) La concentración de CO₂ alcanza niveles récord pese a la reducción de emisiones causada por la pandemia. Página web: <https://www.miteco.gob.es/es/prensa/ultimas-noticias/la-concentración-de-co2-alcanza-niveles-récord-pese-a-la-reducción-de-emisiones-causada-por-la-pandemia/tcm:30-528317#prettyPhoto>. (Consultado en febrero de 2022).
 12. Intergovernmental Panel on Climate Change (2022) *Climate Change 2022 - Impacts, Adaptation and Vulnerability - Summary for Policymakers.*, **1st edition**, 1–37.
 13. Naciones Unidas (2021) COP26: Juntos por el planeta. *Acción por el Clima, ONU*. Página web: <https://www.un.org/es/climatechange/cop26>. (Consultado en abril de 2022).
 14. Bains, P., Psarras, P., and Wilcox, J. (2017) CO₂ capture from the industry sector. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **63**, 146–172.
 15. Koytsoumpa, E.I., Bergins, C., and Kakaras, E. (2017) The CO₂ Economy: Review of CO₂ Capture and Reuse Technologies. *J. Supercrit. Fluids*, **132** (July 2017), 3–16.
 16. Bui, M., Adjiman, C.S., Bardow, A., Anthony, E.J., Boston, A., Brown, S., Fennell,

- P.S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L.A., Hallett, J.P., Herzog, H.J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G.C., Matuszewski, M., Metcalfe, I.S., Petit, C., Puxty, G., Reimer, J., Reiner, D.M., Rubin, E.S., Scott, S.A., Shah, N., Smit, B., Trusler, J.P.M., Webley, P., Wilcox, J., and Mac Dowell, N. (2018) Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy Environ. Sci.*, **11** (5), 1062–1176.
17. Thierry, L., Ferrería de laFuente, J.F., Neuwahl, F., Canova, M., Pinasseau, A., Jankov, I., Brinkmann, T., Roudier, S., and Sancho, L.D. (2016) *BAT Reference Document for Large Combustion Plants. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*, **2nd edition**, 1–940.
18. Cuéllar-Franca, R.M., and Azapagic, A. (2015) Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *J. CO₂ Util.*, **9**, 82–102.
19. Vadillo, J.M., Gómez-Coma, L., Garea, A., and Irabien, A. (2021) Hollow Fiber Membrane Contactors in CO₂ Desorption: A Review. *Energy and Fuels*, **35** (1), 111–136.
20. Olajire, A.A. (2010) CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, **35** (6), 2610–2628.
21. Leung, D.Y.C., Caramanna, G., and Maroto-Valer, M.M. (2014) An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **39**, 426–443.
22. Clausse, M., Merel, J., and Meunier, F. (2011) Numerical parametric study on CO₂ capture by indirect thermal swing adsorption. *Int. J. Greenh. Gas Control*, **5** (5), 1206–1213.
23. Takamura, Y., Narita, S., Aoki, J., and Uchida, S. (2001) Application of high-pressure swing adsorption process for improvement of CO₂ recovery system from flue gas. *Can. J. Chem. Eng.*, **79** (5), 812–816.
24. Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., and Irabien, Á. (2015) Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *RSC Adv.*, **5** (124), 102350–102361.
25. Yave, W., Car, A., Funari, S.S., Nunes, S.P., and Peinemann, K.V. (2010) CO₂-Philic polymer membrane with extremely high separation performance. *Macromolecules*, **43** (1), 326–333.
26. Merkel, T.C., Lin, H., Wei, X., and Baker, R. (2010) Power plant post-combustion

- carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *J. Memb. Sci.*, **359** (1–2), 126–139.
27. Aspelund, A., and Jordal, K. (2007) Gas conditioning-The interface between CO₂ capture and transport. *Int. J. Greenh. Gas Control*, **1** (3), 343–354.
 28. P. Noothout, F. Wiersma, O. Hurtado, P.R. and D.M. (2014) CO₂ Pipeline Infrastructure. *IEA Green- house Gas R&D Program*, **edition 2013-18**, 1–120.
 29. National Energy Technology Laboratory (2010) Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery. **1**, 1–32.
 30. Bachu, S. (2000) Sequestration of CO₂ in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Convers. Manag.*, **41** (9), 953–970.
 31. Aresta, M., Dibenedetto, A., and Angelini, A. (2014) Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. technological use of CO₂. *Chem. Rev.*, **114** (3), 1709–1742.
 32. Ioannou, I., D'Angelo, S.C., Martín, A.J., Pérez-Ramírez, J., and Guillén-Gosálbez, G. (2020) Hybridization of Fossil- and CO₂-Based Routes for Ethylene Production using Renewable Energy. *ChemSusChem*, **13** (23), 6370–6380.
 33. Pappijn, C.A.R., Ruitenbeek, M., Reyniers, M.F., and Van Geem, K.M. (2020) Challenges and Opportunities of Carbon Capture and Utilization: Electrochemical Conversion of CO₂ to Ethylene. *Front. Earth Sci.*, **8** (September), 1–12.
 34. Jhong, H.R.M., Ma, S., and Kenis, P.J. (2013) Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2** (2), 191–199.
 35. Yang, W., Dastafkan, K., Jia, C., and Zhao, C. (2018) Design of Electrocatalysts and Electrochemical Cells for Carbon Dioxide Reduction Reactions. *Adv. Mater. Technol.*, **3** (9), 1–20.
 36. Hatsukade, T., Kuhl, K.P., Cave, E.R., Abram, D.N., and Jaramillo, T.F. (2014) Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (27), 13814–13819.
 37. Ren, S., Joulié, D., Salvatore, D., Torbensen, K., Wang, M., Robert, M., and Berlinguette, C.P. (2019) Molecular electrocatalysts can mediate fast, selective CO₂ reduction in a flow cell. *Science*, **365** (6451), 367–369.
 38. Albo, J., Perfecto-Irigaray, M., Beobide, G., and Irabien, Á. (2019) Cu/Bi metal-

- organic framework-based systems for an enhanced electrochemical transformation of CO₂ to alcohols. *J. CO₂ Util.*, **33** (May), 157–165.
39. Rumayor, M., Dominguez-Ramos, A., and Irabien, Á. (2019) Environmental and economic assessment of the formic acid electrochemical manufacture using carbon dioxide: Influence of the electrode lifetime. *Sustain. Prod. Consum.*, **18**, 72–82.
 40. Vennekötter, J.B., Scheuermann, T., Sengpiel, R., and Wessling, M. (2019) The electrolyte matters: Stable systems for high rate electrochemical CO₂ reduction. *J. CO₂ Util.*, **32** (February), 202–213.
 41. Hori, Y. (2008) Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes, in *Modern aspects of electrochemistry* (eds. Vayenas, C.G., and White, R.E.), Springer, 89–189.
 42. Lin, R., Guo, J., Li, X., Patel, P., and Seifitokaldani, A. (2020) Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion. *Catalyst*, **10** (473), 1–34.
 43. Gawel, A., Jaster, T., Siegmund, D., Holzmann, J., Lohmann, H., Klemm, E., and Apfel, U.-P. (2022) Electrochemical CO₂ reduction - The macroscopic world of electrode design, reactor concepts & economic aspects. *iScience*, **25** (4), 104011.
 44. Brée, L.C., Wessling, M., and Mitsos, A. (2020) Modular modeling of electrochemical reactors: Comparison of CO₂-electrolyzers. *Comput. Chem. Eng.*, **139**, 106890.
 45. Merino-García, I., Álvarez-Guerra, E., Albo, J., and Irabien, Á. (2016) Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chem. Eng. J.*, **305**, 104–120.
 46. Larrazábal, G.O., Martín, A.J., Mitchell, S., Hauert, R., and Pérez-Ramírez, J. (2016) Enhanced Reduction of CO₂ to CO over Cu-In Electrocatalysts: Catalyst Evolution Is the Key. *ACS Catal.*, **6** (9), 6265–6274.
 47. Teeter, T.E., and Van Rysselberghe, P. (1954) Reduction of Carbon Dioxide on a Mercury Cathodes. *J. Chem. Phys.*, **22**, 759–760.
 48. Ito, K., Murata, T., and Ikeda, S. (1975) Electrochemical reduction of carbon dioxide to organic compounds. *Bull. Nagoya Inst. Technol.*, **27**, 209–214.
 49. Del Castillo, A., Álvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., Sáez, A., Montiel, V., Irabien, A., and Irabien, Á. (2015) Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. *Appl. Energy*,

- 157**, 165–173.
50. Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., García-Cruz, L., Montiel, V., and Irabien, Á. (2019) CO₂ electroreduction to formate: Continuous single-pass operation in a filter-press reactor at high current densities using Bi gas diffusion electrodes. *J. CO₂ Util.*, **34** (May), 12–19.
 51. Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A., and Irabien, Á. (2020) Continuous electrochemical reduction of CO₂ to formate: Comparative study of the influence of the electrode configuration with sn and bi-based electrocatalysts. *Molecules*, **25** (19).
 52. Qiu, J., Tang, J., Shen, J., Wu, C., Qian, M., He, Z., Chen, J., and Shuang, S. (2016) Preparation of a silver electrode with a three-dimensional surface and its performance in the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Electrochim. Acta*, **203**, 99–108.
 53. Chen, C., Zhang, B., Zhong, J., and Cheng, Z. (2017) Selective electrochemical CO₂ reduction over highly porous gold films. *J. Mater. Chem. A*, **5** (41), 21955–21964.
 54. Kuhl, K.P., Cave, E.R., Abram, D.N., and Jaramillo, T.F. (2012) New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ. Sci.*, **5** (5), 7050–7059.
 55. Xu, S., and Carter, E.A. (2019) Theoretical Insights into Heterogeneous (Photo) electrochemical CO₂ Reduction. *Chem. Rev.*, **119**, 6631–6669.
 56. Nie, X., Luo, W., Janik, M.J., and Asthagiri, A. (2014) Reaction mechanisms of CO₂ electrochemical reduction on Cu(1 1 1) determined with density functional theory. *J. Catal.*, **312**, 108–122.
 57. Gattrell, M., Gupta, N., and Co, A. (2006) A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *J. Electroanal. Chem.*, **594** (1), 1–19.
 58. Peterson, A.A., Abild-Pedersen, F., Studt, F., Rossmeisl, J., and Nørskov, J.K. (2010) How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy Environ. Sci.*, **3** (9), 1311–1315.
 59. Li, Y.C., Wang, Z., Yuan, T., Nam, D.H., Luo, M., Wicks, J., Chen, B., Li, J., Li, F., De Arquer, F.P.G., Wang, Y., Dinh, C.T., Voznyy, O., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2019) Binding Site Diversity Promotes CO₂ Electroreduction to Ethanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (21), 8584–8591.

60. Ren, D., Deng, Y., Handoko, A.D., Chen, C.S., Malkhandi, S., and Yeo, B.S. (2015) Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene and Ethanol on Copper(I) oxide catalysts. *ACS Catal.*, **5** (5), 2814–2821.
61. Tan, X., Yu, C., Ren, Y., Cui, S., Li, W., and Qiu, J. (2021) Recent advances in innovative strategies for the CO₂ electroreduction reaction. *Energy Environ. Sci.*, **14** (2), 765–780.
62. Merino-Garcia, I., Albo, J., and Irabien, Á. (2018) Tailoring gas-phase CO₂ electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles. *Nanotechnology*, **29** (1).
63. Ma, S., Sadakiyo, M., Luo, R., Heima, M., Yamauchi, M., and Kenis, P.J.A. (2016) One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer. *J. Power Sources*, **301**, 219–228.
64. Song, Y., Peng, R., Hensley, D.K., Bonnesen, P. V., Liang, L., Wu, Z., Meyer, H.M., Chi, M., Ma, C., Sumpter, B.G., and Rondinone, A.J. (2016) High-Selectivity Electrochemical Conversion of CO₂ to Ethanol using a Copper Nanoparticle/N-Doped Graphene Electrode. *ChemistrySelect*, **1** (19), 6055–6061.
65. Huang, P., Ci, S., Wang, G., Jia, J., Xu, J., and Wen, Z. (2017) High-activity Cu nanowires electrocatalysts for CO₂ reduction. *J. CO₂ Util.*, **20** (May), 27–33.
66. Anandan, S., Lee, G.J., and Wu, J.J. (2012) Sonochemical synthesis of CuO nanostructures with different morphology. *Ultrason. Sonochem.*, **19** (3), 682–686.
67. Shang, L., Lv, X., Shen, H., Shao, Z., and Zheng, G. (2019) Selective carbon dioxide electroreduction to ethylene and ethanol by core-shell copper/cuprous oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, **552**, 426–431.
68. Huo, S., Weng, Z., Wu, Z., Zhong, Y., Wu, Y., Fang, J., and Wang, H. (2017) Coupled Metal/Oxide Catalysts with Tunable Product Selectivity for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (34), 28519–28526.
69. Albo, J., Sáez, A., Solla-gullón, J., Montiel, V., and Irabien, Á. (2015) Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.*, **177**, 709–717.
70. Hoang, T.T.H., Verma, S., Ma, S., Fister, T.T., Timoshenko, J., Frenkel, A.I., Kenis, P.J.A., and Gewirth, A.A. (2018) Nanoporous Copper-Silver Alloys by Additive-Controlled Electrodeposition for the Selective Electroreduction of CO₂ to Ethylene and Ethanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (17), 5791–5797.

71. Todoroki, N., Yokota, N., Nakahata, S., Nakamura, H., and Wadayama, T. (2016) Electrochemical Reduction of CO₂ on Ni- and Pt-Epitaxially Grown Cu(111) Surfaces. *Electrocatalysis*, **7** (1), 97–103.
72. Merino-Garcia, I., Albo, J., Solla-Gullón, J., Montiel, V., and Irabien, Á. (2019) Cu oxide/ZnO-based surfaces for a selective ethylene production from gas-phase CO₂ electroconversion. *J. CO₂ Util.*, **31** (March), 135–142.
73. Peng, M., Ci, S., Shao, P., Cai, P., and Wen, Z. (2019) Cu₃P/C Nanocomposites for Efficient Electrocatalytic CO₂ Reduction and Zn–CO₂ Battery. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **19**, 3232–3236.
74. Marepally, B.C., Ampelli, C., Genovese, C., Tavella, F., Veyre, L., Quadrelli, E.A., Perathoner, S., and Centi, G. (2017) Role of small Cu nanoparticles in the behaviour of nanocarbon-based electrodes for the electrocatalytic reduction of CO₂. *J. CO₂ Util.*, **21** (August), 534–542.
75. Han, Z., Kortlever, R., Chen, H.Y., Peters, J.C., and Agapie, T. (2017) CO₂ Reduction Selective for C_{≥2} Products on Polycrystalline Copper with N-Substituted Pyridinium Additives. *ACS Cent. Sci.*, **3** (8), 853–859.
76. Hori, Y., Kikuchi, K., and Suzuki, S. (1985) Production of CO and CH₄ in Electrochemical Reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solutions. *Chem. Lett.*, **14** (11), 1695–1698.
77. Kas, R., Kortlever, R., Milbrat, A., Koper, M.T.M., Mul, G., and Baltrusaitis, J. (2014) Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: Controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (24), 12194–12201.
78. Lv, W., Zhou, J., Bei, J., Zhang, R., Wang, L., Xu, Q., and Wang, W. (2017) Electrodeposition of nano-sized bismuth on copper foil as electrocatalyst for reduction of CO₂ to formate. *Appl. Surf. Sci.*, **393**, 191–196.
79. Hori, Y., Konishi, H., Futamura, T., Murata, A., Koga, O., Sakurai, H., and Oguma, K. (2005) “Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO₂. *Electrochim. Acta*, **50** (27), 5354–5369.
80. Yano, H., Tanaka, T., Nakayama, M., and Ogura, K. (2004) Selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides. *J. Electroanal. Chem.*, **565** (2), 287–293.
81. Dutta, A., Rahaman, M., Luedi, N.C., Mohos, M., and Broekmann, P. (2016)

- Morphology Matters: Tuning the Product Distribution of CO₂ Electroreduction on Oxide-Derived Cu Foam Catalysts. *ACS Catal.*, **6** (6), 3804–3814.
82. Min, S., Yang, X., Lu, A.Y., Tseng, C.C., Hedhili, M.N., Li, L.J., and Huang, K.W. (2016) Low overpotential and high current CO₂ reduction with surface reconstructed Cu foam electrodes. *Nano Energy*, **27**, 121–129.
 83. Ahn, S., Wakeham, R.J., Rudd, J.A., Lewis, A.R., Alexander, S., Andreoli, E., Klyukin, K., Alexandrov, V., and Carla, F. (2018) Poly-Amide Modified Copper Foam Electrodes for Enhanced Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Catal.*, **8** (5), 4132–4142.
 84. Cook, R.L., MacDuff, R.C., and Sammells, A.F. (1990) High Rate Gas Phase CO₂ Reduction to Ethylene and Methane Using Gas Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (2), 607–608.
 85. Kang, P., Zhang, S., Meyer, T.J., and 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** (33), 8709–8713.
 86. Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., Sáez, A., Montiel, V., Irabien, Á., and Irabien, A. (2017) Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate. *J. CO₂ Util.*, **18**, 222–228.
 87. Deng, H., Wang, D., Wang, R., Xie, X., Yin, Y., Du, Q., and Jiao, K. (2016) Effect of electrode design and operating condition on performance of hydrogen alkaline membrane fuel cell. *Appl. Energy*, **183**, 1272–1278.
 88. Lee, W., Kim, Y.E., Youn, M.H., Jeong, S.K., and Park, K.T. (2018) Catholyte-Free Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **57** (23), 6883–6887.
 89. Nwabara, U.O., Hernandez, A.D., Henckel, D.A., Chen, X., Cofell, E.R., De-Heer, M.P., Verma, S., Gewirth, A.A., and Kenis, P.J.A. (2021) Binder-Focused Approaches to Improve the Stability of Cathodes for CO₂ Electroreduction. *ACS Appl. Energy Mater.*
 90. Koch, S., Heizmann, P.A., Kilian, S.K., Britton, B., Holdcroft, S., and Vierrath, S. (2021) The effect of ionomer content in catalyst layers in anion-exchange membrane water electrolyzers prepared with reinforced membranes (Aemion+™) †. *J. Mater. Chem. A*, 15744–15754.

91. Liu, Z., Yang, H., Kutz, R.B., Masel, R.I., Soc, J.E., Liu, Z., Yang, H., Kutz, R.B., and Masel, R.I. (2018) CO₂ Electrolysis to CO and O₂ at High Selectivity, Stability and Efficiency Using Sustainion Membranes . *J. Electrochem. Soc.*, **165** (15), J3371–J3377.
92. Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., and Irabien, Á. (2014) Continuous Electroreduction of CO₂ to Formate Using Sn Gas Diffusion Electrodes. *AIChE J.*, **60** (10).
93. Merino-Garcia, I., Albo, J., and Irabien, A. (2017) Productivity and Selectivity of Gas-Phase CO₂ Electroreduction to Methane at Copper Nanoparticle-Based Electrodes. *Energy Technol.*, **5** (6), 922–928.
94. Higgins, D., Hahn, C., Xiang, C., Jaramillo, T.F., and Weber, A.Z. (2019) Gas-Diffusion Electrodes for Carbon Dioxide Reduction: A New Paradigm. *ACS Energy Lett.*, **4** (1), 317–324.
95. Delacourt, C., Ridgway, P.L., Kerr, J.B., and Newman, J. (2008) Design of an Electrochemical Cell Making Syngas (CO+H₂) from CO₂ and H₂O Reduction at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, **155** (1), B42.
96. Varcoe, J.R., Atanassov, P., Dekel, D.R., Herring, A.M., Hickner, M.A., Kohl, P.A., Kucernak, A.R., Mustain, W.E., Nijmeijer, K., Scott, K., Xu, T., and Zhuang, L. (2014) Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ. Sci.*, **7** (10), 3135–3191.
97. Li, F., Li, Y.C.Y., Wang, Z., Li, J., Nam, D.H., Lum, Y., Luo, M., Wang, X., Ozden, A., Hung, S.F., Chen, B., Wang, Y.Y., Wicks, J., Xu, Y., Li, Y.C.Y., Gabardo, C.M., Dinh, C.T., Wang, Y.Y., Zhuang, T.T., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2020) Cooperative CO₂-to-ethanol conversion via enriched intermediates at molecule–metal catalyst interfaces. *Nat. Catal.*, **3** (1), 75–82.
98. Bertin, E., Garbarino, S., Roy, C., Kazemi, S., and Guay, D. (2017) Selective electroreduction of CO₂ to formate on Bi and oxide-derived Bi films. *J. CO₂ Util.*, **19** (February), 276–283.
99. Huang, Y., Handoko, A.D., Hirunsit, P., and Yeo, B.S. (2017) Electrochemical Reduction of CO₂ Using Copper Single-Crystal Surfaces: Effects of CO* Coverage on the Selective Formation of Ethylene. *ACS Catal.*, (100).
100. Lv, J.J., Jouny, M., Luc, W., Zhu, W., Zhu, J.J., and Jiao, F. (2018) A Highly Porous Copper Electrocatalyst for Carbon Dioxide Reduction. *Adv. Mater.*, **30** (49), 1–8.
101. Edwards, J.P., Xu, Y., Gabardo, C.M., Dinh, C.T., Li, J., Qi, Z.B., Ozden, A.,

- Sargent, E.H., and Sinton, D. (2020) Efficient electrocatalytic conversion of carbon dioxide in a low-resistance pressurized alkaline electrolyzer. *Appl. Energy*, **261** (April 2019), 1–7.
102. Gabardo, C.M., Seifitokaldani, A., Edwards, J.P., Dinh, C.T., Burdyny, T., Kibria, M.G., O'Brien, C.P., Sargent, E.H., and Sinton, D. (2018) Combined high alkalinity and pressurization enable efficient CO₂ electroreduction to CO. *Energy Environ. Sci.*, **11** (9), 2531–2539.
103. Dinh, C.T., Burdyny, T., Kibria, G., Seifitokaldani, A., Gabardo, C.M., Pelayo García De Arquer, F., Kiani, A., Edwards, J.P., De Luna, P., Bushuyev, O.S., Zou, C., Quintero-Bermudez, R., Pang, Y., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2018) CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, **360** (6390), 783–787.
104. Zhuang, T.T., Liang, Z.Q., Seifitokaldani, A., Li, Y., De Luna, P., Burdyny, T., Che, F., Meng, F., Min, Y., Quintero-Bermudez, R., Dinh, C.T., Pang, Y., Zhong, M., Zhang, B., Li, J., Chen, P.N., Zheng, X.L., Liang, H., Ge, W.N., Ye, B.J., Sinton, D., Yu, S.H., and Sargent, E.H. (2018) Steering post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols. *Nat. Catal.*, **1** (6), 421–428.
105. Lee, S., Ocon, J.D., Son, Y. II, and Lee, J. (2015) Alkaline CO₂ electrolysis toward selective and continuous HCOO[−] production over SnO₂ nanocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, **119** (9), 4884–4890.
106. Krewer, U., Weinzierl, C., Ziv, N., and Dekel, D.R. (2018) *Impact of carbonation processes in anion exchange membrane fuel cells*, Elsevier Ltd.
107. O'Brien, C.P., Miao, R.K., Liu, S., Xu, Y., Lee, G., Robb, A., Huang, J.E., Xie, K., Bertens, K., Gabardo, C.M., Edwards, J.P., Dinh, C.-T., Sargent, E.H., and Sinton, D. (2021) Single Pass CO₂ Conversion Exceeding 85% in the Electrosynthesis of Multicarbon Products via Local CO₂ Regeneration. *ACS Energy Lett.*, **6** (8), 2952–2959.
108. Tufa, R.A., Chanda, D., Ma, M., Aili, D., Demissie, T.B., Vaes, J., Li, Q., Liu, S., and Pant, D. (2020) Towards highly efficient electrochemical CO₂ reduction: Cell designs, membranes and electrocatalysts. *Appl. Energy*, **277** (July), 115557.
109. Schwartz, M., Cook, R.L., Kehoe, V.M., MacDuff, R.C., Patel, J., and Sammells, A.F. (1993) Carbon Dioxide Reduction to Alcohols using Perovskite-Type Electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (3), 614–618.

110. Kibria, M.G., Edwards, J.P., Gabardo, C.M., Dinh, C.T., Seifitokaldani, A., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2019) Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Adv. Mater.*, **31** (31), 1–24.
111. Weekes, D.M., Salvatore, D.A., Reyes, A., Huang, A., and Berlinguette, C.P. (2018) Electrolytic CO₂ Reduction in a Flow Cell. *Acc. Chem. Res.*, **51** (4), 910–918.
112. Gabardo, C.M., O'Brien, C.P., Edwards, J.P., McCallum, C., Xu, Y., Dinh, C.T., Li, J., Sargent, E.H., and Sinton, D. (2019) Continuous Carbon Dioxide Electroreduction to Concentrated Multi-carbon Products Using a Membrane Electrode Assembly. *Joule*, **3** (11), 2777–2791.
113. Merle, G., Wessling, M., and Nijmeijer, K. (2011) Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J. Memb. Sci.*, **377** (1–2), 1–35.
114. Pătru, A., Binninger, T., Pribyl, B., and Schmidt, T.J. (2019) Design Principles of Bipolar Electrochemical Co-Electrolysis Cells for Efficient Reduction of Carbon Dioxide from Gas Phase at Low Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2), F34–F43.
115. Fan, Q., Zhang, M., Jia, M., Liu, S., Qiu, J., and Sun, Z. (2018) Electrochemical CO₂ reduction to C₂⁺ species: Heterogeneous electrocatalysts, reaction pathways, and optimization strategies. *Mater. Today Energy*, **10**, 280–301.
116. Zhang, X., Song, Y., Wang, G., and Bao, X. (2017) Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes. *J. Energy Chem.*, **26** (5), 839–853.
117. Yu, Y., Mao, B., Geller, A., Chang, R., Gaskell, K., Liu, Z., and Eichhorn, B.W. (2014) CO₂ activation and carbonate intermediates: An operando AP-XPS study of CO₂ electrolysis reactions on solid oxide electrochemical cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (23), 11633–11639.
118. Ran, J., Wu, L., He, Y., Yang, Z., Wang, Y., Jiang, C., Ge, L., Bakangura, E., and Xu, T. (2017) Ion exchange membranes: New developments and applications. *J. Memb. Sci.*, **522**, 267–291.
119. Yang, H.P., Qin, S., Wang, H., and Lu, J.X. (2015) Organically doped palladium: A highly efficient catalyst for electroreduction of CO₂ to methanol. *Green Chem.*, **17** (12), 5144–5148.
120. Maiti, J., Kakati, N., Lee, S.H., Jee, S.H., Viswanathan, B., and Yoon, Y.S. (2012)

- Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? *J. Power Sources*, **216**, 48–66.
121. Hori, Y., Murata, A., and Takahashi, R. (1989) Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, **85** (8), 2309–2326.
 122. Yin, Z., Peng, H., Wei, X., Zhou, H., Gong, J., Huai, M., Xiao, L., Wang, G., Lu, J., and Zhuang, L. (2019) An alkaline polymer electrolyte CO₂ electrolyzer operated with pure water. *Energy Environ. Sci.*
 123. Dekel, D.R. (2017) Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, **375**, 170–184.
 124. Gottesfeld, S., Dekel, D.R., Page, M., Bae, C., Yan, Y., Zelenay, P., and Kim, Y.S. (2018) Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges. *J. Power Sources*, **375**, 170–184.
 125. Park, C.H., Lee, S.Y., Hwang, D.S., Shin, D.W., Cho, D.H., Lee, K.H., Kim, T.W., Kim, T.W., Lee, M., Kim, D.S., Doherty, C.M., Thornton, A.W., Hill, A.J., Guiver, M.D., and Lee, Y.M. (2016) Nanocrack-regulated self-humidifying membranes. *Nature*, **532** (7600), 480–483.
 126. Domènech, B., Romero, V., Vázquez, M.I., Avila, M., Benavente, J., Muñoz, M., and MacAnás, J. (2016) Chemical and electrochemical characterization of Nafion containing silver nanoparticles in a stripe-like distribution. *RSC Adv.*, **6** (12), 9923–9931.
 127. Wang, G., Pan, J., Ping, S., and Yang, H. (2018) Gas phase electrochemical conversion of humidified CO₂ to CO and H₂ on proton-exchange and alkaline anion-exchange membrane fuel cell reactors. *J. CO₂ Util.*, **23** (December 2017), 152–158.
 128. Kaczur, J.J., Yang, H., Liu, Z., Sajjad, S.D., and Masel, R.I. (2018) Carbon dioxide and water electrolysis using new alkaline stable anion membranes. *Front. Chem.*, **6** (July), 1–16.
 129. Lee, J., Lim, J., Roh, C.W., Whang, H.S., and Lee, H. (2019) Electrochemical CO₂ reduction using alkaline membrane electrode assembly on various metal electrodes. *J. CO₂ Util.*, **31** (April), 244–250.
 130. Dewulf, D.D., and Bard, A.J. (1988) The electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ and C₂H₄ at Cu/Nafion electrodes (Solid Polymer Electrolyte Structures). *Catal.*

Letters, **1**, 73–80.

131. Komatsu, S., Tanaka, M., Okumura, A., and Kungi, A. (1995) Preparation of cu-solid polymer electrolyte composite electrodes and application to gas-phase electrochemical reduction of CO₂. *Electrochim. Acta*, **40** (6), 745–753.
132. Aeshala, L.M., Rahman, S.U., and Verma, A. (2012) Effect of solid polymer electrolyte on electrochemical reduction of CO₂. *Sep. Purif. Technol.*, **94**, 131–137.
133. Aeshala, L.M., Uppaluri, R., and Verma, A. (2014) Electrochemical conversion of CO₂ to fuels: tuning of the reaction zone using suitable functional groups in a solid polymer electrolyte. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (33), 17588–17594.
134. Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., García-Cruz, L., Montiel, V., Irabien, A., Irabien, Á., and Irabien, A. (2018) Catalyst coated membrane electrodes for the gas phase CO₂ electroreduction to formate. *Catal. Today*, **346** (July), 58–64.
135. Endrődi, B., Bencsik, G., Darvas, F., Jones, R., Rajeshwar, K., and Janáky, C. (2017) Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **62**, 133–154.
136. Larrazábal, G.O., Martín, A.J., and Pérez-Ramírez, J. (2017) Building Blocks for High Performance in Electrocatalytic CO₂ Reduction: Materials, Optimization Strategies, and Device Engineering. *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 3933–3944.
137. Schrebler, R., Cury, P., Herrera, F., Gómez, H., and Córdova, R. (2001) Study of the electrochemical reduction of CO₂ on electrodeposited rhenium electrodes in methanol media. *J. Electroanal. Chem.*, **516** (1–2), 23–30.
138. García de Arquer, F.P., Dinh, C.T., Ozden, A., Wicks, J., Mccallum, C., Kirmani, A.R., Nam, D.H., Gabardo, C.M., Seifitokaldani, A., Wang, X., Li, Y.C., Li, F., Edwards, J., Richter, L.J., Thorpe, S.J., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2020) CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A·cm⁻². *Science*, **367** (6478), 661–666.
139. Casado-Coterillo, C., Marcos-Madrado, A., Garea, A., and Irabien, Á. (2020) An analysis of research on membrane-coated electrodes in the 2001-2019 period: Potential application to CO₂ capture and utilization. *Catalysts*, **10** (11), 1226–1252.
140. Esposito, D. V. (2018) Membrane-Coated Electrocatalysts - An Alternative Approach to Achieving Stable and Tunable Electrocatalysis. *ACS Catal.*, **8** (1), 457–465.

141. Grace, A.N., Choi, S.Y., Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Chu, D.H., Yoon, Y., Nam, S.C., and Jeong, S.K. (2014) Electrochemical reduction of carbon dioxide at low overpotential on a polyaniline/Cu₂O nanocomposite based electrode. *Appl. Energy*, **120**, 85–94.
142. Aydın, R., Do, H.Ö., and Köleli, F. (2013) Electrochemical reduction of carbondioxide on polypyrrole coated copper electro-catalyst under ambient and high pressure in methanol. *Appl. Catal. B Environ.*, **141**, 478–482.
143. Periasamy, A.P., Ravindranath, R., Senthil Kumar, S.M., Wu, W.P., Jian, T.R., and Chang, H.T. (2018) Facet- and structure-dependent catalytic activity of cuprous oxide/polypyrrole particles towards the efficient reduction of carbon dioxide to methanol. *Nanoscale*, **10** (25), 11869–11880.
144. García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Iniesta, J., Montiel, V., and Irabien, Á. (2015) Preparation and characterization of novel chitosan-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media. *J. Appl. Polym. Sci.*, **132** (29), 1–10.
145. Kalmykova, Y., Sadagopan, M., and Rosado, L. (2018) Circular economy - From review of theories and practices to development of implementation tools. *Resour. Conserv. Recycl.*, **135** (February), 190–201.
146. Ma, J., and Sahai, Y. (2013) Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydr. Polym.*, **92** (2), 955–975.
147. Mobarak, N.N., Ahmad, A., Abdullah, M.P., Ramli, N., and Rahman, M.Y.A. (2013) Conductivity enhancement via chemical modification of chitosan based green polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*, **92**, 161–167.
148. Salehi, E., Daraei, P., and Arabi Shamsabadi, A. (2016) A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carbohydr. Polym.*, **152**, 419–432.
149. Abdul Khalil, H.P.S., Saurabh, C.K., Adnan, A.S., Nurul Fazita, M.R., Syakir, M.I., Davoudpour, Y., Rafatullah, M., Abdullah, C.K., Haafiz, M.K.M., and Dungani, R. (2016) A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydr. Polym.*, **150**, 216–226.
150. Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., and Bui, V.T. (2003) Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer (Guildf)*, **44** (4), 1057–1065.
151. Rinaudo, M. (2006) Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **31** (7), 603–632.

152. Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R.M., and Chiellini, E. (2011) Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.*, **36** (8), 981–1014.
153. Wan, Y., Peppley, B., Creber, K.A.M., Bui, V.T., and Halliop, E. (2008) Quaternized-chitosan membranes for possible applications in alkaline fuel cells. *J. Power Sources*, **185** (1), 183–187.
154. Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A.A. (2006) Chitosan-poly(vinyl pyrrolidone) blends as membranes for direct methanol fuel cell applications. *J. Power Sources*, **159** (2), 846–854.
155. Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W., and Jiang, Z. (2007) Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, **173** (2 SPEC. ISS.), 842–852.
156. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberria-Benavides, M., Zuñiga, J., and Irabien, A. (2017) Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed-Matrix Composite Membranes for CO₂ Separation with Temperature. *Chem. Eng. Technol.*, **40** (5), 997–1007.
157. El-Azzami, L.A., and Grulke, E.A. (2008) Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes. *J. Memb. Sci.*, **323** (2), 225–234.
158. Borgohain, R., Pattnaik, U., Prasad, B., and Mandal, B. (2021) A review on chitosan-based membranes for sustainable CO₂ separation applications: Mechanism, issues, and the way forward. *Carbohydr. Polym.*, **267** (September 2020), 118178.
159. Geise, M., Hickner, M.A., and Logan, B.E. (2013) Ionic Resistance and Permselectivity Tradeoffs in Anion Exchange Membranes. *Appl. Mater. Interfaces*.
160. Anjali Devi, D., Smitha, B., Sridhar, S., and Aminabhavi, T.M. (2006) Novel crosslinked chitosan/poly(vinylpyrrolidone) blend membranes for dehydrating tetrahydrofuran by the pervaporation technique. *J. Memb. Sci.*, **280** (1–2), 45–53.
161. García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Iniesta, J., Montiel, V., and Irabien, Á. (2016) Chitosan: Poly (vinyl) alcohol composite alkaline membrane incorporating organic ionomers and layered silicate materials into a PEM electrochemical reactor. *J. Memb. Sci.*, **498**, 395–407.
162. Xiong, Y., Liu, Q.L., Zhang, Q.G., and Zhu, A.M. (2008) Synthesis and

- p>characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol)/chitosan composite anion exchange membranes for fuel cells.
- J. Power Sources*
- ,
- 183**
- (2), 447–453.
163. Phompan, W., and Hansupalak, N. (2011) Improvement of proton-exchange membrane fuel cell performance using platinum-loaded carbon black entrapped in crosslinked chitosan. *J. Power Sources*, **196** (1), 147–152.
164. Jiang, X., Sun, Y., Zhang, H., and Hou, L. (2018) Preparation and characterization of quaternized poly(vinyl alcohol)/chitosan/MoS-2 composite anion exchange membranes with high selectivity. *Carbohydr. Polym.*, **180** (June 2017), 96–103.
165. Shah, C., Raut, S., Kacha, H., Patel, H., and Shah, M. (2021) Carbon capture using membrane-based materials and its utilization pathways. *Chem. Pap.*, **75** (9), 4413–4429.
166. Casado-Coterillo, C. (2019) Mixed matrix membranes. *Membranes (Basel)*, **9** (11), 1–5.
167. Pandit, S., Khilari, S., Bera, K., Pradhan, D., and Das, D. (2014) Application of PVA-PDDA polymer electrolyte composite anion exchange membrane separator for improved bioelectricity production in a single chambered microbial fuel cell. *Chem. Eng. J.*, **257**, 138–147.
168. Pei, Y., Pi, Z., Zhong, H., Cheng, J., and Jin, F. (2022) Glycerol oxidation-assisted electrochemical CO₂ reduction for the dual production of formate. *J. Mater. Chem. A*, **10** (3), 1309–1319.
169. Wang, G., Chen, J., Li, K., Huang, J., Huang, Y., Liu, Y., Hu, X., Zhao, B., Yi, L., Jones, T.W., and Wen, Z. (2022) Cost-effective and durable electrocatalysts for Co-electrolysis of CO₂ conversion and glycerol upgrading. *Nano Energy*, **92** (September 2021), 106751.

2. Desarrollo

Capítulo 2. Desarrollo

2.1. Preparación y caracterización de membranas de intercambio aniónico mixtas a partir de quitosano y alcohol polivinílico¹

La primera fase del trabajo de investigación desarrollado en esta tesis consistió en la preparación y caracterización de membranas de intercambio aniónico (AEMs) resistentes en medio alcalino a partir de quitosano y alcohol polivinílico. Existe un creciente interés por este tipo de membranas en aplicaciones electroquímicas, debido a las ventajas que representa trabajar con ellas en medio alcalino [1–5]. Sin embargo, el alto coste y la toxicidad de los materiales empleados en la fabricación de las membranas aniónicas comerciales recomienda estudiar la viabilidad de incorporar materiales renovables en nuevas formulaciones de membranas de intercambio aniónico [6].

Se ha explicado en el Capítulo 1 el potencial del quitosano (CS) y el alcohol polivinílico (PVA) en la fabricación de AEMs, así como la posibilidad de funcionalizarlas mediante la inclusión de distintos materiales inorgánicos en la matriz polimérica, formando membranas de matriz mixta (MMM). El Cu es capaz de controlar el hinchamiento de la membrana por la adsorción de agua en medio acuoso [7,8], lo que es especialmente importante en membranas altamente hidrófilas basadas en biopolímeros [9]. Por otro lado, la incorporación de nanopartículas (NPs) y su interacción con las cadenas poliméricas puede generar problemas de estabilidad mecánica y de reproducibilidad a la hora de fabricar las membranas [8,10]. De ahí la necesidad de seleccionar de forma adecuada el tipo, carga y contenido de Cu del relleno para garantizar la mejora de las propiedades físico-químicas de la AEM. Las formas de incluir un metal como el Cu en la matriz polimérica son: (i) propiciar el crecimiento in situ de NPs [11,12], (ii) añadir NPs comerciales o previamente preparadas a la mezcla polimérica [13] y (iii) realizar un proceso de intercambio iónico para agregar el catión Cu^{2+} a un material de altas capacidades de intercambio iónico como titanosilicatos laminares [14] o zeolitas tridimensionales [15], e incorporar este material en la matriz polimérica.

En este capítulo, hemos seleccionado tres tipos de relleno para optimizar las propiedades de las AEMs de CS:PVA:

- NPs de Cu metálico.

¹ El contenido de este capítulo está publicado en: Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., García-Cruz, L., Iniesta, J., Simonelli, L., Sebastián, V., Encabo-Berzosa, M., Arruebo, M., e Irabien, Á. (2018) Preparation and Identification of Optimal Synthesis Conditions for a Novel Alkaline Anion-Exchange Membrane. *Polymers.*, 10 (8), 913–932.

- Dos materiales laminares nanoporosos, el estañosilicato UZAR-S3 y el titanosilicato AM-4. Estos silicatos tienen una alta capacidad de intercambio iónico, que permite sustituir los cationes Na⁺ presentes en su estructura por cationes de Cu⁺² [14].
- Diversas zeolitas, también con Cu intercambiado: zeolita Y (Y), mordenita (MOR) y zeolita beta (BEA).

Las características más relevantes que debe poseer una AEM para considerar viable su empleo en una celda electroquímica son una buena capacidad de intercambio iónico y una conductividad aniónica de al menos 1 mS/cm [16], así como un carácter hidrófilo que facilite la gestión del agua, ayudando a mantener esas propiedades en el tiempo. Por tanto, la caracterización de las AEMs de CS:PVA se realizó estudiando su carácter hidrófilo mediante el cálculo de la capacidad de retención de agua (WU) global, el contenido de agua estructural (WC), y la permeabilidad al vapor de agua (WVP); sus propiedades electroquímicas midiendo la capacidad de intercambio iónico (IEC) y la conductividad de aniónica de OH⁻; y la resistencia mecánica. Los resultados de esta caracterización se compararon con los obtenidos en el estudio de dos AEMs comerciales ya utilizadas en la CO₂R por otros autores: FAA-3 (Fumatech) [17] y Sustainion X-37 (Dioxide Materials) [18,19].

Materiales y métodos

La estructura y propiedades de los materiales empleados se detallan en la **Tabla 2.1**. Los polímeros empleados para la preparación de las membranas, CS (en copos y polvo, de masa molecular entre 310.000 y 375.000 Da y grado de desacetilización del 75 %) y PVA (en polvo, de masa molecular entre 85.000 y 120.000 Da y 99+ % hidrolizado) se adquirieron en Sigma Aldrich, España. Los disolventes usados fueron ácido acético (glacial) suministrado por PANREAC, España, y agua desionizada (tecnología Elix®). Con respecto a los materiales de relleno, la primera opción fueron NPs comerciales de Cu metálico (60-80 nm, Sigma Aldrich, España).

Silicatos laminares

El segundo tipo de relleno se preparó en el laboratorio, siguiendo un método de síntesis por cristalización hidrotermal, desarrollado previamente [20,21]. Se emplearon como reactivos silicato de sodio en solución (Na₂SiO₃, 2 % en peso de SiO₂, 8 % en peso de Na₂O, Merck, España) e hidróxido de sodio (NaOH, pellets, PANREAC), así como dióxido de titanio (IV) (TiO₂, anatasa) y cloruro de estaño (II) (SnCl₂, deshidratado),

ambos obtenidos de Sigma Aldrich España. Para el aporte de Cu mediante un proceso de intercambio iónico se usó nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich España).

La síntesis de estos materiales se realizó mezclando 10,05 g de Na_2SiO_3 y 1,42 g de NaOH, disueltos en 6,54 mL de agua desionizada, dando como resultado una solución de pH 12,1. Para la preparación del titanosilicato AM-4 [20], se añadieron a la mezcla 0,77g de TiO_2 y 0,08 g de AM-4 previamente sintetizado como semilla. Tras 1 h de agitación, el gel resultante se introdujo en un autoclave de Teflón de 35 mL de capacidad y se calentó a 230 °C durante 6 h. La cantidad típica de AM-4 sintetizado es de 2 g.

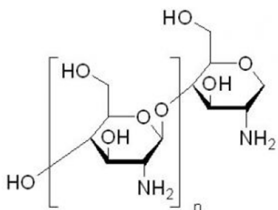
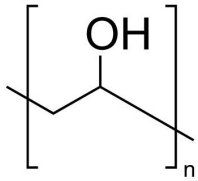
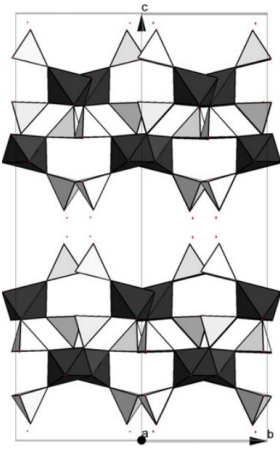
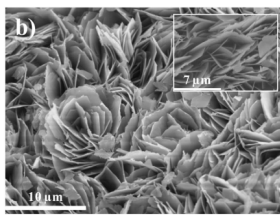
Para preparar el UZAR-S3 se empleó la misma mezcla de Na_2SiO_3 y NaOH, pero aportando 2,41 g de SnCl_2 como fuente de estaño [21]. En este caso, el gel se agitó durante 90 min, y después se llevó al autoclave para calentarlo durante 96 h a 230 °C. De esta forma, se obtienen 4 g de UZAR-S3.

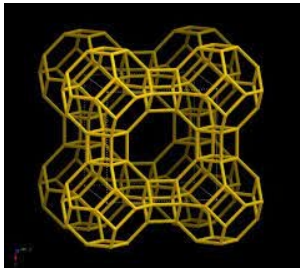
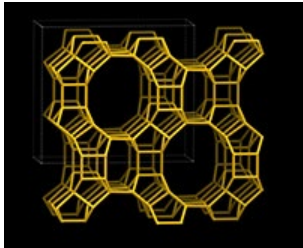
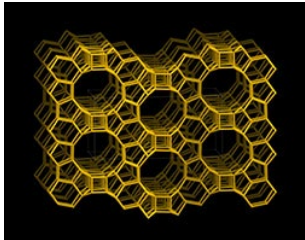
El material obtenido en ambos casos fue un sólido blanco conglomerado, que se redujo a polvo con un mortero cuidadosamente para no comprometer su estructura microporosa cristalina. Después se lavó y filtró tres veces con 50 mL de agua desionizada y se secó a 70 °C. Para el proceso de intercambio iónico se tomaron 0,5 g del material en cuestión y se dispersaron en 50 mL de una disolución de nitrato de cobre (II) en concentración 10 mM. Durante el agitado de la mezcla se controló el pH cada 10 s hasta alcanzar el valor de equilibrio. Se observó el cambio de color de ambos materiales tras el proceso de intercambio iónico, adquiriendo un tono azul claro.

Zeolitas

Otro tipo de relleno estudiado fueron zeolitas de Zeolyst Int. (Productos CBV10A (MOR), CBV100 (zeolita Y) y CP814E (BEA)), con ratios Si/Al de 5,1, 13 y 25, respectivamente, para estudiar la influencia de este cociente en la capacidad de retención de Cu^{+2} y en el comportamiento de las membranas. Inicialmente presentan cationes Na^+ o NH_4^+ , y se les incorporó el Cu a través de un proceso reportado por Abu-Zied *et al.* [15]. Los tres tipos de zeolitas, con y sin Cu, fueron suministrados por colaboradores del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón y del Departamento de Ingenierías Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

Tabla 2.1. Propiedades de los materiales componentes de las membranas.

Material	Estructura	Propiedades
CS		$\rho = 1,43 \text{ g/cm}^3$ [22] $M_w = 310.000 - 375.000 \text{ Da}$
PVA		$\rho = 1,30 \text{ g/cm}^3$ [23] $M_w = 85.000 - 120.000 \text{ Da}$
Cu NPs		$\rho = 8,94 \text{ g/cm}^3$ $M_w = 63,55 \text{ g/mol}$ Tamaño de partícula = 60 – 80 nm [24]
AM-4		$\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ Superficie específica = 9 m ² /g [25] Cociente Si/Ti = 2 [20]
UZAR-S3		$\rho = 1,67 \text{ g/cm}^3$ [26] Superficie específica = 11 m ² /g Cociente Si/Sn = 4,7 [25]

Y		$\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ Tamaño de celda unitaria = 24,65 Å Superficie específica = 900 m ² /g Cociente SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 5,1 [27]
MOR		$\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ Superficie específica = 425 m ² /g Cociente SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 13 [28]
BEA		$\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ Superficie específica = 680 m ² /g Cociente SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25 [27]

Preparación de las membranas

El proceso de preparación de las membranas ha seguido el procedimiento detallado en trabajos previos del grupo [29]. Se prepararon disoluciones acuosas de los dos polímeros: CS 1 % en peso y PVA 4 % en peso. El CS se disolvió en una solución de ácido acético del 2 % en peso a temperatura ambiente, mientras que el PVA se disolvió en agua desionizada a 85 °C con reflujo, ambos durante 24 h. Se tomó la cantidad adecuada de cada disolución para asegurar una composición equivalente en masas de los polímeros, típicamente 32 g de CS 1 % en peso y 8 g de PVA 4 % en peso. La mezcla se agitó durante 24 h y se introdujo en un baño de ultrasonidos (50/60 kHz, Selecta, España) durante 20 min para favorecer su desgasificación. Después se formó la membrana, vertiendo la solución polimérica sobre una placa de vidrio de dimensiones aproximadas a un folio A-4, usando una cuchilla *doctor blade* (Elcometer) con abertura de 150 mm para obtener un espesor uniforme. Este procedimiento se llevó a cabo en una campana de extracción, donde se dejó evaporar la solución durante 2 días. La membrana sólida resultante se activó sumergiéndola en una disolución de NaOH 1 M durante 1 h, y posteriormente se lavó con abundante agua desionizada para

eliminar el exceso de NaOH. El resultado fue una membrana polimérica, que se denotó como CS:PVA, con los grupos funcionales en forma OH⁻ y NH₂.

Para las MMM, el método de fabricación fue similar. Se tomaron cantidades de cada relleno, de tal forma que supusieran una carga entre el 1 y el 15 % en peso del total de la masa sólida de la membrana. Esta cantidad de relleno se dispersó en 2 mL de agua y se añadió a la mezcla de CS:PVA, dejando agitar la nueva mezcla durante 24 h más. El resto del proceso siguió los mismos pasos que en la preparación de la membrana polimérica: desgasificación, moldeo, evaporación del disolvente y activación en NaOH. La **Tabla 2.2** enumera todas las membranas preparadas en este apartado, detallando el tipo y la cantidad de relleno incluida en la matriz polimérica.

Tabla 2.2. Lista de las membranas preparadas para esta tesis.

Notación de la membrana	Tipo de relleno	Carga de relleno (% wt.)
CS:PVA	-	-
1Cu/CS:PVA	Cu NPs	1
5Cu/CS:PVA	Cu NPs	5
10Cu/CS:PVA	Cu NPs	10
5CuAM-4/CS:PVA	CuAM-4	5
10CuAM-4/CS:PVA	CuAM-4	10
15CuAM-4/CS:PVA	CuAM-4	15
5CuUZAR-S3/CS:PVA	CuUZAR-S3	5
10Cu UZAR-S3/CS:PVA	CuUZAR-S3	10
15Cu UZAR-S3/CS:PVA	CuUZAR-S3	15
5CuY/CS:PVA	CuY	5
10CuY/CS:PVA	CuY	10
5CuMOR/CS:PVA	CuMOR	5
10CuMOR/CS:PVA	CuMOR	10
5CuBEA/CS:PVA	CuBEA	5
10CuBEA/CS:PVA	CuBEA	10

Caracterización de los materiales de relleno

El contenido de Cu de los distintos tipos de relleno se determinó vía absorción atómica, empleando un espectrofotómetro (3110 Perkin Elmer, Madrid, España).

La morfología de estos materiales se estudió mediante análisis de difracción de rayos-X (XRD). Se utilizó un difractómetro Philips X'Pert PRO MPD (CITIMAC-Universidad de Cantabria, Santander, España) operando a 45 kV y 40 mA, equipado con un monocromador de germanio Johansson que proporciona radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), y un detector PIXcel de ángulo sólido, a intervalos de $0,05^\circ$.

Una vez incorporado el material de relleno en la matriz polimérica, se utilizó un viscosímetro Fungilab (Barcelona, España) para medir la viscosidad de las disoluciones antes de la formación de las membrabas, a 25°C . También se anotaron los cambios en

el color de la disolución polimérica, asociados a los cambios en el estado de oxidación del Cu en la matriz polimérica.

Para comprender estos fenómenos, se realizó una caracterización de los materiales de relleno dentro de la matriz polimérica, estudiando su dispersión, estructura y composición. Se tomaron imágenes con un microscopio de transmisión de electrones (TEM) TECNAI T20 (Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, España), operando a 200 kV.

Además, los materiales y membranas fueron medidos por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). Este análisis se llevó a cabo con un espectrómetro K-Alpha Thermo Scientific que emplea radiación AlK α (1486,6 eV), incorpora un doble cristal monocromador y genera un haz de rayos-X de 400 mm de diámetro a 3 mA y 12 kV. Este equipo pertenece al Instituto de Electroquímica de la Universidad de Alicante, España.

Por último, para tratar de evaluar la estabilidad del estado de oxidación del Cu en la MMM en función del tipo y la carga de relleno empleado, se llevaron muestras de las membranas a la línea CLÆSS del sincrotrón ALBA en Barcelona, España. Allí se realizó un estudio de espectroscopía XANES (del inglés *X-ray absorption near edge structure*). La línea CLÆSS, además de la tecnología de absorción de rayos X, incluye los espectros de emisión. El espectro XANES se obtuvo en el Cu K-edge (8.905,3 eV).

Caracterización físico-química de las membranas

El espesor (L) se midió con un micrómetro digital (IP-65, Mitutoyo Corp., Japón), con una precisión de 0,001 mm. Se tomaron tres medidas en distintos puntos de cada membrana.

Para estudiar el carácter hidrófilo de las AEMs preparadas, se llevaron a cabo diversas técnicas de caracterización. La capacidad de retención de agua (WU) se determinó tras sumergir tres muestras de cada membrana en agua durante 24 h para obtener el peso húmedo ($m_{\text{húmedo}}$), y después de secar las muestras a temperatura ambiente se anotó el peso seco (m_{seco}). Con estos valores, se empleó la **Ecuación 2.1** para obtener el WU . Para las membranas que contienen PVA, se utilizó la **Ecuación 2.2** [23] que tiene en cuenta el efecto de este polímero.

$$WU (\%) = \frac{m_{\text{húmedo}} - m_{\text{seco}}}{m_{\text{seco}}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

$$WU (\%) = \frac{\frac{m_{\text{húmedo}} - m_{\text{seco}}}{1.0} + \frac{m_{\text{seco}}}{1.3}}{\frac{m_{\text{húmedo}} - m_{\text{seco}}}{1.0} + \frac{m_{\text{seco}}}{1.3}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

La permeabilidad al vapor de agua (*WVP*) se midió siguiendo una modificación del método ASTM E96-05 [30,31]. Para ello, se tomó un pedazo de membrana y se selló entre dos copas de vidrio, una de ellas llena con 6 mL de agua, lo que simulaba un ambiente de humedad relativa (RH) del 100 %. Este sistema se colocó en un desecador durante 10 h. Cada 2 h se pesó el conjunto copa-AEM-copa para construir un gráfico de la masa frente a tiempo. La pendiente de esta línea se dividió entre el área de la muestra, dando la tasa de transmisión de vapor de agua (*WVTR*) en g/m²h. Por último, se empleó la **Ecuación 2.3** para calcular el *WVP*:

$$WVP (\text{g mm/kPa h m}^2) = \frac{WVTR \cdot L}{\Delta p} \quad (2.3)$$

donde *L* es el espesor de la membrana (mm) y Δp es la diferencia entre la presión de vapor de agua a ambos lados de la membrana, establecida en 2,337 kPa para las condiciones de RH establecidas.

El contenido de agua estructural (*WC*) se determinó a través de un análisis termogravimétrico (DTA-TGA), de forma similar a trabajos anteriores [29]. Para ello, se utilizó una termobalanza (DTG-60H, Shimadzu, Kyoto, Japón) en aire y en N₂ (50 mL/min). Se tomaron pequeñas muestras de cada AEM (entre 1 y 5 mg) y se midió la pérdida de peso a medida que se aumentaba la temperatura hasta los 650 °C, con una tasa de 10 °C/min. Se estableció un rango de temperaturas de interés entre *T*₁ (típicamente entre 118-119 °C) correspondiente a la primera caída significativa de masa, relacionada con la pérdida del agua ligada a la matriz polimérica, y el límite superior *T*₂. Este segundo valor de temperatura se fijó en el mínimo de la curva del diferencial térmico (DTA) entre *T*₁ y la temperatura de descomposición del polímero [32]. Se tomaron los valores de la masa de la muestra a estas temperaturas, *m*₁ y *m*₂ respectivamente, y se calculó el *WC* mediante la **Ecuación 2.4**:

$$WC (\%) = \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \cdot 100 \quad (2.4)$$

La capacidad de intercambio iónico (*IEC*) se determinó mediante una valoración ácido-base, siguiendo un método propio actualizado a partir de experiencias anteriores [29]. Después del tratamiento de activación en NaOH, la membrana presentaba su forma OH⁻. De igual forma que para el *WU*, se tomaron tres muestras de cada AEM de similar composición por motivos de reproducibilidad. Estas muestras se sumergieron en 20 mL

de HCl 0,01 M. Tras 24 h, se tomaron 10 mL de la disolución de HCl y se valoraron con una disolución estandarizada de NaOH 0,01M, empleando fenolftaleína como indicador. Los moles equivalentes de OH⁻ intercambiados se calcularon de usando la **Ecuación 2.5**:

$$IEC\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right) = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{NaOH i}}) \cdot C_{\text{NaOH}}}{m_{\text{seco}}} \quad (2.5)$$

donde V_{NaOH} y $V_{\text{NaOH i}}$ son el volumen (mL) consumido de la solución de NaOH en la valoración de la disolución fresca de HCl y de la disolución tras el intercambio iónico, respectivamente. C_{NaOH} es la concentración de la disolución estandarizada de NaOH y m_{seco} es la masa de la muestra en seco.

La conductividad aniónica de OH⁻ (σ) se midió por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) [16], usando un potenciostato-galvanostato multicanal VMP3 (Biologic, Seyssinet-Pariset, Francia), en el Instituto de Electroquímica de la Universidad de Alicante. La membrana se recortó en pedazos de 1,13 cm². Los experimentos de impedancia se llevaron a cabo a potencial de circuito abierto en el rango de frecuencias 3 MHz–100 Hz y a una temperatura de 25°C. Para el cálculo de la conductividad se utilizó la **Ecuación 2.6**:

$$\sigma(\text{mS/cm}) = \frac{L}{RA} \quad (2.6)$$

donde L es el espesor de la membrana (cm), R la resistencia (Ω) obtenida de la EIS y A el área de la muestra de membrana (cm²).

Finalmente, se estudió la resistencia mecánica de las membranas, midiendo la tensión de rotura (TS) y el alargamiento a rotura (e), con una máquina universal para ensayos de tracción Instron 8874 (Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, Zaragoza, España).

Análisis de variancia: efecto de los parámetros de preparación en las propiedades de las membranas

Dado el gran número de membranas preparadas y las múltiples propiedades físico-químicas medidas, se realizó un análisis estadístico para establecer la existencia de correlaciones entre las variables de preparación de las AEMs y sus propiedades. Se consideraron tres factores experimentales de la preparación: el tipo de relleno, la carga incluida y su contenido de Cu. Estos factores fueron establecidos por Kikhavani *et al.* como relevantes en el comportamiento de las membranas, en especial la relación

relleno/polímero, debido a la influencia en la accesibilidad hacia el propio material de relleno en las propiedades de la membrana [33].

Por otro lado, las propiedades escogidas para el análisis fueron: espesor, WU , WVP , IEC , σ , TS y e . Se desarrolló un análisis de varianza (ANOVA) de tres factores a todos los datos replicados en la medición de cada propiedad, para estudiar también el efecto de la interacción entre los factores. Los efectos del tipo y carga del relleno, así como del contenido de Cu en las propiedades de las AEMs, se determinaron comparando el valor del estadístico F con su valor crítico, con un nivel de confianza del 95 % ($\alpha = 0,05$). La **Tabla 2.3** recoge los factores y las propiedades seleccionados para el ANOVA.

Tabla 2.3. Recopilación de los distintos factores experimentales incluyendo las interacciones entre ellos y las propiedades de las AEMs seleccionados para el ANOVA.

Efecto de los factores experimentales	Propiedades físico-químicas
A: tipo de relleno	Espesor (mm)
B: carga de relleno	WU (wt.%)
C: contenido de Cu	WVP (g·mm/m ² ·h·kPa)
Efecto de las interacciones entre los factores	IEC (mmol/g)
A x B	σ (mS/cm)
A x C	TS (N/mm ²)
B x C	e (%)
A x B x C	-

Resultados

Caracterización físico-química de las membranas y de los materiales de relleno

En primer lugar, se encontraron dificultades a la hora de preparar las MMM con las NPs de Cu. Como se puede apreciar en la **Tabla 2.4**, la disolución polimérica de CS:PVA tiene una viscosidad de 223 mPa·s. Sin embargo, al incluir las NPs de Cu la viscosidad experimentó una caída del 97 %, alcanzando valores entre 4,5 mPa·s y 19,8 mPa·s dependiendo de la cantidad añadida. Esta reducción de la viscosidad dificulta el proceso de fabricación sobre la placa de vidrio de estas MMM, que se prepararon en placas de Petri de poliestireno (12 x 12 cm).

Tabla 2.4. Variaciones en la viscosidad y en el color de las disoluciones poliméricas, así como de la membrana sólida, y contenido de Cu de las membranas.

Membrana	Viscosidad (mPa·s)	Color disolución	Color membrana	Contenido Cu (% peso)
CS:PVA	223	Amarillento	Transparente	0
1Cu/CS:PVA	19,8	Gris/verde	Azul claro	1
5Cu/CS:PVA	7,80	Gris/verde	Azul oscuro	5
10Cu/CS:PVA	4,50	Gris/verde	Verde	10
5CuUZAR-S3/CS:PVA	120	Azul claro	Azul	1,47
10CuUZAR-S3/CS:PVA	114	Azul claro	Azul	2,93
15CuUZAR-S3/CS:PVA	112	Azul claro	Azul	4,40
5CuAM-4/CS:PVA	126	Azul claro	Azul	0,84
10CuAM-4/CS:PVA	123	Azul claro	Azul	1,68
15CuAM-4/CS:PVA	121	Azul claro	Azul	2,51
5CuY/CS:PVA	117	Blanco	Transparente	0,15
10CuY/CS:PVA	110	Blanco	Transparente	0,30
5CuMOR/CS:PVA	116	Blanco	Transparente	0,22
10CuMOR/CS:PVA	111	Blanco	Transparente	0,45
5CuBEA/CS:PVA	120	Blanco	Transparente	0,47
10CuBEA/CS:PVA	114	Blanco	Transparente	0,94

Con respecto al color, inicialmente la disolución cambió del amarillento típico de la mezcla de CS:PVA a un tono marrón oscuro, semejante al del Cu metálico de las NPs. Sin embargo, al cabo de 24 h de agitación, la disolución se tornó verde/gris, indicando un cambio en el estado de oxidación del Cu. La membrana también experimentó un cambio final en el color después del tratamiento de activación en NaOH, volviéndose azul oscuro la MMM con carga de 5 % en peso y verde la MMM con un 10 % en peso de NPs. Estos cambios en el color de las MMMs con NPs de Cu se muestran en la **Figura 2.1**. El tono verde se atribuye a la formación de hidróxidos de Cu tras la activación en medio alcalino, mientras que el color azul es típico del Cu (II), el

cual puede aparecer por la oxidación del Cu metálico por efecto del aire, el agua y el propio CS, como reportaron de Godoi *et al.*, mediante las siguientes reacciones [8]:

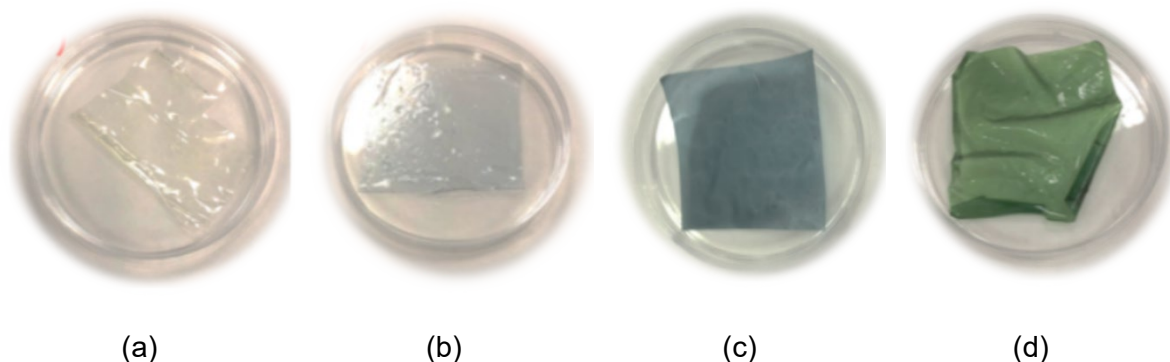
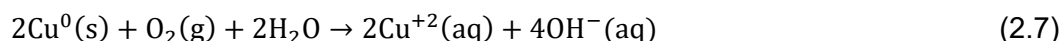


Figura 2.1. Variación en el color de las membranas de Cu/CS:PVA al aumentar la carga de NPs de Cu: (a) 0 % en peso de NPs de Cu, (b) 1 % en peso, (c) 5 % en peso y (d) 10 % en peso.

Por otro lado, las MMMs preparadas con el Cu intercambiado en los silicatos laminares y en las zeolitas no experimentaron una reducción tan drástica de la viscosidad de la disolución, que independientemente del tipo y carga del relleno se mantuvo entre 110 y 126 mPa·s. Además, el color de los rellenos, azul claro típico del Cu(II), se mantuvo en todas las fases de la preparación de la membrana: disolución, membrana seca y membrana tras la activación con NaOH 1 M. Esto parece indicar que el Cu agregado mediante intercambio iónico en este tipo de materiales resulta más estable que cuando el Cu se introduce como NPs metálicas, manteniendo el mismo estado de oxidación.

La difracción de rayos X (**Figura 2.2**) proporcionó información sobre la interacción entre los silicatos laminares y la mezcla polimérica CS:PVA. Las bandas correspondientes al CS y al PVA, a 10° y 20° , respectivamente, se aprecian claramente en la membrana polimérica CS:PVA, pero se difuminan al incrementar la carga del relleno. Esto podría indicar que la dispersión e interacción de los rellenos en la matriz polimérica provoca una reducción de los enlaces de entrecruzamiento entre los polímeros [34], lo que explicaría la disminución de la viscosidad de la solución.

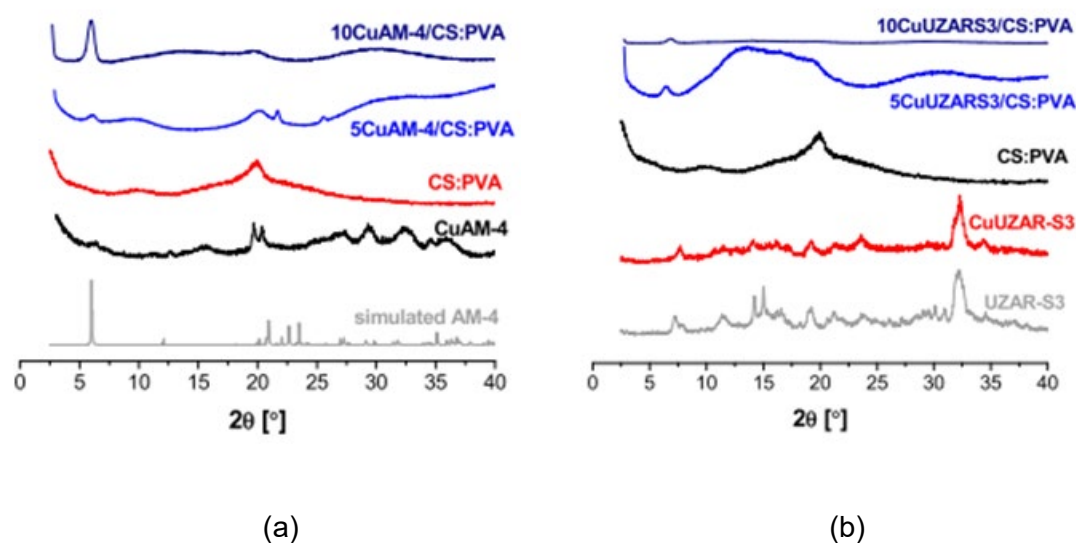


Figura 2.2. XRD difractogramas de las MMM con: (a) el titanosilicato CuAM-4 y (b) el estañosilicato CuUZAR-S3.

Siguiendo con el estudio de la dispersión de los rellenos inorgánicos, las imágenes TEM mostradas en la **Figura 2.3a** demuestran la distribución homogénea de las NPs de Cu en la matriz polimérica. Por otro lado, la **Figura 2.3b** representa los anillos en la difracción electrónica sobre las NPs, revelando patrones policristalinos (0 2 0) y (1 3 0), correspondientes a CuO y Cu(OH)₂ respectivamente [35]. Se atribuye a la presencia de estas especies de Cu(II) la causa del color azul de la membrana 5Cu/CS:PVA, mientras que al aumentar la carga de NPs hasta el 10 %, en peso, la mayor presencia de hidróxidos de Cu y una posible carbonatación por el contacto con el CO₂ del aire podría generar compuestos como la malaquita (Cu₂CO₃(OH)₂), de un característico color verde [36,37]. De forma similar se apreciaron este tipo de interacciones entre otros compuestos metálicos y polímeros: Ag NPs en membranas de Nafion [38], la estabilización de CuO con polivinilpirrolidona (PVP) [39], y óxidos de Cu con CS [7].

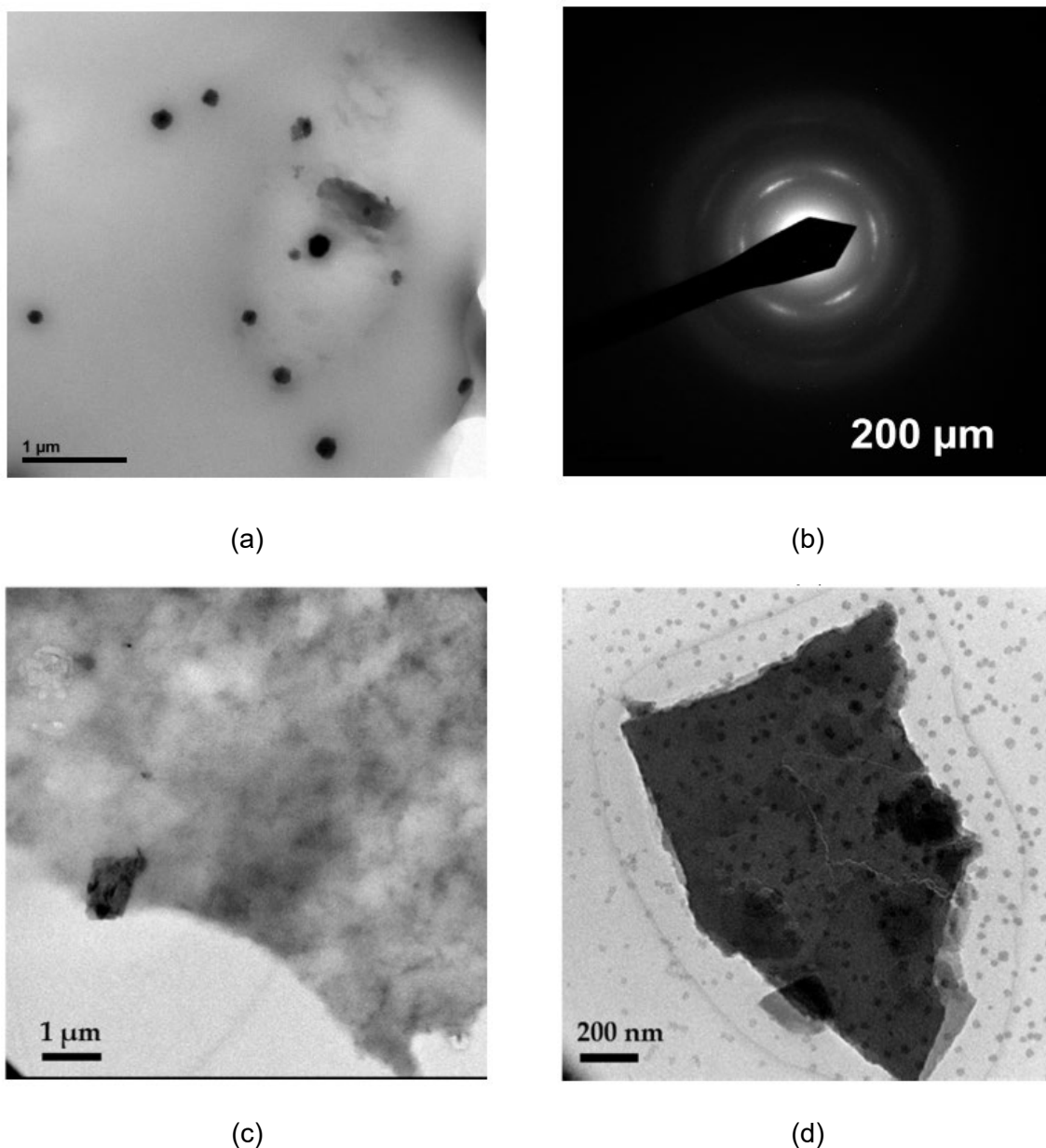


Figura 2.3. Imágenes TEM de: (a) MMM 5Cu/CS:PVA, (b) difracción electrónica sobre una NP de Cu, (c) MMM 5CuAM-4/CS:PVA y (d) detalle de la MMM 5CuUZAR-S3/CS:PVA.

Las imágenes de las **Figura 2.3c** y **2.3d** se corresponden a sendas MMMs preparadas con los silicatos laminares intercambiados con Cu como relleno. La **Figura 2.3c** muestra la gran dispersión del CuAM-4 en la matriz polimérica, mientras que la imagen en la **Figura 2.3d** presenta en detalle la estructura laminar del estañosilicato UZAR-S3, junto con el Cu que lo rodea. Estas imágenes demuestran el interés de añadir el Cu intercambiado en un material de estas características, lo que facilita el proceso de

fabricación de la membrana y la dispersión homogénea del ion metálico por la matriz polimérica.

El análisis XPS se ha empleado en la bibliografía para determinar los cambios en el estado de oxidación del Cu tras sus interacciones con el CS [40]. La **Figura 2.4** representa el espectro obtenido para la membrana polimérica CS:PVA y dos MMM con NPs de Cu a distinta carga (1 y 5 % en peso). De nuevo se aprecia la presencia de especies Cu(II) en diferentes formas: Cu⁺², Cu(OH)⁺, Cu(OH)₂, Cu(OH)⁺³, and Cu(OH)₄⁻², que pueden aparecer en función del pH creciente [35].

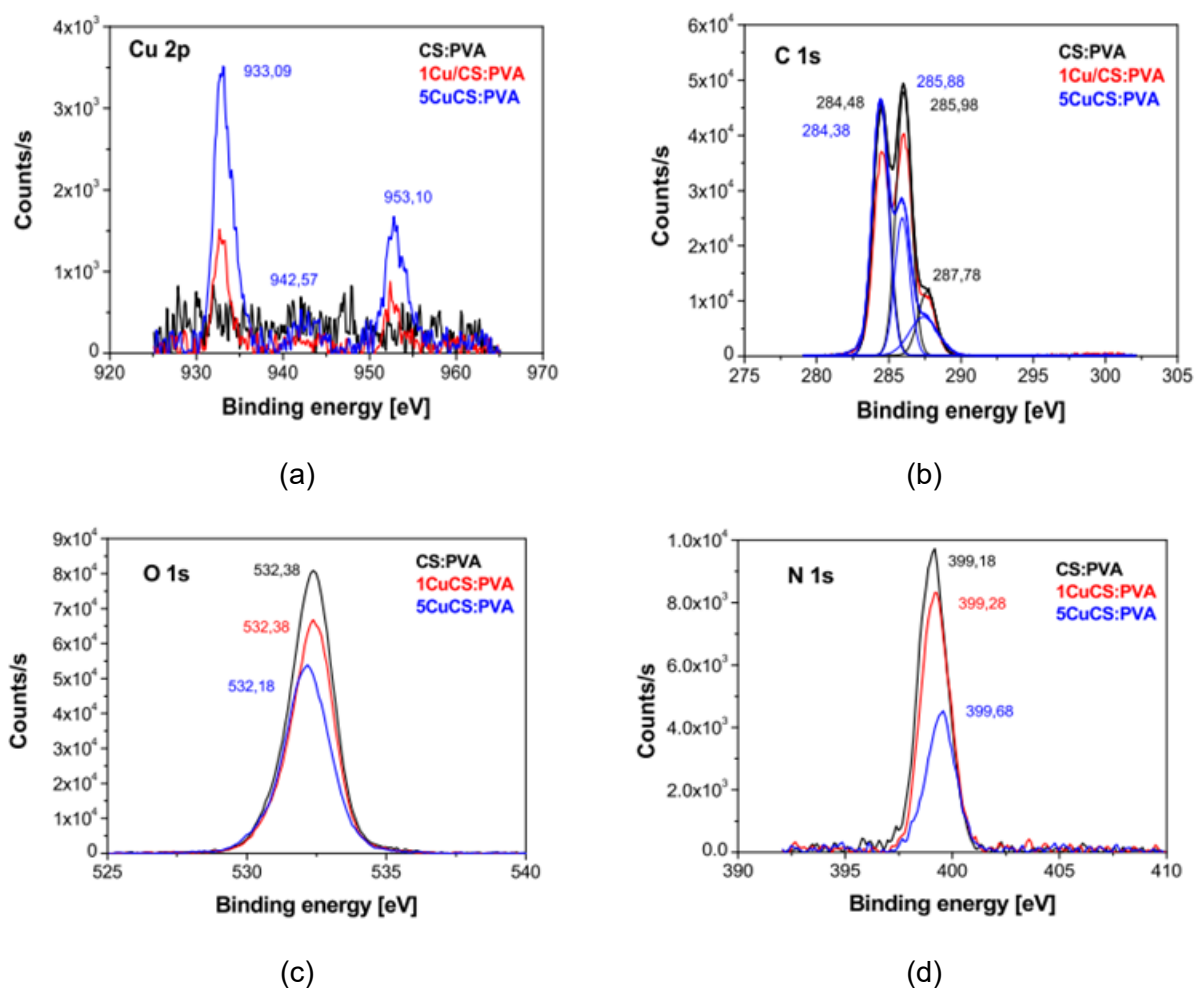


Figura 2.4. Espectro XPS de las membranas Cu/CS:PVA: (a) Cu 2p, (b) C 1s, (c) O 1s y (d) N 1s.

Para una mejor comprensión del estado de oxidación del Cu en las membranas de CS:PVA, se realizaron una serie de medidas XANES [41] comparando con patrones puros: una lámina de cobre metálico (Cu(0)) y óxidos inorgánicos Cu₂O (Cu(I)) y CuO (Cu(II)). Para estas especies, la posición en el espectro de absorción se estableció en 8979,0, 8980,6, and 8983,6 eV respectivamente [42]. La **Figura 2.5a** representa el

espectro obtenido para las MMMs con NPs de Cu. Se puede observar que el aumento en la carga de Cu implica una variación del Cu(I) (1Cu/CS:PVA) al Cu(II) (10Cu/CS:PVA). Además, las membranas con mayor contenido de Cu (5 % y 10 % en peso) presentan dos picos, revelando la coexistencia de especies Cu^+ y Cu^{+2} . Asimismo, la espectroscopía XANES confirmó la presencia de especies CuOH^+ and $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ por las ondulaciones en el rango 8982-8990 eV, como ya se observó en el análisis XPS y en las imágenes TEM.

Por otro lado, el Cu intercambiado en los silicatos laminares, CuAM-4 y CuUZAR-S3 (**Figura 2.5b**), mantiene el mismo estado de oxidación Cu(I) independientemente de la carga [43,44]. Esta caracterización demuestra la estabilidad del Cu intercambiado en la estructura porosa de los silicatos laminares en comparación con las NPs de Cu metálicas.

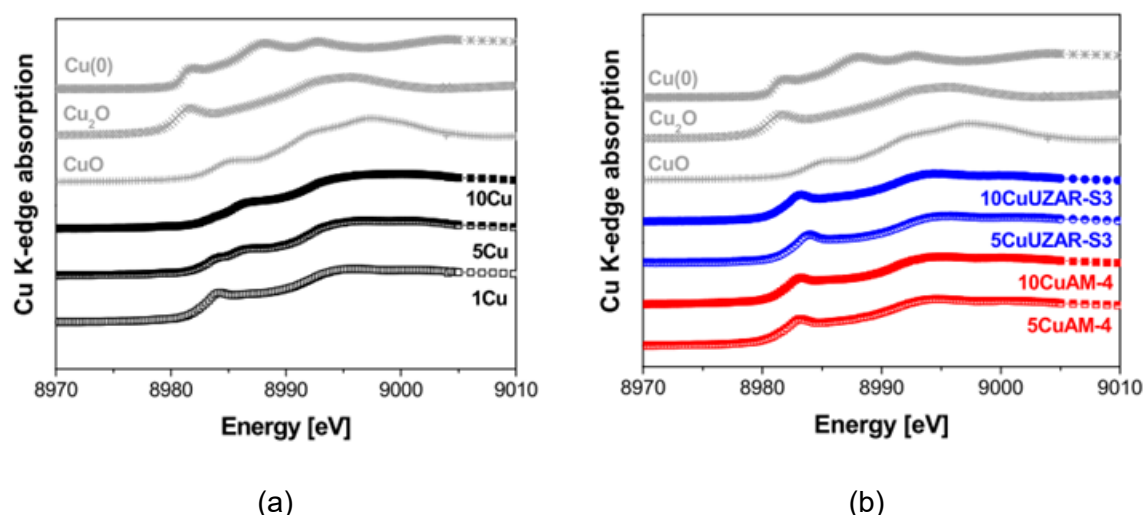


Figura 2.5. Espectro normalizado Cu K-edge XANES para las MMMs de CS:PVA rellenas con (a) Cu NPs y (b) Cu-intercambiado en los silicatos laminares AM-4 y UZAR-S3. Los espectros de referencia de las especies Cu (0), Cu_2O , y CuO) también se muestran.

Caracterización de la hidrofiliidad, IEC y σ de las membranas

Con respecto a la caracterización del comportamiento hidrófilo y de las principales propiedades fisicoquímicas de las AEMs preparadas, la **Tabla 2.5** resume los resultados obtenidos en comparación con dos AEMs comerciales comúnmente empleadas en celdas de combustible y electrolizadores de CO_2 : La FAA-3 de Fumatech® y la Sustainion X-37 de Dioxide Materials [5,17,19,45].

Tabla 2.5. *WU*, *IEC* y σ de OH⁻ de las membranas estudiadas en este trabajo.

Membrana	<i>WU</i> (% en peso)	<i>IEC</i> (mmol/g)	σ (mS/cm)
FAA-3	23,2 ± 2,9	0,36 ± 0,02	2,92
Sustainion	48,3 ± 1,4	0,49 ± 0,02	65
CS:PVA	60,1 ± 2,9	0,27 ± 0,03	0,26 ± 0,06
5Cu/CS:PVA	47,2 ± 2,8	0,37 ± 0,12	-
10Cu/CS:PVA	51,4 ± 4,3	0,28 ± 0,04	0,218
5CuUZAR-S3/CS:PVA	56,5 ± 3,3	0,27 ± 0,01	0,28 ± 0,00
10CuUZAR-S3/CS:PVA	59,5 ± 1,3	0,45 ± 0,05	0,71 ± 0,10
15CuUZAR-S3/CS:PVA	75,4 ± 2,2	0,45 ± 0,01	0,20 ± 0,05
5CuAM-4/CS:PVA	60,8 ± 1,7	0,22 ± 0,02	0,25 ± 0,14
10CuAM-4/CS:PVA	64,7 ± 1,2	0,46 ± 0,07	0,90 ± 0,36
15CuAM-4/CS:PVA	71,2 ± 2,3	0,44 ± 0,01	0,46 ± 0,13
5CuY/CS:PVA	56,8 ± 0,7	0,30 ± 0,03	0,32 ± 0,02
10CuY/CS:PVA	56,3 ± 0,9	0,29 ± 0,02	0,34 ± 0,08
5CuMOR/CS:PVA	49,8 ± 5,6	0,37 ± 0,02	0,18 ± 0,01
10CuMOR/CS:PVA	48,0 ± 4,4	0,34 ± 0,05	0,51 ± 0,16
5CuBEA/CS:PVA	59,8 ± 0,8	0,24 ± 0,02	-
10CuBEA/CS:PVA	58,3 ± 5,6	0,21 ± 0,02	0,33 ± 0,07

La membrana CS:PVA presenta un *WU* del 60,1 % en peso, lo que indica que posee una mayor hidrofiliidad que las membranas comerciales, especialmente la FAA-3. La inclusión de las NPs de Cu y de las zeolitas intercambiadas con Cu reduce el valor de *WU*. Las NPs metálicas tienden a controlar el carácter hidrófilo de las membranas, como ya reportaron Doménech *et al.* [46]. Por el contrario, se corroboró la gran hidrofiliidad del titanosilicato intercambiado CuAM-4 [47], puesto que las MMMs preparadas con este material de relleno presentan valores de *WU* superiores a los de la membrana exclusivamente polimérica. Este aumento es mayor cuanto mayor la carga del relleno. De forma similar, el estañosilicato CuUZAR-S3 también aumentaba el *WU*

de la membrana al añadir una carga del 15 % en peso, siendo la MMM 15CuUZAR-S3/CS:PVA la más hidrófila de todas, pero también la que presentaba mayores problemas mecánicos por el hinchamiento causado por la excesiva adsorción de agua.

Con respecto al *IEC*, prácticamente todos los rellenos añadidos a la matriz polimérica aumentaron esta propiedad, con la excepción de la zeolita BEA. En el caso de las NPs, la carga óptima fue del 5 % en peso, debido a las variaciones en el estado de oxidación del Cu referidas anteriormente. Las MMMs preparadas con los silicatos laminares como relleno obtuvieron los mejores resultados, gracias a la gran capacidad de intercambio iónico de estos materiales. De hecho, las membranas con una carga del 10 % en peso alcanzaron valores cercanos a la AEM Sustainion y superiores a la FAA-3: 0,45 mmol/g para la 10CuUZAR-S3/CS:PVA y 0,46 mmol/g obtenidos con la MMM 10CUAM-4/CS:PVA. Por otro lado, no se identificó una carga óptima de las zeolitas intercambiadas con Cu, puesto que el *IEC* obtenido fue muy similar con ambas cargas, y sólo parece variar en función del tipo de zeolita empleada.

Asimismo, la conductividad de OH^- sigue una tendencia similar al *IEC*. La conductividad está íntimamente relacionada con el *WU* carácter hidrófilo, si bien el agua en la membrana facilita la movilidad de iones, una cantidad excesiva puede disolver los grupos funcionales y empeorar la conductividad de la membrana [4]. Robeson *et al.* describieron un compromiso entre la *WU* y la conductividad en CEMs, estableciendo un límite superior [48]. En el caso de esta tesis, se puede apreciar cómo las membranas más hidrófilas, las que contienen CuAM-4 y CuUZAR-S3 como rellenos, alcanzan los valores más altos de conductividad e *IEC*, si bien lejos del valor de la AEM comercial FAA-3. Cabe destacar que la conductividad de la AEM Sustainion no se ha medido en las mismas condiciones que las demás en este trabajo, sino que se ha tomado su valor de la bibliografía [5]. Es por tanto posible que las membranas preparadas en esta tesis hayan experimentado una transformación parcial de los OH^- en carbonatos y bicarbonatos debido a la exposición al aire, lo que disminuye la medida de la conductividad aniónica [49,50].

Otro aspecto que influye en el comportamiento de las AEMs es la correlación entre el *WU* y la *WVP* [51]. La **Tabla 2.6** muestra los resultados de las medidas de permeación de las membranas preparadas en este estudio, junto con su espesor. Todos los materiales de relleno a excepción de las NPs de Cu actuaron como barrera, reduciendo la permeabilidad de las MMMs con respecto a la membrana polimérica. También es relevante que la reducción en la *WVP* va acompañada de valores de *WU* mayor, por lo que esta disminución de la permeabilidad puede deberse en parte a la

retención del agua en los espacios intersticiales entre la fase polimérica y la fase dispersa en las membranas más hidrófilas [52]. Los valores de *WVP* obtenidos en este estudio son del mismo orden de magnitud que los reportados para mezclas equimolares de CS-alginato [53].

Tabla 2.6. *WVP* y espesor de las membranas CS:PVA.

Membrana	<i>WVP</i> (g·mm/m ² ·h·kPa)	Espesor, <i>L</i> (μm)
CS:PVA	0,577 ± 0,043	38 ± 4
5Cu/CS:PVA	2,187 ± 0,073	183 ± 27
10Cu/CS:PVA	1,354 ± 0,117	130 ± 32
5CuUZAR-S3/CS:PVA	1,632 ± 0,590	74 ± 7
10CuUZAR-S3/CS:PVA	0,427 ± 0,100	83 ± 12
15CuUZAR-S3/CS:PVA	0,375 ± 0,062	57 ± 5
5CuAM-4/CS:PVA	0,466 ± 0,049	71 ± 9
10CuAM-4/CS:PVA	0,348 ± 0,420	91 ± 11
15CuAM-4/CS:PVA	0,330 ± 0,104	62 ± 7
5CuY/CS:PVA	0,333 ± 0,042	77 ± 3
10CuY/CS:PVA	0,290 ± 0,139	52 ± 8
5CuMOR/CS:PVA	0,390 ± 0,147	64 ± 9
10CuMOR/CS:PVA	0,336 ± 0,047	64 ± 6
5CuBEA/CS:PVA	0,219 ± 0,012	46 ± 10
10CuBEA/CS:PVA	0,287 ± 0,042	53 ± 2

La **Figura 2.6** muestra las curvas obtenidas en los análisis termogravimétricos en aire y en N₂. Todas las membranas presentaron unas curvas de descomposición similares, independientemente del tipo o carga de relleno, y muy similares a las obtenidas con otras membranas de CS:PVA [29]. La primera pérdida notable de la masa ocurre a 119 °C y se corresponde con la pérdida del agua libre contenida en la membrana, que se define como la diferencia entre el exceso de agua presente tras la inmersión de la membrana para medir el *WU* y el agua ligada a la propia membrana [54]. La segunda pérdida indica la degradación de las cadenas poliméricas en el rango de

temperaturas entre 246 y 334 °C, lo que concuerda con la temperatura de descomposición del CS, establecida en 330 °C [53].

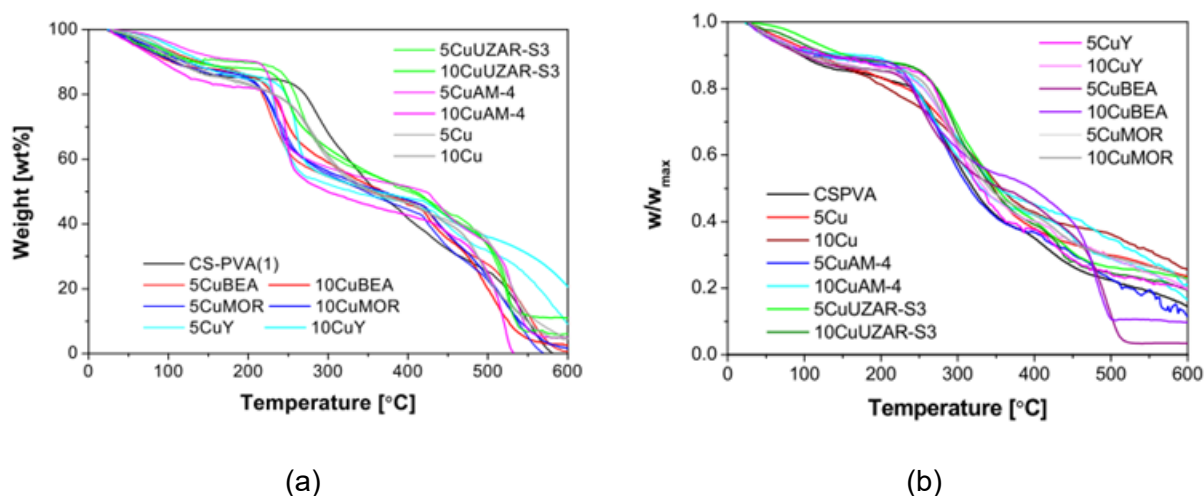


Figura 2.6. Descomposición térmica de las membranas CS:PVA en (a) aire y (b) N₂.

Por último, la **Tabla 2.7** muestra los resultados del estudio de la resistencia mecánica de las membranas, en términos de tensión y alargamiento de rotura. La TS de la membrana CS:PVA fue de 1,38 N/mm². De forma general, se observa una reducción de la resistencia mecánica de las MMMs con los materiales de relleno basados en Cu respecto de las membranas poliméricas, de forma similar a lo reportado en membranas de Neosepta [55] y Nafion [46]. También es notable que al aumentar la carga de relleno la reducción de la TS es todavía más pronunciada, debido a las interacciones con las cadenas poliméricas. Solo algunas de las MMMs, como las preparadas con los silicatos laminares intercambiados CuUZAR-S3 y CuAM-4, con carga del 5 % en peso, refuerzan ligeramente la estabilidad mecánica de la membrana, pero al aumentar el contenido de relleno inorgánico se pierde este efecto.

Es destacable el caso de las membranas rellenas con el Cu intercambiado en la zeolita Y, en las que la TS aumentó con respecto a la membrana polimérica, especialmente para el valor de carga de CuY del 10% en peso, con un valor máximo de 7,57 N/mm².

Tabla 2.7. *TS* y *e* de las MMMs de CS:PVA con rellenos basados en Cu.

Membrana	<i>TS</i> (N/mm²)	<i>e</i> (%)
5Cu/CS:PVA	0,14	1,71
10Cu/CS:PVA	0,11	1,49
5CuUZAR-S3/CS:PVA	4,34 ± 2,07	56 ± 13
10CuUZAR-S3/CS:PVA	1,18 ± 0,23	57 ± 40
15CuUZAR-S3/CS:PVA	0,94 ± 0,09	55 ± 9,5
5CuAM-4/CS:PVA	2,14 ± 0,10	66 ± 0,9
10CuAM-4/CS:PVA	0,34 ± 0,05	79 ± 7,0
15CuAM-4/CS:PVA	0,24 ± 0,11	18 ± 15
5CuY/CS:PVA	3,51 ± 2,48	44 ± 3,1
10CuY/CS:PVA	7,57 ± 4,10	36 ± 8,9
5CuMOR/CS:PVA	0,36 ± 0,03	30 ± 12
10CuMOR/CS:PVA	4,83 ± 1,62	37 ± 11
5CuBEA/CS:PVA	0,72 ± 0,25	56 ± 5,9
10CuBEA/CS:PVA	0,64 ± 0,24	67 ± 20

Análisis estadístico ANOVA

Se realizó un análisis estadístico para determinar la influencia de las variables en la preparación de las membranas (tipo de relleno, carga de relleno y contenido de Cu) en sus principales propiedades físico-químicas (*WU*, *IEC*, σ , *WVP*, *L*, *TS* y *e*).

Los detalles específicos del ANOVA se encuentran en la Información Complementaria del artículo referido al comienzo del capítulo, y en el Anexo I de esta tesis. Se detallan los resultados del análisis estadístico con un nivel de confianza del 95 %, resaltando los efectos significativos ($p < 0,05$) de los parámetros escogidos en las variables de las membranas. Algunos ejemplos se recogen en las **Tablas 2.8-2.11**, concretamente los análisis referidos al espesor, *WU*, *TS* y *e*. Los valores del estadístico *p* menores que 0,05 se resaltan en negrita.

Tabla 2.8. ANOVA para la variable espesor (mm).

Factor experimental	Suma de cuadrados (SC)	Grados de libertad (GL)	Media cuadrática (MC)	Estadístico <i>F</i>	Estadístico <i>p</i>
Efecto principal					
A-Tipo de relleno	$9,73 \times 10^{-3}$	5	$1,94 \times 10^{-3}$	57,24	0,017
B-Carga de relleno	$2,84 \times 10^{-3}$	1	$2,84 \times 10^{-3}$	83,46	0,012
C-Contenido de Cu	$8,52 \times 10^{-4}$	1	$8,52 \times 10^{-4}$	25,07	0,038
Interacción					
A x B	$8,27 \times 10^{-3}$	5	$1,65 \times 10^{-3}$	48,62	0,020
B x C	$1,89 \times 10^{-3}$	1	$1,89 \times 10^{-3}$	55,65	0,018
A x B x C	$8,26 \times 10^{-4}$	4	$2,06 \times 10^{-4}$	6,07	0,146
Residual	$6,8 \times 10^{-5}$	2	$3,4 \times 10^{-5}$		
Total	0,024	19			

Tabla 2.9. ANOVA para la variable *WU* (% en peso).

Factor experimental	SC	GL	MC	Estadístico <i>F</i>	Estadístico <i>p</i>
Efecto principal					
A-Tipo de relleno	405	5	81	80,16	0,012
B-Carga de relleno	14,8	1	14,77	10,62	0,062
C-Contenido de Cu	246	1	245,9	243,4	0,004
Interacción					
A x B	96,4	5	19,28	19,28	0,050
B x C	100,4	1	100,4	99,39	0,010
A x B x C	16,9	4	4,23	4,186	0,202
Residual	2,00	2	1,01		
Total	881,5	19			

Tabla 2.10. ANOVA para la variable *TS* (N/mm²).

Factor experimental	SC	GL	MC	Estadístico <i>F</i>	Estadístico <i>p</i>
Efecto principal					
A-Tipo de relleno	184	5	37	0,231	0,919
B-Carga de relleno	110	1	11,08	69,55	0,014
C-Contenido de Cu	571	1	571	3,581	0,199
Interacción					
A x B	733	5	147	0,921	0,594
B x C	2221	1	2221	13,94	0,065
A x B x C	1910	4	477	2,997	0,266
Residual	319	2	159		
Total	6048	19			

Tabla 2.11. ANOVA para la variable *e* (%).

Factor experimental	SC	GL	MC	Estadístico <i>F</i>	Estadístico <i>p</i>
Efecto principal					
A-Tipo de relleno	3734	5	746,7	15,21	0,063
B-Carga de relleno	1737	1	1737	35,38	0,027
C-Contenido de Cu	1	1	0,8	0,016	0,910
Interacción					
A x B	1436	5	287,1	5,847	0,152
B x C	2318	1	2317	47,20	0,020
A x B x C	1419	4	354,8	7,224	0,125
Residual	98	2	49,10		
Total	10,743	19			

Los datos del ANOVA mostrados en las **Tablas 2.8 a 2.11** indican que mientras el espesor de la membrana depende de los tres factores considerados, el *WU* varía en función del tipo de relleno y del contenido de Cu, con una menor dependencia de la carga de relleno, lo que concuerda con las observaciones realizadas previamente. Por otro lado, la *TS* depende únicamente de la carga de relleno, ya que prácticamente todos los tipos disminuyen esta propiedad con respecto a la membrana polimérica, pero sí se observó una mayor disminución al aumentar la carga del material de relleno. Por último, en el alargamiento de rotura influyen tanto el tipo como la carga de relleno.

Para concluir, tras el análisis estadístico se desarrolló un modelo de regresión múltiple que estableciese una relación entre los factores cuantitativos (carga de relleno y contenido de Cu) y las distintas variables, tomando en cuenta las interacciones. En la **Figura 2.7** se representan las superficies de respuesta para las propiedades hidrofílicas (*WU* y *WVP*) y para el espesor. Este modelo cualitativo se encuentra en el Anexo I.

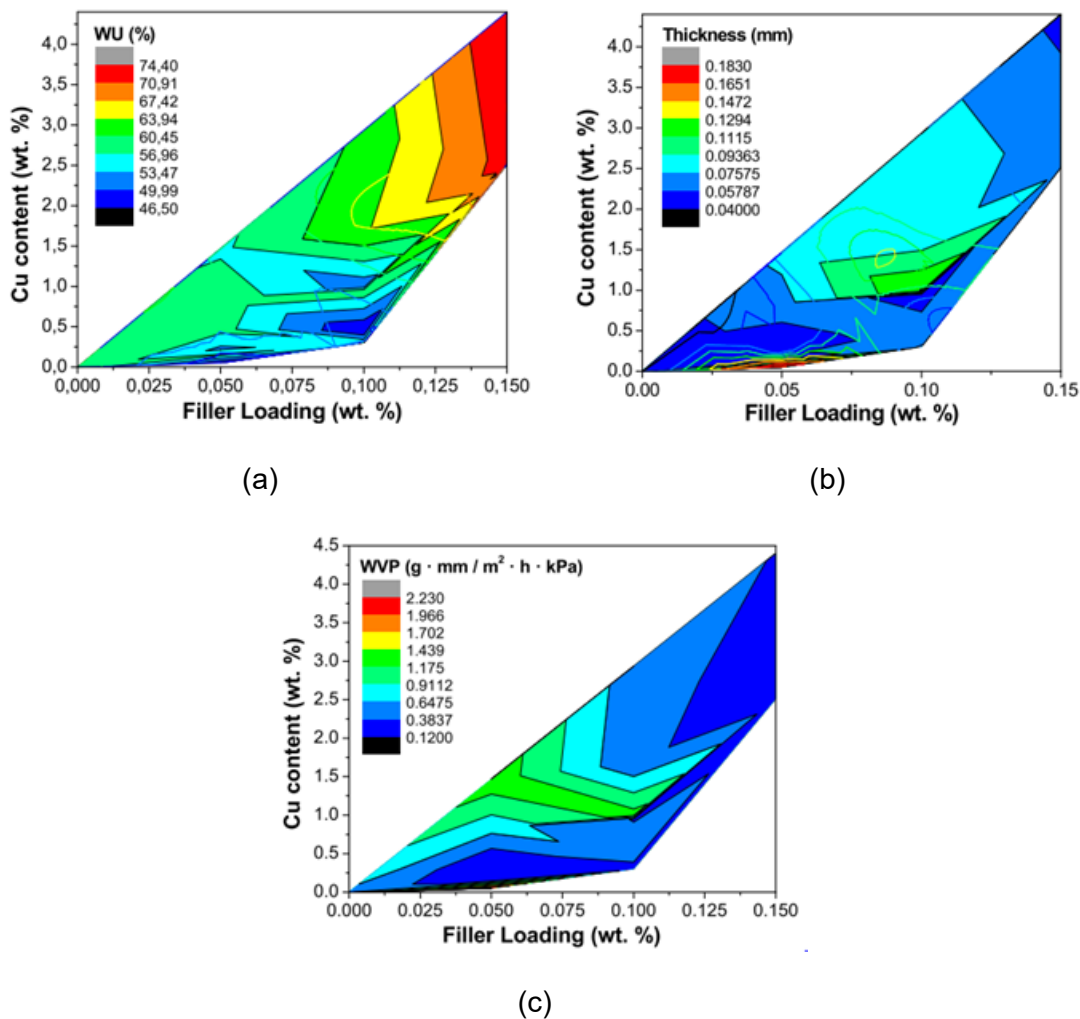


Figura 2.7. Gráficos del modelo de regresión obtenidos para las variables (a) *WU*, (b) espesor y (c) *WVP*.

Los gráficos mostrados en la **Figura 2.7** confirman que el *WU* aumenta al incrementar el contenido de Cu y la carga de relleno en las membranas CS:PVA, mientras que el espesor y el *WVP* alcanzan primero un máximo y dejan de aumentar, en concordancia con la bibliografía [56]. Además, se observa que la influencia de los factores de carga de relleno y contenido de Cu en las demás propiedades (*IEC*, σ , *TS* y *e*) es un efecto estadísticamente secundario, y se puede estimar a partir del efecto primario de estos factores en el espesor y el *WU*.

2.2. Membranas de intercambio aniónico como recubrimiento de electrodos para electro reducción de CO₂²

El papel que juegan la IEM y el medio electrolítico es fundamental la conversión electroquímica de CO₂ [6,57,58]. En el Capítulo 1 se estableció que la combinación del medio alcalino con AEMs y electrodos de Cu potencia la CO₂R hacia hidrocarburos y alcoholes con respecto al uso de CEMs como a pH neutro, limitando la HER y mejorando la cinética de la reacción [59,60]. En relación con los roles de la membrana introducidos en el Capítulo 1, en esta tesis, se ha explorado la posibilidad de aplicar la AEM como recubrimiento del catalizador, en la configuración que hemos denominado *Membrane Coated Electrode* (MCE). Para la CO₂R, la encapsulación de catalizadores metálicos en diversas matrices poliméricas se estudia desde el trabajo de O'Toole *et al.* [61]. El recubrimiento del electrodo con polímeros conductivos protege la capa catalítica y fomenta el transporte de iones a y desde los sitios activos, reduciendo así los sobrepotenciales [62,63], proceso definido como electrocatálisis mediada. Como ejemplo, Periasamy *et al.* aplicaron un recubrimiento de polipirrol (ppy) sobre un catalizador de Cu₂O y reportaron mejoras en la estabilidad y selectividad a metanol del electrodo en medio neutro (KHCO₃ 0,5 M) [64].

En este apartado, se estudian los materiales de membranas basadas en CS y PVA caracterizadas en el apartado 2.1, como recubrimiento del electrodo en la fabricación de MCEs. Se prepararon GDEs utilizando NPs de Cu como catalizador y CS como aglutinante (*binder*) en la capa catalítica, en lugar de las disoluciones comerciales de Nafion (DuPont) o Fumion (Fumatech), depositando la capa catalítica sobre un papel de carbono microporoso. Los MCEs se fabricaron aplicando una capa de CS:PVA AEM directamente sobre la superficie del GDE. La inclusión de rellenos basados en Cu permitió modificar el carácter hidrófilo y las propiedades físico-químicas de las

² El contenido de este apartado está publicado en: Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C. e Irabien, Á. (2019) Sustainable Membrane-Coated Electrodes for CO₂ Electroreduction to Methanol in Alkaline Media. *ChemElectroChem.*, 6 (20), 5273-5282.

membranas. Para la preparación de los MCEs, seleccionamos una serie de membranas de las presentadas en el apartado anterior como recubrimiento del electrodo, la AEM polimérica CS:PVA y tres MMM con los distintos tipos de relleno estudiados:

- 5Cu/CS:PVA, seleccionada por la capacidad de las NPs de Cu metálicas de controlar la hidrofiliidad de la AEM.
- 10Cu/UZAR-S3/CS:PVA, esta membrana se eligió por la mejora en la conductividad y el *IEC* que proporcionan los silicatos laminares intercambiados con Cu.
- 10CuY/CS:PVA, esta MMM presentó la mayor estabilidad mecánica.

Se realizó la caracterización de los MCEs preparados en comparación con un GDE sin recubrimiento, mediante voltametrías cíclicas en presencia y ausencia de CO₂, así como ensayos de cronoamperometría. El objetivo fue comprobar si los distintos recubrimientos modificaban no sólo la durabilidad del electrodo sino también su actividad catalítica, debido a las distintas propiedades que cada tipo de relleno aporta a la membrana, como se ha mostrado en el apartado 2.1.

Material es y métodos

Los materiales empleados en la fabricación de los electrodos fueron: papel de carbono con tratamiento de PTFE (Toray TGP-H-60) como soporte, NPs de Cu metálico (60-80 nm, Sigma Aldrich, España) como catalizador y CS (misma referencia que en el apartado anterior) como aglutinante. El recubrimiento de membrana se compuso de una capa de CS y PVA con distintos rellenos inorgánicos: Cu NPs, CuUZAR-S3, sintetizado siguiendo el mismo método hidrotermal descrito en el apartado anterior, y CuY. El resto de reactivos empleados fueron NaOH (pellets, PANREAC), KOH (pellets, PANREAC) y agua destilada (tecnología Elix®).

Preparación de los electrodos recubiertos de CS:PVA

Los MCEs preparados se componen de tres capas, como se esquematiza en la **Figura 2.8**. Se emplea papel de carbono teflonado como soporte poroso y conductivo, así como GDL. La capa catalítica consiste en una mezcla de NPs de Cu y disolución de CS 1 % en peso, preparada siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior. Se preparó una tinta con una relación catalizador/aglutinante de 70:30 % en peso, a la que se añadió agua destilada como disolvente, de tal forma que el contenido de sólidos (Cu y CS) fuese del 3 % en peso. Esta tinta se introdujo en un baño de ultrasonidos (50/60 kHz, Selecta, España) durante 20 min para favorecer la dispersión

del catalizador. Posteriormente, la capa catalítica se depositó sobre el papel de carbono empleando un aerógrafo (15 mL de capacidad, Colani, Alemania), sobre una placa calefactora ajustando la temperatura a 70 °C. El área geométrica del electrodo fue de 10 cm² y la cara de catalizador de 1 mg/cm².

El recubrimiento polimérico consistió en una membrana de CS:PVA en relación 1:1 en masa. El electrodo se fijó sobre una placa de vidrio y la membrana se depositó directamente sobre el mismo, dejándola en una campana de extracción durante 48 h. Tras la completa evaporación del disolvente, la membrana sólida estaba perfectamente fijada a la superficie del electrodo. El electrodo se sumergió en una disolución de NaOH 1 M durante 1 h para activar los grupos funcionales.

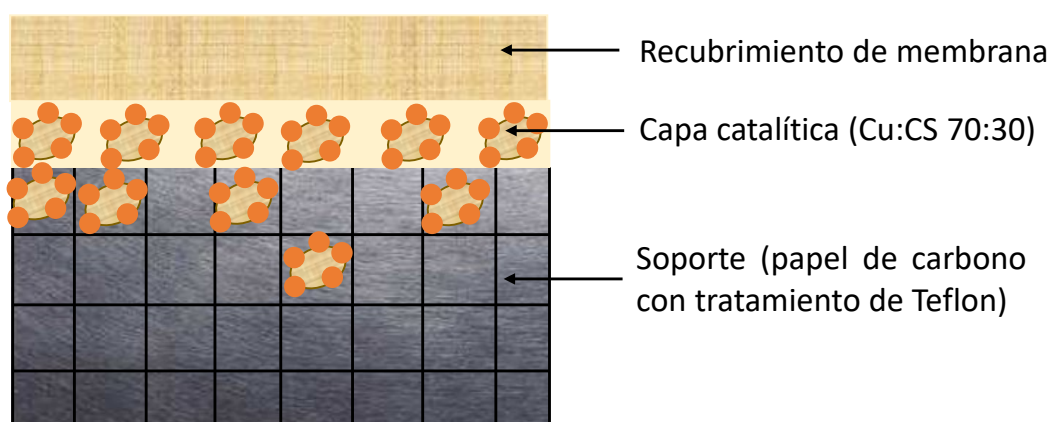


Figura 2.8. Representación esquemática de la configuración MCE propuesta.

Preparación de los electrodos recubiertos de MMM

De igual modo, se prepararon electrodos depositando la capa catalítica sobre el soporte de carbono, pero esta vez aplicando tres MMMs como recubrimiento. Los rellenos elegidos en la preparación de las membranas fueron las NPs de Cu metálicas (las mismas que se emplearon en la fabricación de la tinta catalítica), el estañosilicato UZAR-S3 intercambiado con Cu y la zeolita Y intercambiada con Cu. Las cargas de cada relleno fueron del 5 % en peso para las NPs, y del 10 % en peso para el CuUZAR-S3 y el CuY, puesto que resultaron ser las óptimas de acuerdo a la caracterización detallada en el apartado anterior. La **Tabla 2.12** enumera los distintos electrodos preparados en función del recubrimiento aplicado.

Tabla 2.12. Lista de los electrodos preparados en función de la composición del recubrimiento.

Notación del electrodo	Soporte (200 μm)	Capa catalítica (1 mg/cm^2)	Composición del recubrimiento	Espesor del recubrimiento
Sin recubrimiento	Papel de carbono	NPs de Cu	-	-
CS:PVA	Papel de carbono	NPs de Cu	CS:PVA	$51 \pm 1,71$
Cu/CS:PVA	Papel de carbono	NPs de Cu	5Cu/CS:PVA	$44 \pm 1,83$
CuUZAR-S3/CS:PVA	Papel de carbono	NPs de Cu	10CuUZAR-S3/CS:PVA	$46 \pm 1,63$
CuY/CS:PVA	Papel de carbono	NPs de Cu	10CuY/CS:PVA	$47 \pm 3,77$

Caracterización de los electrodos

La morfología superficial y la dispersión del Cu en los electrodos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) con un equipo FEI Inspect F50 localizado en el Instituto de Nanociencia de Materiales de Aragón de la Universidad de Zaragoza, España. El espesor de los electrodos se midió con un micrómetro electrónico IP-65 Mitutoyo (Japón).

Experimentos electroquímicos

El comportamiento electroquímico de los electrodos se estudió en primer lugar mediante la realización de voltametrías cíclicas (CV). Los experimentos se realizaron en una celda abierta sin división entre electrodos. Los electrodos detallados en la **Tabla 2.12** se emplearon como electrodos de trabajo, mientras que una varilla de carbono vítreo se utilizó como contraelectrodo. Se seleccionó un electrodo de Ag/AgCl (saturado en KCl) como referencia. El electrolito usado fue una disolución de KOH 1 M, saturado en CO_2 o N_2 tras borbotear el gas correspondiente durante 30 min. Los experimentos se llevaron a cabo con un potenciostato (MSTAT4, Arbin Instruments, EE.UU.) estableciendo el rango de potencial entre 0 y -2 V vs Ag/AgCl, a una tasa de escaneo de 0,1 V/s.

Posteriormente se realizaron experimentos de CO₂R a potencial constante, aplicando nuevos electrodos y la misma configuración de celda. Se empleó también una disolución de KOH 1 M como electrolito, saturado en CO₂ y con aporte continuo de este gas durante todo el proceso. El potencial se fijó a -0,3 V, -0,5 V, -1.0 V y -1,5 V vs Ag/AgCl, y la duración de los experimentos fue de 60 min. Se tomaron muestras líquidas para determinar la composición y concentración de los productos. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (GC-MS- QP2010 Ultra, Shimadzu, Japón). La eficiencia en la transferencia de electrones a los productos de la CO₂R se determinó mediante el cálculo de la Eficiencia de Faraday (*FE*) usando la **Ecuación 1.1** del Capítulo 1.

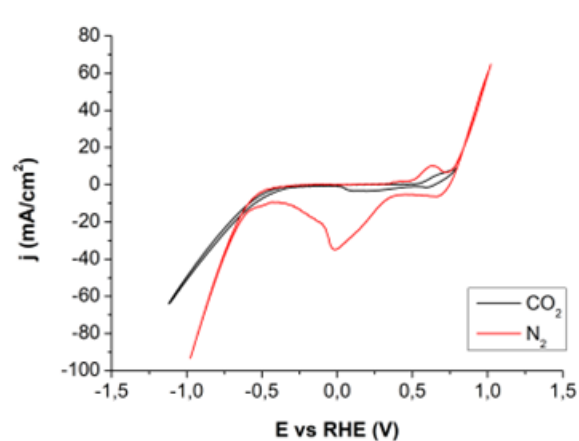
Resultados

Voltametrías cíclicas (CVs)

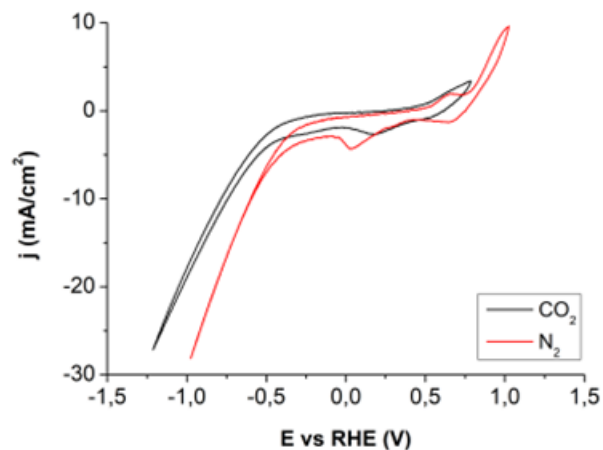
La **Figura 2.9** muestra los diagramas obtenidos de las CVs. Las curvas generadas al aplicar una placa de Cu como electrodo de trabajo se muestran como comparación. El pH inicial de la disolución de KOH 1 M fue 14,1, y tras la saturación en N₂ este valor no cambió. Sin embargo, el pH del electrolito disminuyó a 10,5 después de saturarlo en CO₂ debido a la parcial carbonatación del KOH. Este valor se mantuvo constante a lo largo de las CVs. El potencial referido al electrodo reversible de hidrógeno (RHE) se obtuvo mediante la **Ecuación 2.9** [65]:

$$E_{vs\ RHE}(V) = E_{vs\ Ag/AgCl} + 0,198 + 0,059 \cdot pH_{electrolito} \quad (2.9)$$

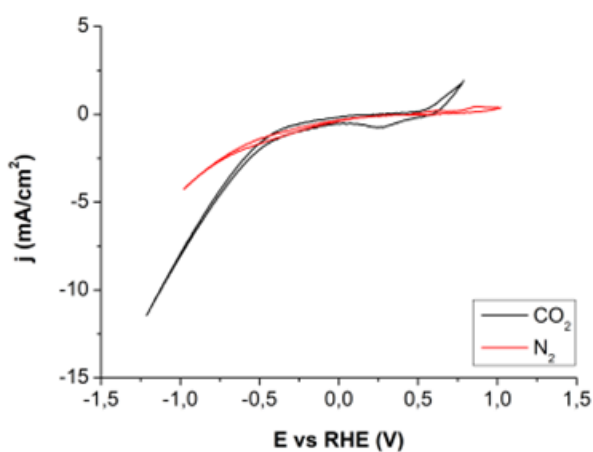
donde para el pH_{electrolito} se tomó el valor inicial de pH de la disolución (14,07). Esta conversión se realizó para una mejor comparación con la bibliografía.



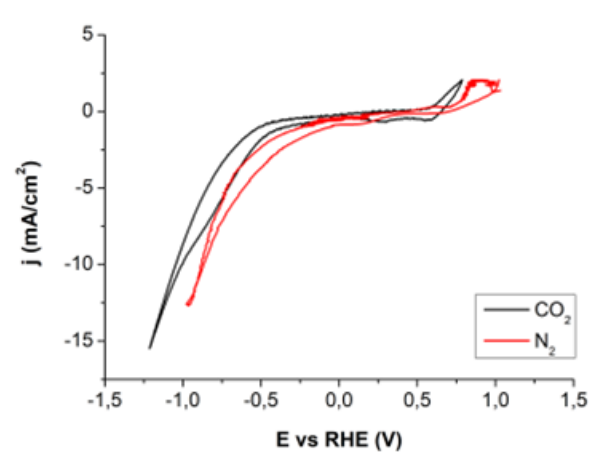
(a)



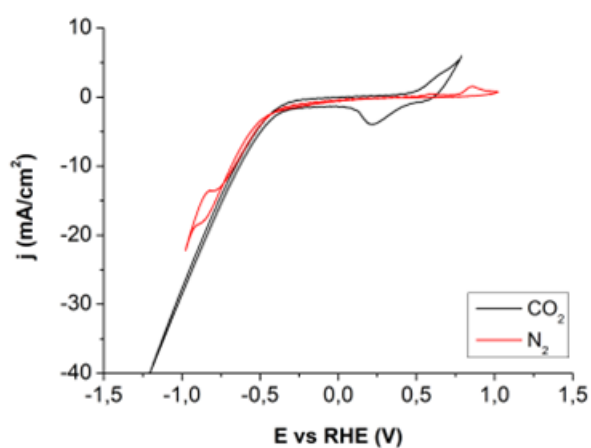
(b)



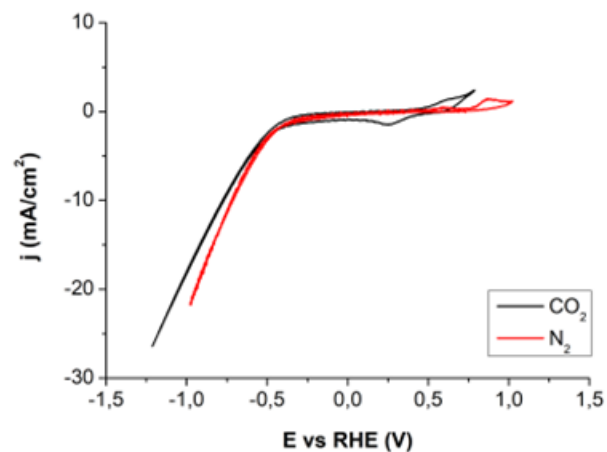
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 2.9. Curvas obtenidas de las voltametrías cíclicas en presencia y ausencia de CO_2 para (a) placa de Cu metálica, (b) GDE sin recubrimiento de membrana, (c) MCE

con membrana CS:PVA, (d) MCE con membrana Cu/CS:PVA, (e) MCE con membrana CuUZAR-S3/CS:PVA y (f) MCE con membrana CuY/CS:PVA.

En **Figura 2.9**, los voltagramas en ausencia de CO₂ se representan en rojo. En estas condiciones, la pronunciada reducción observada a partir de -0,5 V vs RHE se atribuye exclusivamente a la HER [66,67]. Aydin *et al.* reportaron que a -0,7 V vs Ag/AgCl el Cu presenta un pico característico de reducción [62], el cual se puede observar en la curva de la placa de Cu (**Figura 2.9a**) y en menor medida en la curva del GDE sin recubrimiento (**Figura 2.9b**). Estos dos electrodos experimentan un proceso oxidativo que se aprecia al revertir el potencial, especialmente en la placa de Cu, lo que indica que la placa metálica es particularmente vulnerable a las reacciones redox a lo largo de la CV [65]. La menor incidencia de esta contribución oxidativa en el voltamograma del GDE confirma la elevada tendencia a la degradación de los electrodos conformados por placas metálicas [68], pero también puede estar relacionado con el efecto protector que el ionómero empleado como aglutinante (CS en este caso) ejerce sobre el catalizador [69]. Por otro lado, las curvas de los MCEs (**Figura 2.9c-f**) muestran cierto grado de pasivación, puesto que no aparecen estas contribuciones redox del electrodo. Esto demuestra que el recubrimiento con las distintas membrana protege al material catalítico de la degradación y da estabilidad al electrodo [63].

En cuanto a los voltamogramas en presencia de CO₂, representados en negro, todos los electrodos presentan un pico de reducción a 0,25 V vs RHE, correspondiente a la CO₂R. También se aprecia cómo la densidad de corriente a partir de -0,5 V vs RHE alcanza valores más negativos que con el electrolito saturado en N₂, lo que puede indicar la contribución de la CO₂R además de la HER en esta región. El mayor pico de reducción y la mayor densidad de corriente se alcanzó con el electrodo recubierto con la MMM CuUZAR-S3/CS:PVA, seguido del MCE de CuY/CS:PVA (**Figura 2.9e y f**, respectivamente). La mejora en la hidrofiliidad, IEC y conductividad de estas MMMs [70] puede estar relacionada con el mayor rendimiento en del electrodo en la CO₂R.

CO₂R a potencial constante

Se realizaron experimentos de CO₂R fijando el potencial a -0,3 V, -0,5 V, -1,0 V y -1,5 V vs Ag/AgCl durante 1 h. Estos valores del potencial se seleccionaron de acuerdo a las observaciones realizadas en las CVs: a -0,3 V se aprecia el primer proceso de reducción, a -0,5 V se alcanza el pico de reducción, a -1,0 V comienza otra reducción que alcanza densidades de corriente superiores y se mantiene hasta más allá de -1,5 V. La densidad de corriente generada a cada potencial establecido fue estable durante

todo el proceso y para todos los electrodos. La **Figura 2.10a** muestra el cronoamperograma de los electrodos preparados a $-1,0$ V, a modo de ejemplo. Con respecto al análisis de las muestras líquidas, se identificó el metanol como el producto principal. La *FE* obtenida con cada electrodo a $-1,0$ V se muestra en la **Figura 2.10b**.

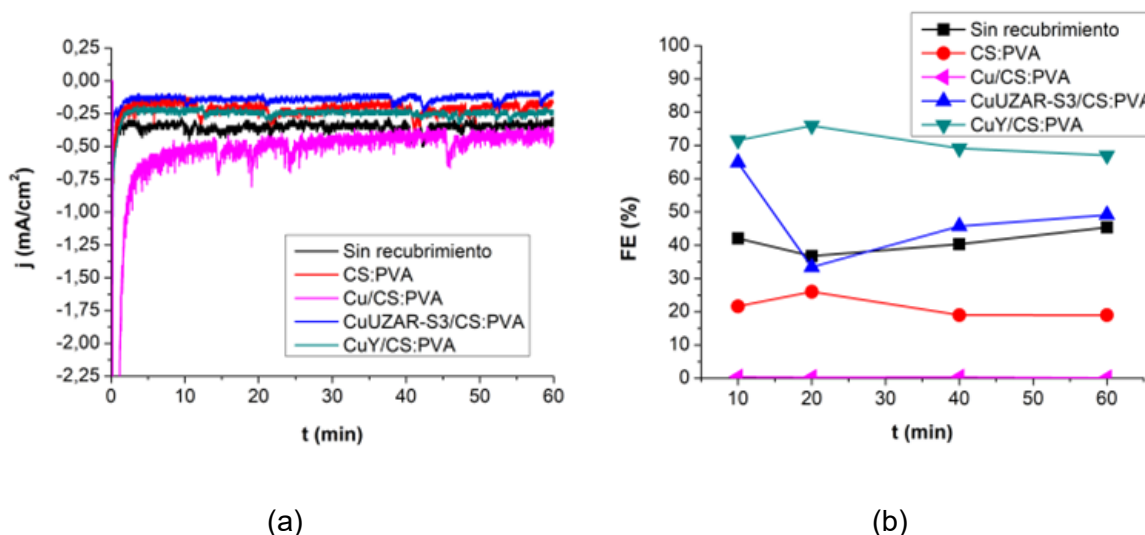


Figura 2.10. (a) Cronoamperometrías realizadas a $-1,0$ V vs Ag/AgCl de todos los electrodos y (b) *FE* a metanol obtenidas a $-1,0$ V vs Ag/AgCl.

La **Tabla 2.13** muestra los principales resultados obtenidos en los experimentos de CO₂R a $-1,0$ V y $-1,5$ V vs Ag/AgCl ($-0,18$ V y $-0,68$ V RHE, respectivamente) con los electrodos preparados en este apartado. Tanto el GDE de CS como los MCEs fomentaron la producción de metanol. La generación de este producto es atribuible a las condiciones alcalinas [71], así como a la morfología superficial de las NPs de Cu [72] y la hidrofiliidad del electrodo por el uso de CS [70,73]. También se han incluido los resultados de la producción de metanol con electrodos reportados en la bibliografía, verificando que las bajas densidades de corriente generadas en este apartado coinciden en orden de magnitud con las reportadas en otros reactores sin división a sobrepotenciales bajos [74].

Tabla 2.13. Resultados en términos de *FE* a metanol y densidad de corriente generada a -1,0 V y -1,5 V vs Ag/AgCl (-0,18 V y -0,68 V vs RHE, respectivamente) con los electrodos preparados en este apartado, comparándolos con datos de la bibliografía.

Electrodo	Electrolito	E_c vs RHE (V)	j (mA/cm ²)	FE_{CH_3OH} (%)
GDE Cu:CS [Este trabajo]	KOH 1M (pH=10)	-0,18	0,35	40,1
		-0,68	3,35	1,74
MCE CS:PVA [Este trabajo]	KOH 1M (pH=10)	-0,18	0,21	19,7
		-0,68	1,13	2,06
MCE CuUZAR-S3/CS:PVA [Este trabajo]	KOH 1M (pH=10)	-0,18	0,14	41,6
		-0,68	1,59	2,22
MCE CuY/CS:PVA [Este trabajo]	KOH 1M (pH=10)	-0,18	0,25	68,0
		-0,68	4,86	0,27
MCE Cu/CS:PVA [Este trabajo]	KOH 1M (pH=10)	-0,18	0,59	2,98
		-0,68	7,28	0,15
CCM de Ru [75]	Fase gas	-0,46	0,90	0,93
GDE Cu-TiO ₂ /NG [76]	KI 0,2 M (pH=6,8)	-0,20	0,06	19,5
GDE CNTs dopados con Cu [77]	KHCO ₃ 0,5 M (pH=8,5)	-0,28	4,75	47,4
GDE Cu-Bi MOFs [78]	KHCO ₃ 0,5 M (pH=6,8)	-0,21	10,0	18,2
Cu ₂ O(ML-OH)/ppy [64]	KHCO ₃ 0,5 M (pH=7,6)	-0,85	0,22	93,0

Para todos los electrodos estudiados, la densidad de corriente generada aumentó al aplicar un mayor potencial, si bien los resultados a los potenciales más reducidos (0,3 V y 0,5 V vs Ag/AgCl) no se muestran debido a las densidades de corriente extremadamente reducidas que se obtuvieron, lo que compromete la fiabilidad de los resultados. Al aumentar el potencial y la densidad de corriente se observa la reducción en la *FE* a metanol, debido a la creciente relevancia de la HER [66,67]. El GDE obtuvo mejores resultados que el MCE con la membrana polimérica de CS:PVA, generando una mayor densidad de corriente y una superior *FE* hacia metanol, del 40,1

% frente al 19,7 % del MCE. Estos resultados pueden deberse a la mayor accesibilidad del CO_2 hacia el catalizador en el GDE sin la capa de membrana. Sin embargo, las propiedades físico-químicas de las MMMs respecto de la membrana polimérica de CS:PVA, caracterizadas en el apartado 2.1, ha propiciado que el rendimiento de los MCEs recubiertos con las MMM de CuUZAR-S3/CS:PVA y CuY/CS:PVA mejorase notablemente. Esto es especialmente relevante en este último caso, alcanzando una densidad de corriente superior al GDE y una FE del 68,0 % a metanol. El caso particular del MCE con la membrana de Cu/CS:PVA llama la atención por generar las densidades de corriente más elevadas sin apenas producir metanol. Esto es atribuido a la dificultad en la preparación de la MMM con NPs de Cu que se comentó en el apartado anterior y que podría causar la penetración de la disolución de Cu/CS:PVA en los poros del papel de carbono debido a la baja viscosidad de la disolución, provocando un taponamiento que redujese la accesibilidad del catalizador para el CO_2 y los iones, haciendo prevalecer la HER [79]. El estado de oxidación del catalizador en combinación con recubrimientos poliméricos, tiene una gran influencia en la eficiencia de los electrodos para la CO_2R , de acuerdo a otros trabajos de la bibliografía. Aydin *et al.* observaron que recubrir NPs de Cu con polipirrol limitaron la HER en comparación con un catalizador de Cu sin recubrimiento [62]. Por su parte, Grace *et al.* reportaron una mejora en la FE a los ácidos fórmico y acético al recubrir NPs de Cu_2O con polianilina a sobrepotenciales bajos [80]. Ahn *et al.* describieron cómo el recubrimiento de espumas de Cu con poliamidas puede activar y estabilizar la superficie del electrodo hacia distintos intermedios de la reacción [81]. Periasamy *et al.* determinaron que el polipirrol puede mejorar la eficiencia de NPs de Cu_2O en la CO_2R hacia metanol [64].

En cuanto a la estabilidad del electrodo, se observó la pérdida de catalizador del GDE sin recubrimiento, puesto que al finalizar los experimentos se observaron restos del material catalítico en la celda y a simple vista se apreció la degradación del electrodo. Sin embargo, no se notaron estas pérdidas en los experimentos realizados con los MCEs. Las imágenes de SEM mostradas en la **Figura 2.11** confirman estas apreciaciones. Además de evidenciar la pérdida de material en el GDE (**Figura 2.11a**) con respecto al MCE recubierto con la membrana de CS:PVA (**Figura 2.11b**), el contenido de Cu del primer electrodo se estableció en $4,38 \pm 2$ % en peso, mientras que el del MCE era de $18,0 \pm 7$ % en peso. El contenido de Cu del MCE con recubrimiento Cu/CS:PVA era del $21,4 \pm 1$ % en peso (**Figura 2.11c**). Por otro lado, el contenido de Cu en el MCE con la MMM CuY/CS:PVA (**Figura 2.11d**) alcanzó solo el $13,0 \pm 4$ % en peso.

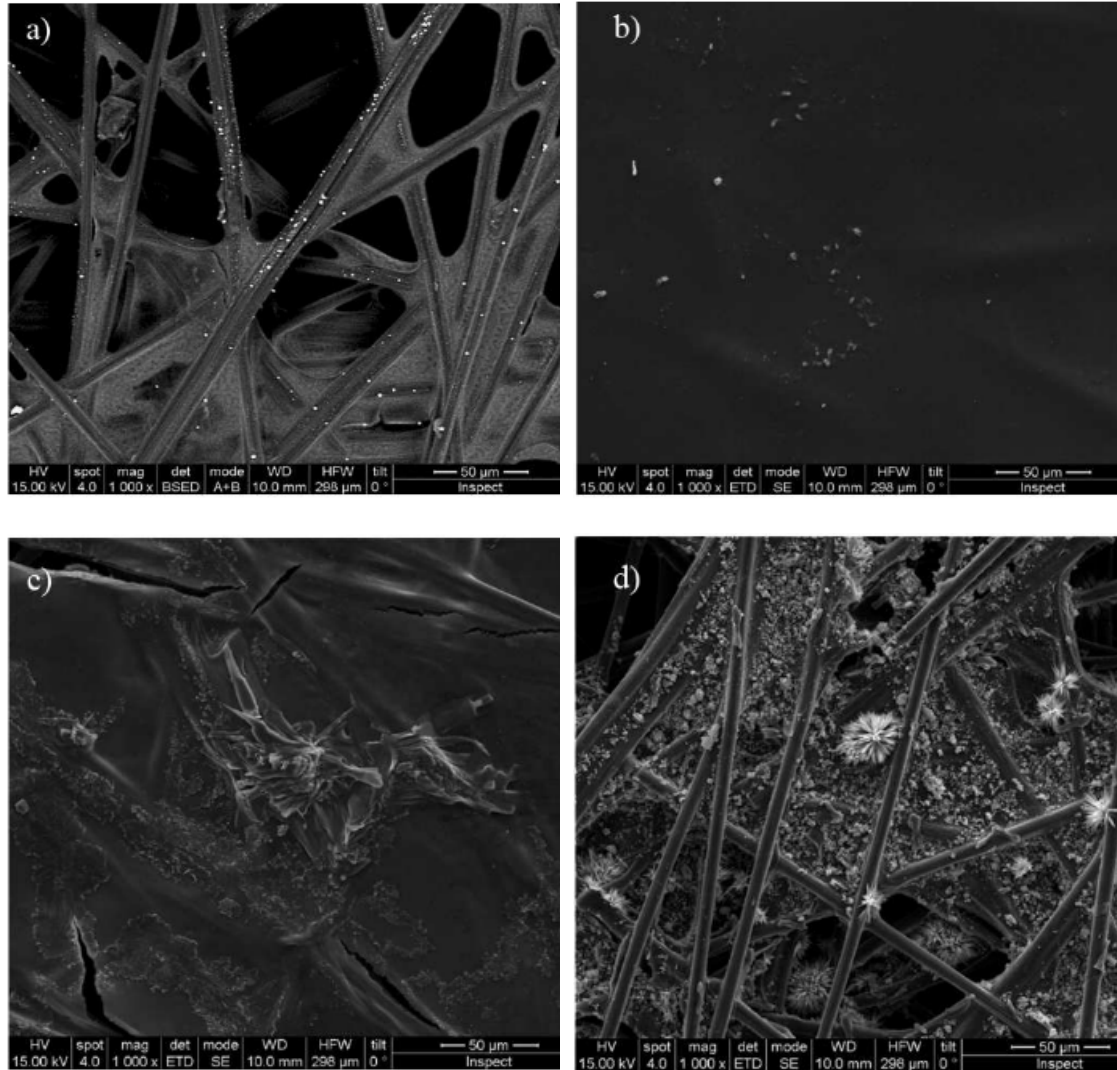


Figura 2.11. Imágenes SEM de los electrodos preparados en este apartado: (a) GDE sin capa de membrana, (b) MCE con la membrana CS:PVA, (c) MCE con la membrana Cu/CS:PVA y (d) MCE con la membrana CuY/CS:PVA.

Para estudiar la resistencia al transporte de materia que pueden generar los recubrimientos, se calculó la capa de difusión de Nernst. La **Ecuación 2.10** relaciona esta capa con la intensidad de corriente en estado estacionario:

$$I_{ss} = \frac{nFADC^*}{\delta} \quad (2.10)$$

donde I_{ss} es la corriente en estado estacionario (A), n y F tienen el mismo significado que en la **Ecuación 1.1**, A es el área geométrica del electrodo (cm²), D es el coeficiente de difusión del CO₂ (1,9 x 10⁻⁵ cm²/s a temperatura ambiente) [82], C^* es la concentración de CO₂ en una disolución acuosa completamente saturada (0,034 M) [83] y δ es el espesor de la capa de difusión (cm). El valor obtenido para el GDE sin recubrimiento fue

similar a los reportados en la bibliografía. Para el cálculo de δ con los MCEs, se utilizó la **Ecuación 2.11**, una modificación para electrodos planos planteada por Billy y Co [82]:

$$\delta = 0,68D^{1/3} \left(\frac{1}{b}\right)^{2/3} A^{1/3} v^{-1/3} \quad (2.11)$$

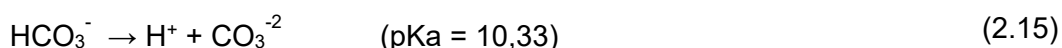
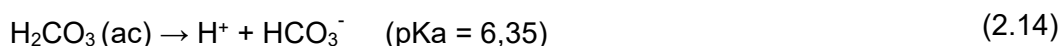
donde b es el espesor del recubrimiento de membrana, detallado para cada MCE en la **Tabla 2.12** y v es el caudal volumétrico de CO_2 , establecido para todos los experimentos en 1 mL/min. Los valores del espesor de la capa de difusión fueron 196 μm , 264 μm , 241 μm y 230 μm , para los MCEs con recubrimientos CS:PVA, Cu/CS:PVA, CuUZAR-S3/CS:PVA y CuY/CS:PVA MCE, respectivamente. Estos valores resultaron superiores a los reportados en la bibliografía [81,82], confirmando que existe cierta resistencia adicional al transporte de materia al añadir el recubrimiento de membrana. El incremento de δ con los MCEs recubiertos con MMMs en comparación con el MCE con la membrana polimérica refleja la desviación de la idealidad en el comportamiento de la membrana por el efecto de los rellenos inorgánicos [84,85]. Los valores obtenidos se correlacionan con lo visto en las imágenes SEM. La capa de membrana polimérica de CS:PVA, pese a generar una resistencia adicional al transporte de CO_2 , mejora la estabilidad del electrodo en base a la reducción en la pérdida de material catalítico, como se reportó en la bibliografía [81]. También se estableció que la encapsulación de NPs metálicas en matrices poliméricas reduce el riesgo de disolución de las NPs [86]. Por otro lado, los recubrimientos con MMMs redujeron su espesor tras los experimentos comparados con el recubrimiento CS:PVA. Es especialmente notable el caso del MCE con recubrimiento CuY/CS:PVA (**Figura 2.11d**), que pese a presentar unas propiedades de hidrofiliidad, estabilidad mecánica, IEC y conductividad más prometedoras que la membrana polimérica, parece haber colapsado en el soporte de carbono. Esto puede deberse a una disminución del pH local en la superficie del electrodo, atribuida a la mayor estabilidad observada previamente del ión Cu al intercambiarse en zeolitas o silicatos laminares con respecto a las NPs libres y la mayor actividad de la CO_2R [87], puesto que el CS se disuelve en medios ligeramente ácidos. No obstante, el análisis EDX demostró que tanto las NPs de Cu de la capa catalítica como el Cu presente en el recubrimiento de membrana permanecieron en los poros del soporte, permitiendo mejorar el rendimiento del electrodo con recubrimiento CuY/CS:PVA y alcanzar una FE a metanol del 68,0 % a -0,18 V vs RHE. Por tanto, el diseño y fabricación de MCEs empleando polímeros renovables o de bajo coste como recubrimiento y como aglutinante en la capa catalítica se demuestra como una estrategia atractiva para mejorar el rendimiento de la CO_2R , teniendo especial interés su uso en los reactores de flujo con membrana necesarios para escalar el proceso [88].

Hipótesis sobre el mecanismo de la CO₂R

Para concluir este apartado, se presenta una hipótesis acerca de los mecanismos por los que se lleva a cabo el proceso de CO₂R en estas condiciones de alcalinidad. El electrolito empleado fue una disolución de KOH 1 M, ya que cuando se realizaron CVs con un electrolito de concentración 2 M no se observaron diferencias significativas en el comportamiento de los electrodos. Como se expuso en el Capítulo 1, las primeras reacciones al saturar un electrolito acuoso con CO₂ dan como resultado la carbonatación del medio alcalino. Primero se disuelve el CO₂, según la **Ecuación 2.12**:



Las reacciones del CO₂ en el medio acuoso causan su acidificación de acuerdo a las **Ecuaciones 2.13-2.15**:

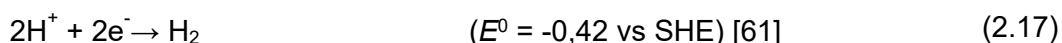


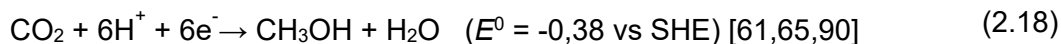
De esta forma, se explica la reducción del pH inicial desde 14,07 hasta 10,5, el cual se mantuvo constante durante todo el experimento. La presencia simultánea de iones CO₃²⁻/HCO₃⁻/OH⁻ puede propiciar la formación de metanol, como se discutirá más adelante.

Por otro lado, la capa de membrana de los MCEs se activó en NaOH 1 M, por lo que puede darse un intercambio iónico entre la AEM en forma OH⁻ con los carbonatos y bicarbonatos generados en el electrolito, mediante la **Ecuación 2.16** [64]:

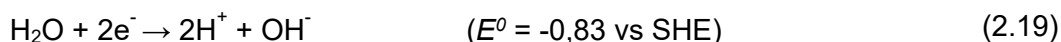


Todas estas reacciones se desarrollan de forma previa al proceso de CO₂R. Durante el proceso de electro-reducción, además de la conversión del CO₂ en metanol, se desarrolla la HER, compitiendo con la reacción deseada. En electrolitos de pH neutro, comunes en la bibliografía como se detalla en la **Tabla 2.13**, las semi-reacciones en el cátodo típicamente reportadas son las que se muestran en las **Ecuaciones 2.17 y 2.18**:





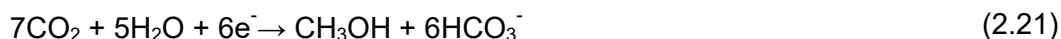
Sin embargo, en condiciones de alta alcalinidad como las que se aplicaron en este trabajo, el mecanismo de producción de H_2 en el cátodo es la electrólisis del agua (**Ecuación 2.19**) [90]:



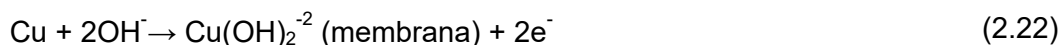
Esta reacción con su potencial estándar medido a pH 14 coincide con la incluida en la **Tabla 1.1** del Capítulo 1. En cuanto a la producción de metanol a partir de la CO_2R en medio alcalino, la información encontrada en la bibliografía es más escasa. Varios autores reportan la formación de CO como intermedio en la generación de metanol, proponiendo la siguiente reacción [60,91]:



Asumiendo un mecanismo similar en el que se generan bicarbonatos, teniendo en cuenta que la producción de metanol requiere 6 electrones, una posible reacción sería:



Adicionalmente, el metanol puede formarse por la aparición de especies de hidróxidos poco estables [92], como muestran las **Ecuaciones 2.22 y 2.23**:



Analizando el mecanismo de producción de metanol en más detalle, Peterson *et al.* utilizaron un modelo basado en el denominado electrodo de hidrógeno computacional (CHE) y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para establecer los intermedios involucrados en la reacción [93]. Primero, dos pares de electrón y protón transferidos al CO_2 adsorbido en el Cu generan CO y liberan una molécula de agua. Después, el CO se transforma en aldehído con el aporte de otros dos pares de e^- y H^+ . Por último, dos pares más de $\text{e}^- + \text{H}^+$ convierten el aldehído en metanol [73]. Periasamy *et al.* propusieron un mecanismo similar, expresado en las **Ecuaciones 2.24-2.26** [64]:





dando como reacción global la misma que se detalló en la **Ecuación 2.18** a pH neutro. En condiciones de alta alcalinidad, suponiendo la participación de los mismos intermedios, las ecuaciones anteriores se sustituirían por las siguientes:



Como resultado, la semirreacción global es la misma que la de la **Tabla 1.1** del Capítulo 1:



Esta semirreacción, junto a la generación de H₂ (**Ecuación 2.19**), se completa con la semirreacción en el ánodo, correspondiente a la OER:



Los OH⁻ generados en el cátodo se compensan con los consumidos en el ánodo, lo que explica el mantenimiento del pH constante a 10,5.

2.3. Electrorreducción de CO₂ en un reactor de flujo continuo³

Una de las claves para lograr la descarbonización de la industria química y de la producción de energía es el desarrollo de tecnologías de utilización electroquímica de CO₂ [94,95]. El precio de mercado de algunos de los potenciales productos de este proceso, como el etileno (C₂H₄), puede ser suficiente para compensar los costes de inversión que supone la implementación de la tecnología de CO₂R a gran escala [96]. Para lograr este objetivo, se debe poner especial atención en tres aspectos del proceso:

- La selección de electrocatalizadores.

³Parte del contenido de este capítulo se ha incluido en un borrador de artículo que está actualmente en revisión.

- El diseño del electrodo.
- La configuración del reactor electroquímico.

Con respecto al catalizador, en el apartado 2.2 se seleccionó el Cu por su capacidad de generar productos C_2 e incluso C_3 , como el C_2H_4 o etanol (C_2H_5OH) en medio alcalino [17,87]. En este capítulo, los esfuerzos han ido dirigidos a los dos últimos puntos. En el apartado 2.1, se estudiaron una serie de AEMs basadas en CS y PVA con potencial para aplicarse como recubrimiento del catalizador en el electrodo para CO_2R . Después del proceso de caracterización, se seleccionaron las más prometedoras para aplicarlas en la fabricación de MCEs, lo que se ha discutido en el apartado 2.2. Además, se ha estudiado el uso de CS como aglutinante en la preparación de la capa catalítica. Los experimentos presentados en los apartados anteriores permiten evaluar la actividad de estos electrodos en el proceso de CO_2R . Sin embargo, el sistema experimental empleado en la caracterización de los electrodos está limitado por la falta de división entre el cátodo y el ánodo, que posibilita la reoxidación de los productos generados en la CO_2R , y por la necesidad de aportar el CO_2 borboteándolo en el electrolito alcalino, con las dificultades que eso conlleva dada la baja solubilidad del CO_2 en medios acuosos.

En el Capítulo 1 se estableció que, para superar estas limitaciones del reactor sin división y desarrollar la CO_2R a mayor escala, es necesario diseñar reactores de flujo continuo utilizando membranas de intercambio iónico como separador y electrolito sólido entre los compartimentos anódico y catódico [97]. Por tanto, en este apartado se han estudiado distintos aspectos del funcionamiento del reactor. Se ha trabajado con dos configuraciones, la tipo L-L (**Figura 1.6b**), donde se aporta un electrolito líquido en cada compartimento del reactor [98–100], y la configuración G-L (**Figura 1.6c**) en la que se suprime el uso de electrolito acuoso en el lado del cátodo [101,102]. La primera configuración sirvió para identificar la distribución de productos obtenidos con los electrodos de Cu en medio alcalino, así como para estudiar el efecto de distintos ionómeros como aglutinante de la capa catalítica y distintas AEMs como separador entre los compartimentos del reactor. Además, esta configuración también permitió analizar el efecto de la orientación del recubrimiento de membrana de los MCEs. Por otro lado, al trabajar en configuración G-L se pretendió facilitar la producción de C_2H_4 en la fase gas.

Con respecto a los ionómeros empleados, se ha comparado el comportamiento de dos ionómeros comerciales, el Fumion (Fumatech) y el Sustainion (Dioxide Materials), empleados previamente en el proceso de CO_2R [103–105], con el de CS,

introducido en el apartado 2.2, como alternativa renovable. En cuanto a las AEMs, se han utilizado la FAA-3 [17,106] y la Sustainion [19,107] en combinación con los GDEs preparados con sus respectivos ionómeros como aglutinantes, y se ha estudiado el rendimiento de dos membranas basadas en CS y PVA: una puramente polimérica (CS:PVA) y una MMM seleccionada a partir de la combinación los dos materiales más prometedores como relleno inorgánico en los apartados anteriores (CuY@CuUZAR-S3/CS:PVA).

Este apartado se ha dividido en dos partes, en función del tipo de electrodo aplicado:

- Electrorreducción de CO₂ con GDEs. Primero, se estudió el efecto del aglutinante en el rendimiento de GDEs con Cu como catalizador en un reactor con configuración L-L. Se emplearon tres ionómeros aniónicos: los comerciales Fumion y Sustainion, y el CS. También se analizó el comportamiento de las AEMs comerciales FAA-3 y Sustainion. En la configuración G-L, se han aplicado estos electrodos y membranas, además de las AEMs basadas en CS:PVA, en la producción de C₂H₄.
- Electrorreducción de CO₂ con MCEs. De forma similar, se utilizaron los MCEs descritos en el apartado anterior en configuración de reactor L-L, para estudiar el efecto de la orientación de la capa de recubrimiento de membrana. Posteriormente, se realizaron experimentos en configuración G-L para facilitar la salida de los productos gaseosos.

2.3.1. Electro reducción de CO₂ con GDEs

Materiales y métodos

Los materiales utilizados en la fabricación de los GDEs como soporte y catalizador fueron los mismos que en el apartado 2.2: papel de carbono con tratamiento de PTFE y NPs de Cu metálico. En esta ocasión, se emplearon tres disoluciones de ionómeros distintas como aglutinante: Fumion® FAA-3 (10 % en peso en N-metil-2-pirrolidona, NMP, Fumatech GmbH, Alemania), Sustainion™ XA-9 (5 % en peso en etanol, Dioxide Materials, EE.UU.) y CS. Como disolventes, se emplearon isopropanol (Propan-2-ol, >99,8 % Fisher Scientific, UK) agua desionizada (tecnología Elix®) y ácido acético (glacial, PANREAC, España). El electrolito aplicado fue una disolución de KOH (pellets, PANREAC, España) 1 M. También se usaron disoluciones patrón de los potenciales productos líquidos: formiato (disolución estándar de formiato, 1000 mg/L,

VWR Chemicals, Bélgica), etanol (etanol absoluto, PANREAC, España) y propanol (1-propanol, 99,5 %, PANREAC, España).

Las membranas empleadas en el reactor de CO₂R fueron: FAA-3 (Fumatech), Sustainion X-37 (Dioxide Materials) y dos AEMs basadas en CS:PVA preparadas de acuerdo al procedimiento detallado en el apartado 2.1. En concreto, se utilizaron una membrana de polímero puro CS:PVA y una MMM combinando los materiales basados en Cu intercambiado en el estañosilicato UZAR-S3 y zeolita Y, al 5 % en peso cada uno, denotada como CuY@CuUZAR-S3/CS:PVA.

Preparación de los GDEs

El proceso de fabricación de los electrodos fue idéntico al descrito en el apartado anterior, pero sin aplicar el recubrimiento de membrana. Se prepararon tres GDEs utilizando en cada caso el ionómero correspondiente en la preparación de la capa catalítica. La carga de catalizador de cada electrodo fue de 1 mg/cm², y el área geométrica fue de 10 cm². La notación de los tres GDEs es la siguiente: Cu:Fumion, Cu:Sustainion y Cu:CS.

CO₂R en reactor de flujo continuo tipo L-L

Los experimentos de electrorreducción se realizaron en un reactor tipo filtro-prensa (Micro Flow Cell, ElectroCell, Dinamarca), como el que se muestra de forma esquematizada en la **Figura 2.12**. En el compartimento del cátodo se suministró de manera continua el CO₂ con un caudal de 100 mL/min hacia la GDL del cátodo. Pasado el electrodo, se hizo circular la disolución de KOH 1 M como electrolito líquido, con un caudal de 5,7 mL/min, y se colocó un electrodo de Ag/AgCl como referencia. En el lado anódico, se utilizó una placa de platino como ánodo, y se bombeó también KOH 1 M como anolito. Ambos compartimentos se separaron con una de las AEMs comerciales señaladas.

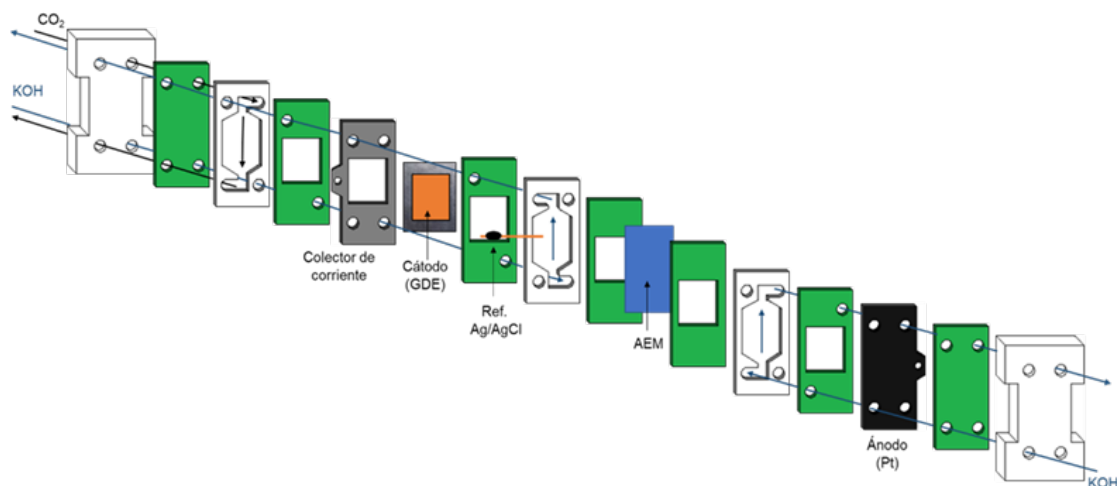


Figura 2.12. Representación de los componentes del reactor de flujo continuo tipo L-L.

La intensidad de corriente se fijó utilizando un potenciostato (MSTAT4, Arbin Instruments, USA) en los valores 100, 300, 500, 700 y 900 mA. Los experimentos tuvieron una duración de 60 min, tomando muestras de la fase líquida cada 20 min, tanto del catolito como del anolito. Estas muestras se analizaron en un cromatógrafo iónico (Dionex ICS 1100 equipado con una columna AS9-HC) para determinar el contenido de formiato, y en un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (GC-MS QP2010 Ultra, Shimadzu, Japón) para detectar alcoholes. Por otro lado, la corriente gaseosa a la salida del reactor se llevó a un micro GC (Inficon 3000, Agilent Technologies, España). Los detalles de los métodos analíticos se especifican en el Anexo II.

Una vez obtenida la concentración de cada producto en mg/L (por triplicado para cada experimento), se calculó la Eficiencia de Faraday (*FE*), modificando la Ecuación 1.1, quedando de la siguiente forma:

$$FE(\%) = \frac{z \cdot F \cdot n}{q} \cdot 100 = \frac{z \cdot F \cdot (C \cdot Q / M_w)}{i} \cdot 100 \quad (2.32)$$

donde *z* es el número de electrones intercambiados en la reacción, *F* es la constante de Faraday (96485 C/mol), *n* es el número de moles del producto generados (mol), *q* es la carga total aplicada al sistema (C), *C* es la concentración del producto (mg/L), *Q* es el caudal volumétrico (0,057 L/min para la corriente líquida y 0,1 L/min para la corriente gaseosa), *M_w*, es la masa molar del producto (mg/mol) e *i* la intensidad de corriente aplicada (mA). También se calculó la tasa de producción molar (*r*), mediante la **Ecuación 2.33**:

$$r(\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}) = \frac{(c \cdot Q/M_w)}{A} \quad (2.33)$$

donde A es el área geométrica del electrodo (10 cm^2). Por último, se calculó la eficiencia energética (EE) según la **Ecuación 1.3**. Para este cálculo, se tomó como el potencial teórico del reactor (E_{cell}^0), la diferencia entre el potencial estándar del cátodo (ver valores de la **Tabla 1.1**) y del ánodo (considerando $0,404 \text{ V}$ vs SHE para la OER a pH 14 [108]). El potencial real generado en el reactor (E_{cell}) se midió con un multímetro en cada experimento.

Difusión de productos líquidos a través de las AEMs

Para estudiar las propiedades barrera de las AEMs comerciales empleadas como separadores entre los compartimentos del reactor L-L, y conocer mejor los fenómenos de transporte a través de ellas, se realizaron una serie de experimentos de difusión. Se montó el reactor de forma similar a la mostrada en la **Figura 2.12**, pero sin colocar los electrodos ni colectores de corriente, únicamente se colocó la membrana entre dos compartimentos **A** y **C**, según el esquema de la **Figura 2.13**, como en un trabajo previo [29]. Uno de los compartimentos (**C**) se rellenó con 7 mL de una disolución acuosa de KOH 1 M, con una concentración determinada de cada producto líquido detectado en los experimentos de CO_2R , lo que simula el electrolito del lado catódico. El otro (**A**) se rellenó con agua desionizada. La difusión de cada producto se monitorizó tomando el contenido de cada compartimento a distintos intervalos (20, 40 y 60 min) y se analizó para medir la concentración.

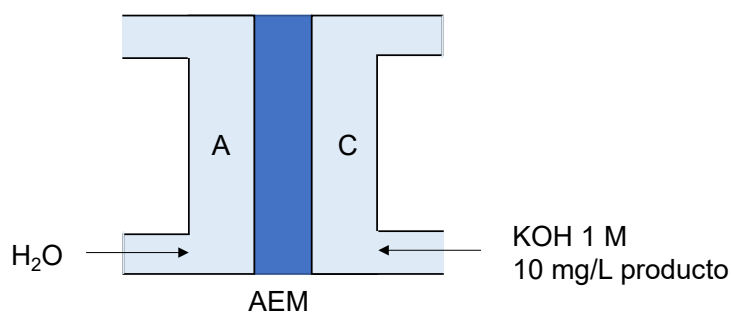


Figura 2.13. Representación esquemática del sistema experimental de difusión.

El coeficiente de difusión de cada producto a través de las dos AEMs comerciales se calculó mediante la **Ecuación 2.34**:

$$D (\text{cm}^2/\text{s}) = \left[\frac{c_A - c_{A0}}{t (\text{s})} \right] \cdot \frac{V_A \cdot L}{A \cdot c_{C0}} \quad (2.34)$$

donde C_A y C_{A0} son las concentraciones final e inicial en el compartimento **A** del compuesto estudiado (mg/L), t es el tiempo de cada experimento (s), V_A es el volumen de cada compartimento, L y A son el espesor (cm) y el área de la membrana (cm²), respectivamente, y C_{C0} (mg/L) es la concentración inicial en el compartimento **C**.

CO₂R en reactor de flujo continuo tipo G-L

Los experimentos de CO₂R en configuración G-L se realizaron con el mismo reactor descrito anteriormente y representado en la **Figura 2.12**. La principal diferencia en el montaje se muestra en la **Figura 2.14**, y consiste en eliminar el canal por el que se aporta el electrolito líquido en el compartimento catódico. Así, la configuración resultante coincide con la representada en la **Figura 1.6c** del Capítulo 1. Al no haber electrolito líquido en el lado del cátodo, el electrodo de referencia se colocó en el compartimento anódico.

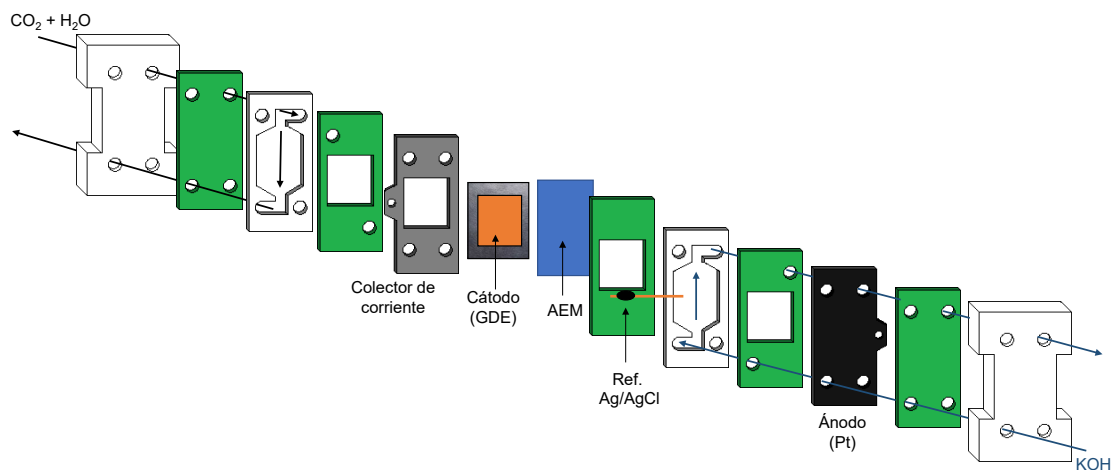


Figura 2.14. Representación de los componentes del reactor de flujo continuo tipo G-L.

La AEM y el GDE se ensamblaron conformando el MEA. En total, se emplearon 5 tipos de MEAs distintos, variando la combinación electrodo + membrana separadora:

- GDE Cu:Fumion + AEM FAA-3.
- GDE Cu:Sustainion + AEM Sustainion.
- GDE Cu:CS + AEM Sustainion.
- GDE Cu:CS + AEM CS:PVA.
- GDE Cu:CS + AEM CuY@CuUZAR-S3/CS:PVA.

En cuanto a las condiciones de operación, el caudal de CO₂ se mantuvo en 100 mL/min y el del anolito líquido en 5,7 mL/min, como en los experimentos en

configuración L-L. Debido a la ausencia de electrolito líquido en el compartimento del cátodo, el agua necesaria como reactivo se aportó humidificando la corriente CO_2 . Para ello, se utilizó un módulo de suministro de vapor de agua (VDM SW-200, Bronkhorst, Países Bajos), con el que se fijó el flujo de vapor de agua en 1 g/h. Los experimentos se redujeron a tres intensidades: 100, 500 y 900 mA/cm². La corriente gaseosa a la salida del reactor se analizó con el mismo microGC, y se calcularon las mismas variables que las descritas anteriormente: FE , r y EE .

Resultados

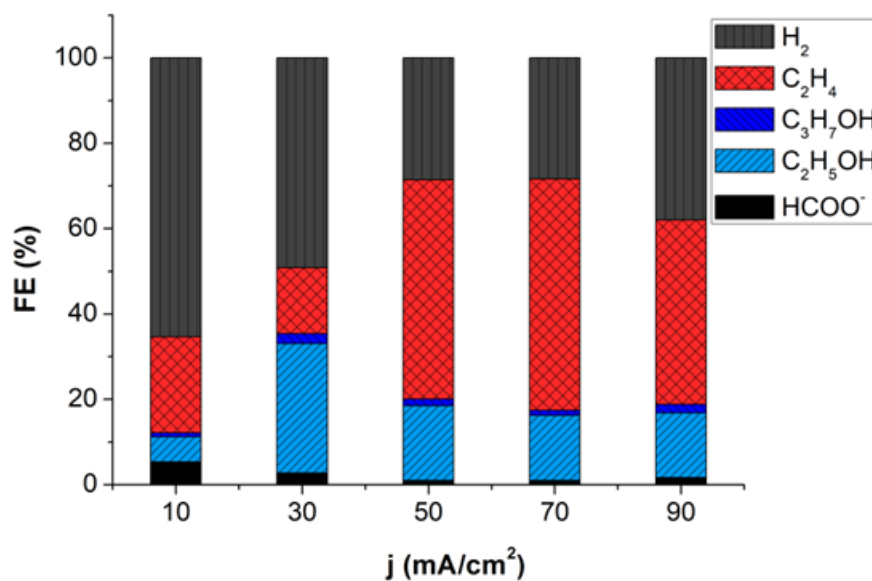
CO_2R en reactor de flujo continuo tipo L-L

La primera tanda de experimentos sirvió para comparar el comportamiento de los materiales comerciales FAA-3 y Sustainion, tanto el ionómero utilizado en la preparación de la capa catalítica como la AEM empleada como electrolito sólido y separador entre los compartimentos anódico y catódico. Se llevaron a cabo experimentos de CO_2R combinando el GDE Cu:Fumion y la AEM FAA-3 por un lado, y el GDE Cu:Sustainion y la AEM Sustainion por otro. En ambos casos, el valor del pH de la disolución de KOH 1M utilizada en el compartimento del cátodo, inicialmente 14, se reduce hasta un valor de 10,7 a una corriente de 100 mA, y 11,8 a 900 mA, por efecto de la carbonatación descrita en el apartado anterior (**Ecuaciones 2.12-2.15**). La menor reducción del pH a 900 mA se atribuye al aumento en la tasa de consumo de CO_2 al incrementar la intensidad, lo que limita el efecto de la carbonatación. El electrolito empleado en el lado del ánodo se mantuvo en un valor constante de pH = 14 durante todos los experimentos.

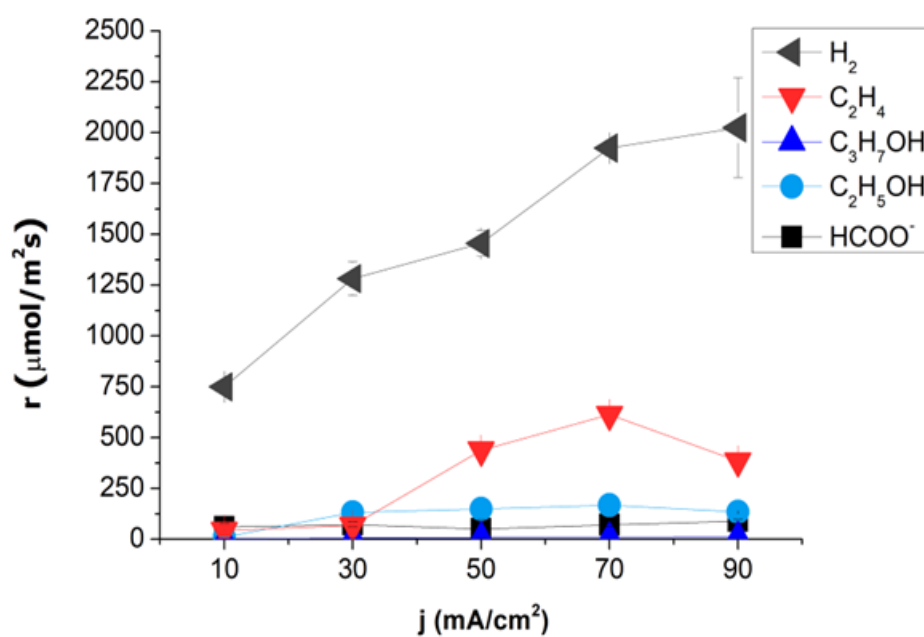
El análisis de las muestras líquidas del lado del cátodo reveló la formación de tres productos: formiato (HCOO^-), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), mientras que los productos identificados en la fase gas fueron etileno (C_2H_4) e hidrógeno (H_2). En el análisis de las muestras tomadas a la salida del compartimento anódico no se detectó ningún producto conteniendo carbono. Esta distribución de productos ha sido reportada en la bibliografía en condiciones similares [109,110]. Kuhl *et al.* estudiaron en profundidad la compleja distribución de productos resultantes de la CO_2R con Cu, reportando hasta 16 productos distintos [65], lo que supone un problema dada la escasa selectividad de este metal hacia un producto en concreto. En este sentido, los resultados obtenidos en los experimentos de esta tesis muestran un interesante fenómeno, ya que no se detectó la formación de CO, producto habitual de la CO_2R en condiciones de alcalinidad [111–113]. También es notable la ausencia de metanol (CH_3OH), el principal producto en los experimentos de CO_2R en la celda sin división estudiada en el apartado

anterior. De hecho, el único producto de un solo C detectado es el HCOO⁻. Las condiciones de alcalinidad, unidas a las mejoras en la transferencia de materia del reactor de flujo en continuo, potencian la formación de enlaces C-C [59,114] de tal forma que, en lugar de CH₃OH, la reacción genera directamente C₂H₅OH en la fase líquida, y C₂H₄ en la fase gas. Cuando Peterson *et al.* describieron los mecanismos de la CO₂R en electrodos de Cu, establecieron que la primera y más sencilla ruta catalítica es la del HCOO⁻, mientras que el CO se genera como intermediario de los productos más complejos [93]. Esto que concuerda con la aparición de HCOO⁻ y la ausencia de CO en favor de productos de C₂.

Las **Figuras 2.15 y 2.16** muestran la distribución de productos en términos de *FE* y de tasa de producción molar obtenidas al emplear la combinación Cu:Fumion + FAA-3 y Cu:Sustainion + Sustainion, respectivamente. La diferencia más notable es la relevante producción de H₂ cuando se utiliza el GDE Cu:Fumion, que se ve también reflejada en el valor de *FE*. Por otro lado, al emplear Sustainion como ionómero aglutinante, la producción de C₂H₄ e H₂ está muy igualada, alcanzando un máximo a 70 mA/cm² de 450,23 y 491,19 μmol/m²s, respectivamente. Pese a la parecida tasa de producción de ambos productos, la *FE* dominante es la del C₂H₄ debido al mayor número de electrones intercambiados en su reacción (ver **Tabla 1.1**). El valor más alto de *FE* a C₂H₄ fue 78,74 % a 10 mA/cm², mientras que al trabajar a 90 mA/m² disminuyó a 63,30 %. Lee *et al.* estudiaron distintos catalizadores metálicos en un reactor de CO₂R en medio alcalino, y solo detectaron C₂H₄ con Cu, si bien el producto principal seguía siendo CO [111]. El otro producto mayoritario obtenido con el GDE Cu:Sustainion es el HCOO⁻, alcanzando la máxima producción a 50 mA/cm² con 532,42 μmol/m²s, muy superior a los 89,88 μmol/m²s generados con el GDE Cu:Fumion a 90 mA/cm². Yang *et al.* utilizaron el ionómero Sustainion en la preparación de GDEs con Sn como catalizador, y establecieron del efecto de este material como ionómero aglutinante en la capa catalítica para la producción de ácido fórmico, mejorando la *FE* y reduciendo el sobrepotencial del electrodo [18]. En concreto, la reducción del sobrepotencial tiene lugar en la transformación del CO₂ en CO₂⁻, el primer intermedio de la reacción, la cual se atribuye al efecto co-catalítico del imidazol, componente del ionómero Sustainion, [115]. Esto explica los mejores resultados obtenidos en esta configuración de reactor con el GDE Cu:Sustainion que con el GDE Cu:Fumion.

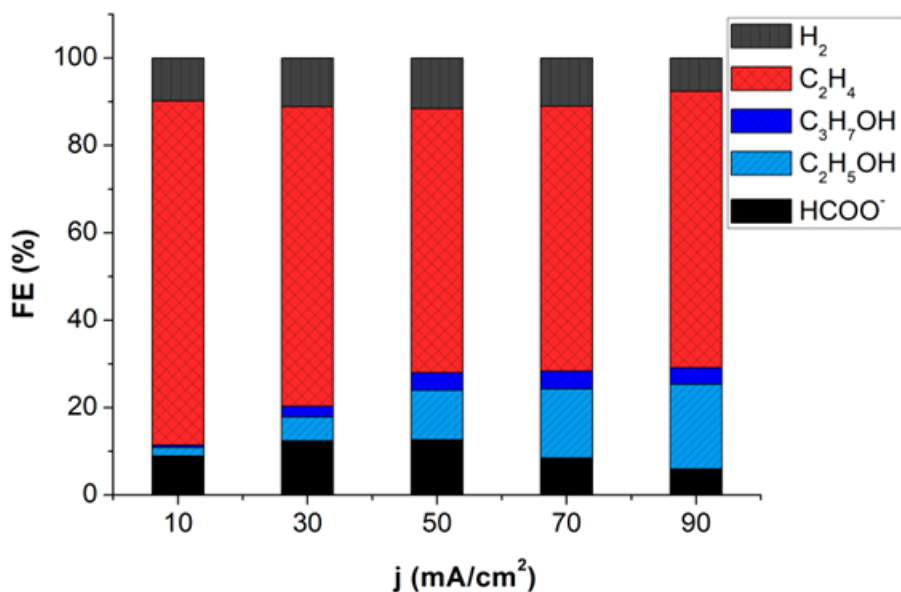


(a)

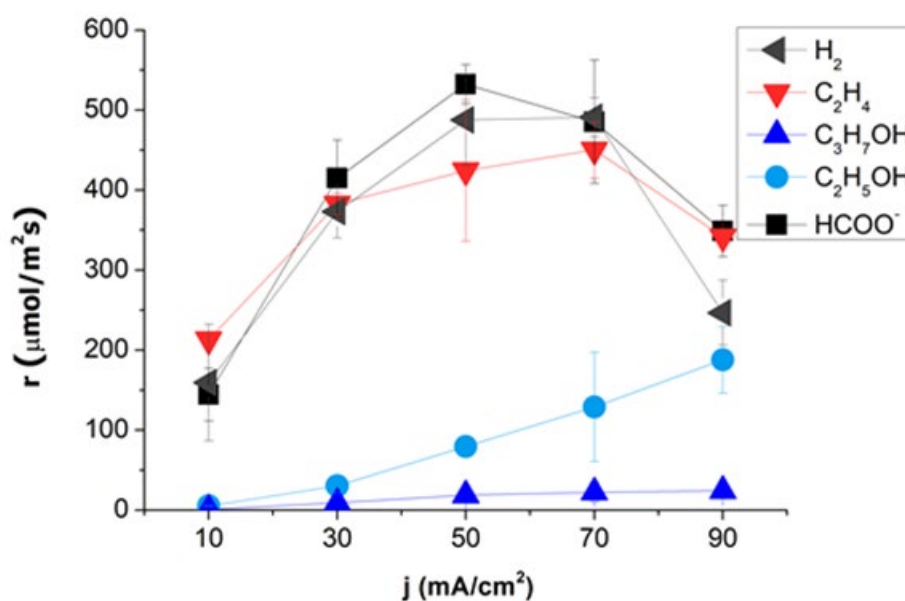


(b)

Figura 2.15. Distribución de los productos generados en la CO_2R en el reactor de flujo continuo tipo L-L con el GDE Cu:Fumion y la AEM FAA-3: (a) FE y (b) r .



(a)



(b)

Figura 2.16. Distribución de los productos generados en la CO₂R en el reactor de flujo continuo tipo L-L con el GDE Cu:Sustainion y la AEM Sustainion: (a) *FE* y (b) *r*.

Además del efecto del ionómero utilizado en la preparación de los electrodos, también se notó la influencia de la AEM empleada como separador entre los dos compartimentos del reactor. La **Figura 2.17** representa el potencial total generado en el reactor a las distintas densidades de corriente aplicadas. En todos los experimentos, el potencial obtenido fue menor al trabajar con la AEM Sustainion. Esto es atribuido a la

mayor conductividad aniónica de la membrana Sustainion, con un valor de 65 mS/cm [18], frente a los 2,92 mS/cm de la AEM FAA-3 [70], lo que reduce las pérdidas óhmicas a través de la membrana. En este sentido, cabe señalar también la notable diferencia entre el carácter hidrófilo de ambas membranas, aspecto que se estudió en el apartado 2.1 de este capítulo. El *WU* de la AEM Sustainion fue del 48 %, mientras que el valor medido para la FAA-3 fue 23 %. Esta propiedad está íntimamente relacionada con la conductividad, puesto que el agua retenida en la membrana modifica su estructura, y facilita el transporte de cargas [116]. Una adecuada gestión del agua en la membrana permite mantener sus propiedades de *IEC* y conductividad durante más tiempo, dando más estabilidad a la AEM [4], si bien la duración de los experimentos no ha permitido estudiar la estabilidad en profundidad.

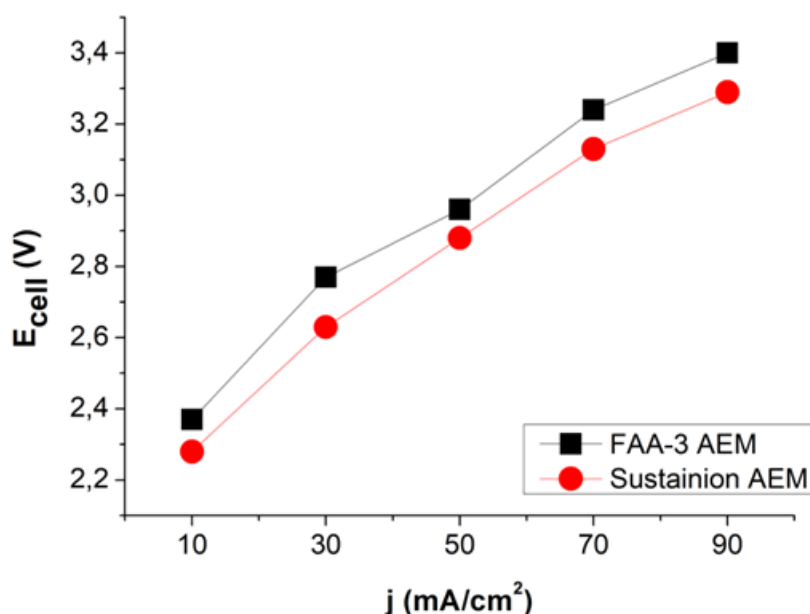


Figura 2.17. Potencial total generado en el reactor a cada densidad de corriente aplicada para las AEMs comerciales.

El rendimiento de la AEM Sustainion, gracias a sus mejores propiedades físico-químicas (conductividad aniónica e hidrofiliidad), se traduce en una mayor *EE* que la AEM FAA-3, como se muestra en las **Tablas 2.14 y 2.15**. En ellas, se compara la *EE* obtenida para los principales productos de la CO_2R con las membranas separadoras FAA-3 y Sustainion y los electrodos Cu:Fumion y Cu:Sustainion, respectivamente. El valor más alto de *EE* se obtiene para el C_2H_4 , aunque se aprecia una disminución al aumentar la densidad de corriente relacionada con la reducción de la *FE* y al aumento en el sobrepotencial del reactor. Por otro lado, la *EE* del $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ crece progresivamente al aumentar la densidad de corriente con el GDE y la AEM de Sustainion.

Tabla 2.14. Potencial total generado en el reactor y *EE* de los principales productos a cada densidad de corriente aplicada en el reactor de flujo continuo L-L con el GDE Cu:Fumion y la AEM FAA-3.

<i>j</i> (mA/cm ²)	<i>E</i> _{cell} (V)	<i>EE</i> _{HCOO⁻} (%)	<i>EE</i> _{C₂H₅OH} (%)	<i>EE</i> _{C₂H₄} (%)
10	-2,37	3,46	2,97	11,49
30	-2,77	1,56	13,24	6,85
50	-2,96	0,51	6,98	20,85
70	-3,24	0,47	5,60	20,23
90	-3,40	0,76	5,28	15,35

Tabla 2.15. Potencial total generado en el reactor y *EE* de los principales productos a cada densidad de corriente aplicada en el reactor de flujo continuo L-L con el GDE Cu:Sustainion y la AEM Sustainion.

<i>j</i> (mA/cm ²)	<i>E</i> _{cell} (V)	<i>EE</i> _{HCOO⁻} (%)	<i>EE</i> _{C₂H₅OH} (%)	<i>EE</i> _{C₂H₄} (%)
10	-2,28	5,78	0,98	40,34
30	-2,63	6,98	2,38	30,44
50	-2,88	6,51	4,52	24,52
70	-3,13	4,02	5,77	22,62
90	-3,29	2,70	6,75	22,47

En vista de los resultados obtenidos con la AEM de Sustainion, se utilizó esta membrana como separador entre los compartimentos del reactor para estudiar el comportamiento del GDE Cu:CS, y comprobar así la viabilidad de sustituir el ionómero comercial, caro y basado en un derivado de líquidos iónicos como es el imidazol, por CS, como biopolímero de fuentes renovables. La **Figura 2.18** muestra la *FE* y la tasa molar de cada producto obtenidas con el electrodo Cu:CS GDE y la AEM Sustainion.

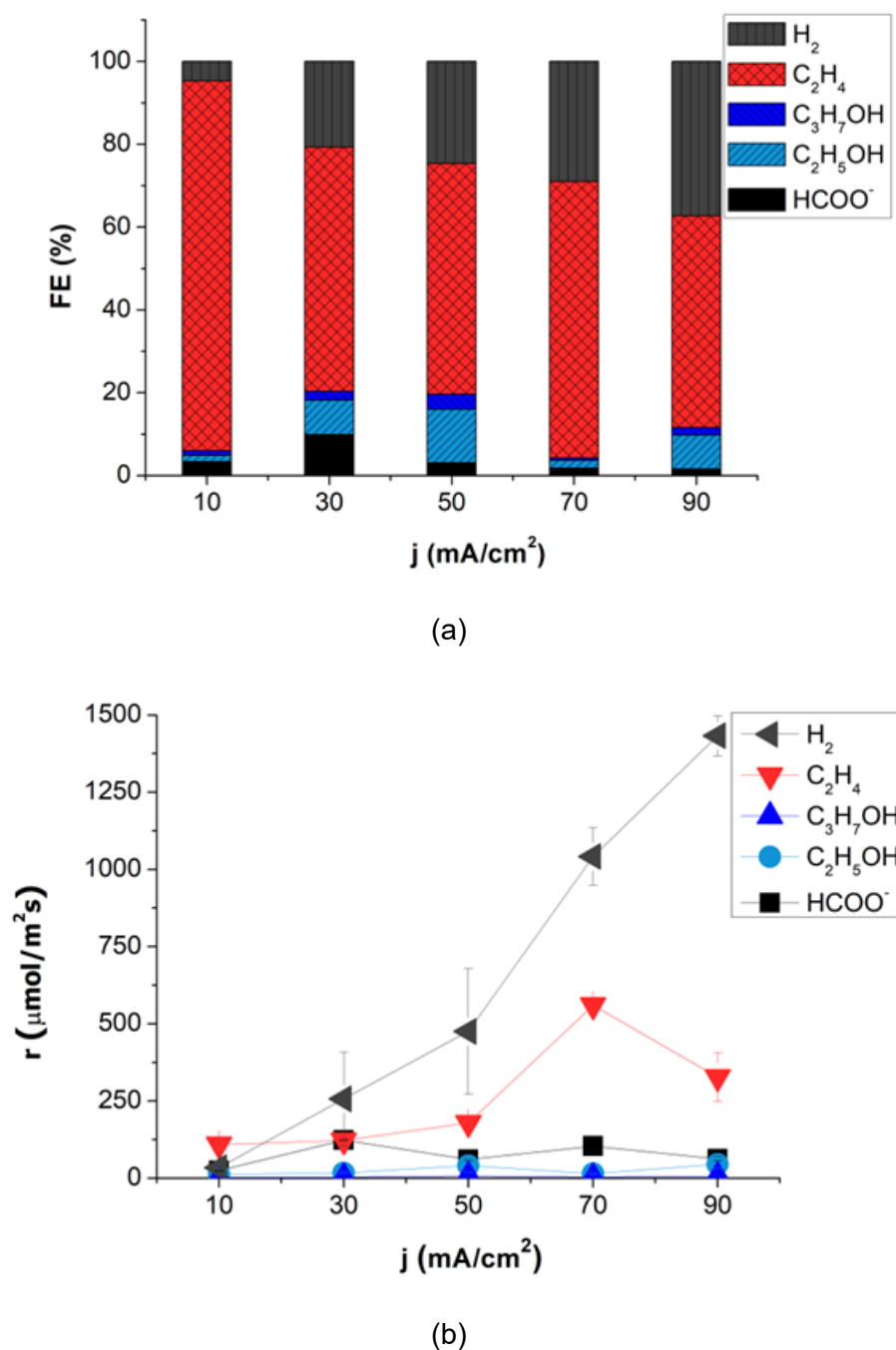


Figura 2.18. Distribución de los productos generados en la CO₂R en el reactor de flujo continuo tipo L-L con el GDE Cu:CS y la AEM Sustainion: (a) *FE* y (b) *r*.

La distribución de productos difiere con respecto al GDE Cu:Sustainion. La generación de HCOO⁻ no se ve favorecida al emplear CS como ionómero aglutinante. Sin embargo, la tasa de producción de C₂H₄ es muy similar a la obtenida con el ionómero comercial. De hecho, el máximo alcanzado a 70 mA/cm² es de 560,05 μmol/m²s, superior al pico de producción del GDE Cu:Sustainion de 532,42 μmol/m²s. Las *FE*s a etileno son comparables y, de nuevo, el valor más alto supera el del electrodo con

Sustainion como ionómero aglutinante: 89,26 % a 10 mA/cm² del GDE Cu:CS frente al 78,74 % del Cu:Sustainion. La causa de este comportamiento puede deberse a las interacciones entre el biopolímero iónico CS y el estado de oxidación del Cu embebido en él, observadas en el apartado de preparación y caracterización de las AEMs, de acuerdo con la bibliografía [8]. En particular, el estado de oxidación del Cu, que ya se estableció que varía al interactuar con el CS podría ser la clave, puesto que los óxidos de Cu favorecen la producción de C₂H₄ en comparación con el Cu metálico [117]. La diferencia principal es que, al igual que ocurría al emplear el ionómero Fumion, la producción de H₂ es mayor con CS que con Sustainion como ionómero aglutinante. No obstante, la tasa molar de producción de H₂ obtenida con el GDE Cu:CS no alcanza valores tan altos como con el GDE Cu:Fumion.

Por otro lado, el potencial generado en el reactor es muy similar que con la combinación del GDE Cu:Sustainion y la AEM Sustainion, puesto que al emplear la misma membrana y el mismo electrolito, las pérdidas óhmicas a través de los medios electrolíticos no difieren. Por tanto, las diferencias en las *EEs* se deben únicamente a las *FEs* mostradas previamente. En la **Tabla 2.16** se resumen estos resultados para al emplear el GDE Cu:CS con la AEM Sustainion.

Tabla 2.16. Potencial total generado en el reactor y *EE* de los principales productos a cada densidad de corriente aplicada en el reactor de flujo continuo L-L con el GDE Cu:CS y la AEM Sustainion.

<i>j</i> (mA/cm ²)	<i>E</i> _{cell} (V)	<i>EE</i> _{HCOO⁻} (%)	<i>EE</i> _{C₂H₅OH} (%)	<i>EE</i> _{C₂H₄} (%)
10	-2,31	2,12	0,75	45,53
30	-2,64	5,52	3,57	25,91
50	-2,96	1,60	5,08	22,34
70	-3,17	0,84	0,69	24,75
90	-3,29	0,73	2,84	18,14

En definitiva, los resultados obtenidos muestran la distribución de productos que se obtienen de la CO₂R con Cu como catalizador, si bien las condiciones de alcalinidad favorecen la formación de productos C₂, especialmente el C₂H₄. Además, el empleo de CS como ionómero aglutinante del catalizador en la capa catalítica de los electrodos resulta prometedor ofreciendo una producción y una *FE* a C₂H₄ comparable e incluso superior al Sustainion. Esto ofrece una alternativa renovable de fabricación al sustituir

los ionómeros comerciales basados en materiales tóxicos y de elevado coste. La comparativa de las dos AEMs comerciales demuestra la importancia de las propiedades estudiadas en el apartado 2.1, que se traducen en un rendimiento diferente en términos de eficiencia energética.

Difusión de productos líquidos a través de las AEMs

El estudio del transporte a través de las AEMs de las especies líquidas generadas en la CO₂R es muy importante, puesto que el cruce de los productos al compartimento anódico a través de la membrana separadora limita el rendimiento del reactor [91,114]. Investigar este fenómeno durante los experimentos de CO₂R es complicado, debido a la potencial reoxidación de los productos en el ánodo, lo que impide conocer la cantidad de producto que atraviesa la membrana en tiempo real. Por tanto, se realizaron experimentos de difusión en ausencia de corriente. La **Tabla 2.17** recoge los valores del coeficiente de difusión obtenidos para los productos HCOO⁻, C₂H₅OH y C₃H₇OH.

Tabla 2.17. Coeficiente de difusión de las tres especies líquidas estudiadas a través de las dos AEMs empleadas en la configuración L-L.

AEM	Espesor (μm)	D_{HCOO^-} (cm/s)	$D_{C_2H_5OH}$ (cm/s)	$D_{C_3H_7OH}$ (cm/s)
FAA-3	78	$4,23 \cdot 10^{-7}$	$10,9 \cdot 10^{-7}$	$9,31 \cdot 10^{-7}$
Sustainion	101	$7,75 \cdot 10^{-7}$	$5,57 \cdot 10^{-7}$	$3,87 \cdot 10^{-7}$

Los coeficientes de difusión calculados están en el orden de magnitud de los reportados en la bibliografía para etanol con membranas basadas en poli (óxido de p-fenileno) funcionalizadas con imidazol [116] y para n-propanol con membranas basadas en CS:PVA [29]. Estos resultados justifican la ausencia de productos líquidos a la salida del ánodo, y respaldan el uso de estas AEMs como barrera entre electrodos ya que evitan el cruce de productos entre los compartimentos del reactor.

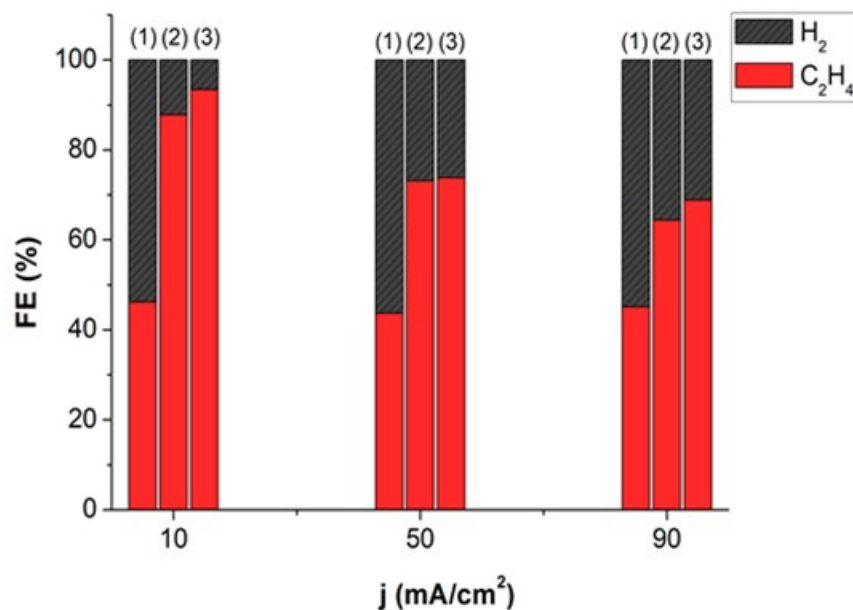
Un aspecto a remarcar de estos resultados es que, si bien los coeficientes de difusividad obtenidos son muy bajos en todos los casos, la AEM Sustainion ofrece menor difusividad de alcoholes y mayor difusividad de HCOO⁻ que la membrana FAA-3. Esto puede deberse a que el HCOO⁻ es una especie aniónica y por tanto tiene más facilidad para transportarse a través de una membrana cuya IEC es mayor [4].

CO₂R en reactor de flujo continuo tipo G-L

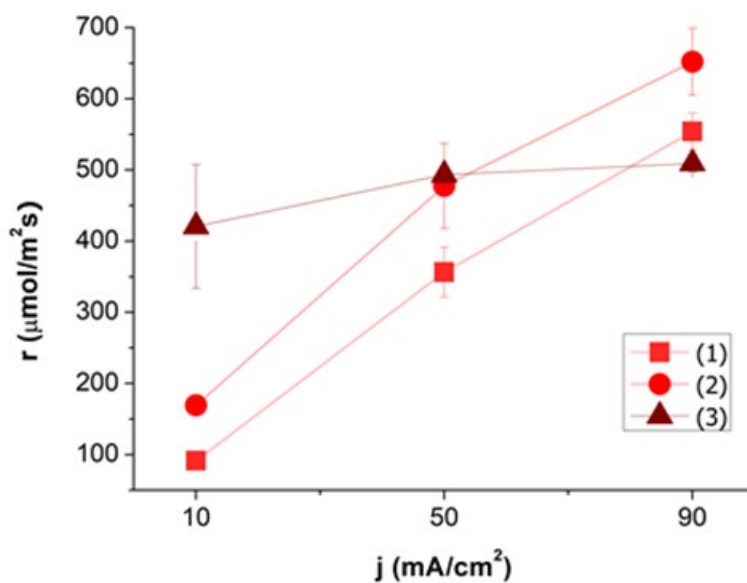
La configuración L-L sirvió para caracterizar la distribución de productos obtenidos con los GDEs con Cu como catalizador en las condiciones de alta alcalinidad aplicadas. Se estudió el efecto del aglutinante de la capa catalítica, comparando dos ionómeros comerciales y el CS como alternativa sostenible, así como el rendimiento de dos AEMs comerciales como separador entre los electrodos. Ante los prometedores resultados obtenidos en la formación de C₂H₄, se optó por configurar un reactor tipo G-L, suprimiendo el electrolito líquido en el compartimento del cátodo, para fomentar la generación de productos gaseosos y facilitar la separación de los productos. El suministro de agua en la corriente gaseosa es esencial en esta configuración, para que aporten los protones necesarios para la reacción. Para un caudal de CO₂ de 100 mL/min, un suministro de 1 g/h de vapor de agua satura de humedad la corriente gaseosa. En el compartimento anódico, se aportó una disolución de KOH 1 M como electrolito, el cual mantuvo el pH constante a un valor de 14 durante todo el experimento.

El papel de la membrana cobra mayor relevancia en la configuración G-L. La combinación del electrodo, típicamente un GDE, con la IEM en lo que se conoce como MEA supone que tanto el transporte de iones y agua como las condiciones de pH en las inmediaciones del catalizador sean regulados por el electrolito sólido [97,118–120]. De esta forma, la selección de AEMs permite trabajar en un medio alcalino que limita la HER y favorece la formación de enlaces C-C en los catalizadores de Cu [121–123], con lo que se pretende mejorar los resultados anteriores en la producción de C₂H₄.

Los tres primeros MEAs estudiados se ensamblaron con las mismas combinaciones de GDE + AEM que en la configuración L-L: (1) Cu:Fumion + FAA-3, (2) Cu:Sustainon + Sustainion y (3) Cu:CS + Sustainion. La **Figura 2.19** representa los resultados obtenidos en la CO₂R con estos MEAs a distintas densidades de corriente. Al no haber corriente líquida en el compartimento del cátodo, no se obtuvo ninguna muestra para analizar, por lo que los únicos productos detectados fueron C₂H₄ y H₂.



(a)



(b)

Figura 2.19. (a) FE y (b) r de C_2H_4 en los experimentos de CO_2R en el reactor de flujo continuo G-L. Los índices en las gráficas hacen referencia al MEA empleado; (1) GDE Cu:Fumion + AEM FAA-3, (2) GDE Cu:Sustainion + AEM Sustainion y (3) GCE Cu:CS + AEM Sustainion.

Al igual que en la configuración L-L, el MEA preparado con el ionómero Fumion como aglutinante del electrodo y la AEM FAA-3 proporciona peores resultados que el MEA con los materiales Sustainion. La producción de C_2H_4 con el primer MEA aumenta de $91,28 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$ (10 mA/cm^2) a $556,7 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$ (90 mA/cm^2), mientras que con el

MEA de Sustainion la producción es de 169,3 y 652,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ a las mismas densidades de corriente. De nuevo, la producción de H₂ se intensifica con el GDE con Fumion como aglutinante, superando los 4.000 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ a 90 mA/cm^2 , lo que explica que, pese a que la producción de C₂H₄ crezca, la *FE* a este producto se mantenga constante en torno al 40 % a todas las densidades de corriente. Por otro lado, con el MEA de Sustainion también aumenta la producción de H₂ al incrementar la densidad de corriente, causando una reducción de la *FE* a C₂H₄ desde el 87,7 % (10 mA/cm^2) al 64,4 % (90 mA/cm^2).

La sustitución del Sustainion por el biopolímero CS como aglutinante resulta de lo más prometedora. Los valores de *FE* a C₂H₄ obtenidos con el GDE Cu:CS son los más elevados a todas las densidades de corriente estudiadas, con un máximo valor a 10 mA/cm^2 del 93,4 %, y una producción de 420,6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$. A 90 mA/cm^2 , la *FE* se reduce al 68,9 % por la mayor incidencia de la HER, aunque sigue siendo una selectividad mayor que con los ionómeros comerciales. No obstante, la producción a 90 mA/cm^2 con este MEA no alcanza la de los MEAs anteriores, como se aprecia en la **Figura 2.19b**, alcanzando un valor de 509,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$. Esto puede deberse a una menor estabilidad del GDE al emplear CS como aglutinante, puesto que los tres experimentos se realizaron con el mismo electrodo, y ya se observó en el apartado 2.2 cómo este GDE es vulnerable a la pérdida de material catalítico.

La comparación del potencial generado en el reactor con cada MEA es similar a la presentada en la configuración anterior, como se muestra en la **Figura 2.20**.

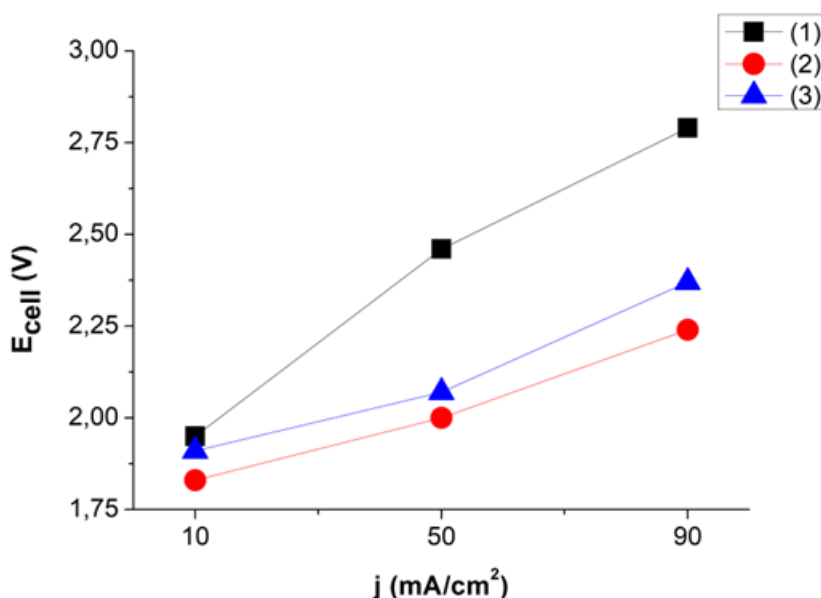


Figura 2.20. Potencial generado en el reactor a cada densidad de corriente con los distintos MEAs: (1) GDE Cu:Fumion + AEM FAA-3, (2) GDE Cu:Sustainion + AEM Sustainion y (3) GCE Cu:CS + AEM Sustainion.

En esta configuración, los potenciales generados en el reactor son menores que en el reactor L-L (**Figura 2.17**). Esto se debe a la supresión del electrolito líquido y a la consiguiente eliminación de una resistencia al transporte de cargas, reduciendo así el sobrepotencial óhmico, de acuerdo con el trabajo de Gabardo *et al.* [122]. Además, se hace más notable la diferencia entre potenciales al emplear la AEM FAA-3 (MEA (1)) y la AEM Sustainion (MEAs (2 y 3)), debido a la mayor conductividad de esta última. Esto se explica porque en la configuración L-L, la principal resistencia al transporte de iones es el propio electrolito líquido, pues la distancia entre el electrodo y la AEM en el reactor es de 3 mm, mientras que la distancia que recorren los iones a través de la membrana es su propio espesor, de 78 μm y 101 μm para la FAA-3 y la Sustainion, respectivamente.

Las ventajas de la configuración G-L frente a la L-L se ven reflejadas en la *EE* a C_2H_4 . Los valores de *FE* alcanzados son superiores en esta configuración, como se observa al comparar la **Figura 2.19** con las **Figuras 2.15**, **2.16** y **2.18**, gracias a la ausencia de productos líquidos que compitan con la producción de C_2H_4 , y además el potencial generado en el reactor es menor. La **Tabla 2.18** resume los resultados obtenidos con los tres MEAs:

Tabla 2.18. Potencial total generado en el reactor y *EE* a C_2H_4 a cada densidad de corriente aplicada en el reactor de flujo continuo G-L con los tres MEAs.

j (mA/cm ²)	Cu:Fumion + FAA-3		Cu:Sustainion + Sustainion		Cu:CS + Sustainion	
	E_{cell} (V)	$EE_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%)	E_{cell} (V)	$EE_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%)	E_{cell} (V)	$EE_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%)
10	1,95	27,64	1,83	56,05	1,91	57,29
50	2,46	20,74	2,00	42,66	2,07	41,68
90	2,79	18,91	2,24	33,57	2,37	34,07

Las elevadas *FEs* conseguidas con los GDEs Cu:Sustainion y Cu:CS, sumada al reducido sobrepotencial que se genera en el reactor al emplear la AEM Sustainion, permiten alcanzar unos valores de *EE* a C_2H_4 superiores al 50 % a 10 mA/cm², que se ven reducidos al aplicar mayores densidades de corriente, debido a la preponderancia de la HER y al aumento del sobrepotencial. Estos valores son comparables e incluso superiores a lo reportado en la bibliografía. En concreto, García de Arquer alcanzaron una *EE* a C_2H_4 del 45 %, si bien a densidades de corriente muy superiores, de hasta 1 A/cm² [124]. Estos resultados son posibles gracias a la ausencia de CO, lo que

proporciona una gran selectividad a C₂H₄. En todos los experimentos realizados, el análisis de la corriente gaseosa reveló únicamente trazas tanto de CO como de metano (CH₄) (<< 1 ppmv). La ausencia de CO es un resultado muy relevante que permite minimizar el siguiente paso de purificación del C₂H₄. Como se comentó en la discusión de los resultados del reactor L-L, el CO es un intermediario en la producción de los productos C₂, de ahí la importancia del medio alcalino que favorece los enlaces C-C y permite mejorar la selectividad a productos como C₂H₄ o C₂H₅OH en detrimento del CO [121,125,126].

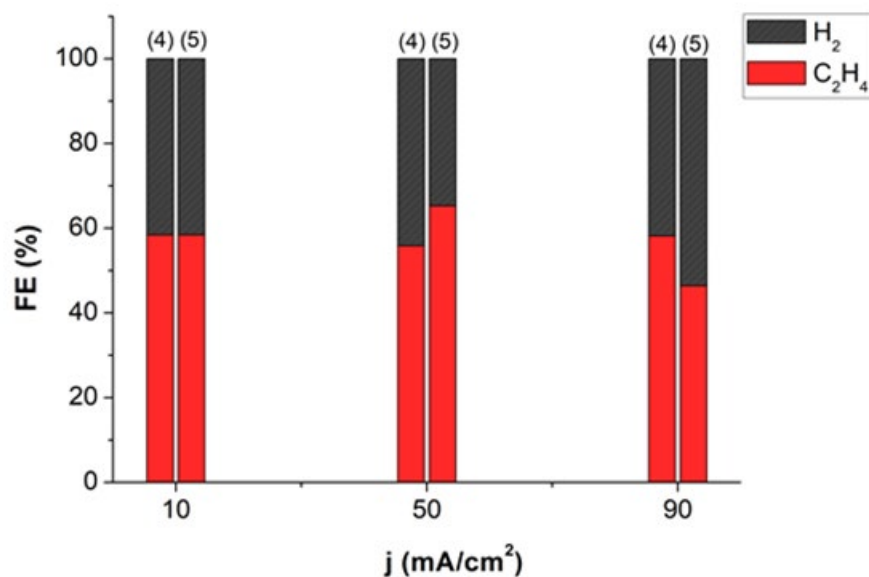
Estos resultados refrendan la selección de CS como aglutinante en la preparación de GDEs basados en Cu, abriendo una oportunidad a mejorar la sostenibilidad del proceso de CO₂R a C₂H₄ en medio alcalino, mediante la sustitución de compuestos tóxicos y de alto coste por un biopolímero procedente de fuentes renovables.

Por último, vistos los prometedores resultados que proporciona el CS como sustituto de los materiales comerciales en la preparación de electrodos, también se ha probado el empleo de las membranas de CS:PVA como separador entre los compartimentos del reactor. En concreto, las AEMs que se aplicaron en el reactor de flujo en continuo fueron la membrana polimérica CS:PVA, y una MMM con los dos materiales inorgánicos basados en Cu más prometedores: CuUZAR-S3 por su mejora de la conductividad aniónica, IEC e hidrofiliidad, y el CuY por la mejora de la estabilidad mecánica de la membrana.

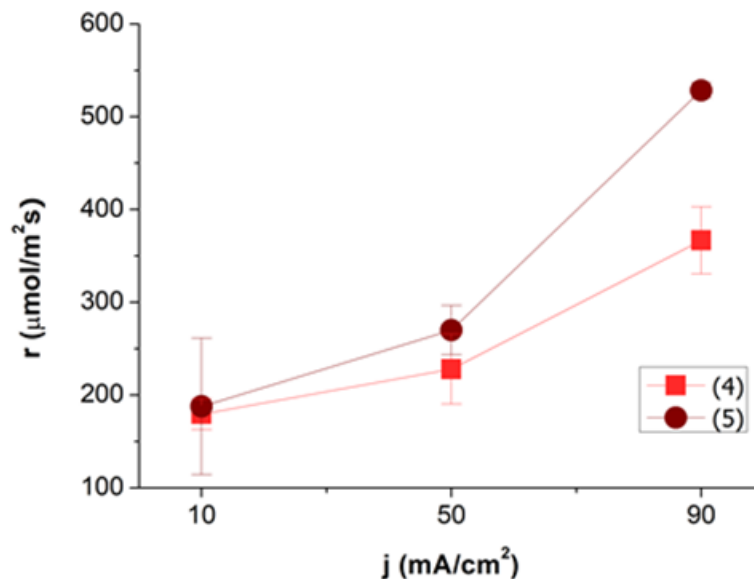
Estas membranas se emplearon en la configuración G-L, conformando un MEA junto con el GDE Cu:CS. La **Figura 2.21** representa los resultados en la producción de C₂H₄ con estos MEAs, la notación hace referencia a la combinación GDE Cu:CS + AEM CS:PVA (4) y GDE Cu:CS + AEM CuY@CuUZAR-S3/CS:PVA (5).

La producción de C₂H₄ aumentó progresivamente al incrementar la densidad de corriente aplicada con ambos MEAs, al igual que con los MEAs comerciales, y en contraste con el MEA de GDE Cu:CS + AEM Sustainion (**Figura 2.19**). La tasa molar producción más alta, alcanzada a los 90 mA/cm², fue de 366,7 μmol/m²s y 528,4 μmol/m²s para los MEAs con las membranas CS:PVA y CuY@CuUZAR-S3/CS:PVA, respectivamente. Para esta última, el valor de la producción molar de etileno fue muy similar al obtenido con el electrodo de Cu:CS y la AEM Sustainion. Por tanto, la sustitución de la AEM comercial por una MMM de materiales abundantes y de fuentes renovables no limita la producción de C₂H₄. Sin embargo, la HER cobró relevancia al usar estos MEAs, dando peores valores de *FE* a C₂H₄. Esto puede deberse a la

reducción en la conductividad aniónica y el *IEC* de las membranas de CS:PVA con respecto a la Sustainion, lo que genera mayores sobrepotenciales en el electrodo y en el reactor, favoreciendo la formación de H_2 [75].



(a)



(b)

Figura 2.21. (a) *FE* y (b) *r* de C_2H_4 en los experimentos de CO_2R en el reactor de flujo continuo G-L. Los índices en las gráficas hacen referencia al MEA empleado; (4) GDE Cu:CS + AEM CS:PVA y (5) GDE Cu:CS + AEM CuY@CuUZAR-S3/CS:PVA.

De nuevo, no se detectó CO a la salida de la corriente gaseosa. Es por tanto posible que las condiciones de alcalinidad, en esta configuración aportadas por la AEM usada como electrolito sólido, sean suficientes para acelerar la transformación de CO en C₂H₄, independientemente del MEA utilizado. Por otro lado, la gestión del agua constituye un importante aspecto en el desempeño de las AEMs, especialmente en esta configuración en la que el agua llega a la membrana de dos formas distintas a cada lado: desde el electrolito líquido en el compartimento anódico y desde la corriente de CO₂ humidificada en el catódico [127]. Al ser el agua la especie que aporta los protones necesarios para la transformación del CO₂ en C₂H₄, la gran hidrofiliidad de las membranas basadas en CS:PVA puede fomentar la protonación del CO y su rápida conversión en productos de varios carbonos, pero también favorecer la generación de H₂ a partir de todo esa agua retenida. Esto explicaría los buenos resultados de productividad y la menor selectividad en términos de *FE* en comparación con el MEA compuesto del mismo GDE y la AEM Sustainion.

En relación con lo comentado acerca de los mayores sobrepotenciales generados en el reactor por la limitada conductividad de las AEMs de CS:PVA con respecto a la Sustainion, la *EE* a C₂H₄ se vio muy comprometida. La **Tabla 2.19** muestra estos resultados junto con los potenciales generados en el reactor. Claramente, el comportamiento de las membranas preparadas con CS:PVA genera unos potenciales superiores a los de los MEAs con membranas comerciales. Estos potenciales son más acordes a los de la bibliografía en la misma configuración [122], generando unos valores de *EE* inferiores a las obtenidas previamente en este trabajo.

Tabla 2.19. Potencial total generado en el reactor y *EE* a C₂H₄ a cada densidad de corriente aplicada en el reactor de flujo continuo G-L con los MEAs basados en CS.

<i>j</i> (mA/cm ²)	Cu:CS + CS:PVA		Cu:CS + CuY@CuUZAR-S3/CS:PVA	
	<i>E</i> _{cell} (V)	<i>EE</i> _{C₂H₄} (%)	<i>E</i> _{cell} (V)	<i>EE</i> _{C₂H₄} (%)
10	3,24	14,32	2,80	23,79
50	4,56	14,24	4,20	18,15
90	5,12	13,55	5,01	10,82

En definitiva, el empleo del CS como alternativa proveniente de fuentes renovables en la preparación de electrodos y membranas para la CO₂R es prometedor. Su empleo como aglutinante de la capa catalítica del electrodo proporciona resultados

comparables e incluso superiores a los de los ionómeros comerciales. Por otro lado, el uso de AEMs basadas en CS y PVA como separador entre ánodo y cátodo no limita la producción de C_2H_4 , pero si reduce la *FE* y aumenta el potencial generado en el reactor.

2.3.2. Electro reducción de CO_2 con MCEs

Los resultados del GDE con CS como aglutinante resultaron prometedores para la CO_2R hacia C_2H_4 . El único inconveniente con respecto a los ionómeros comerciales fue la estabilidad, porque en el último experimento a 90 mA/cm^2 su rendimiento en la producción de C_2H_4 se vio limitado. Aportando un electrolito sólido rico en OH^- se puede controlar el transporte difusivo hacia el catalizador, lo que resulta en una mejora de la estabilidad del electrodo [62, 72]. De esta forma, la fabricación de MCEs recubriendo el GDE Cu:CS con distintas membranas basadas en CS:PVA surge como respuesta a esta problemática. De los cuatro MCEs estudiados en el apartado 2.2, se han seleccionado tres:

- MCE con recubrimiento de una membrana de CS:PVA.
- MCE con recubrimiento de una MMM de CuUZAR-S3/CS:PVA.
- MCE con recubrimiento de una MMM de CuY/CS:PVA.

Dada la dificultad en la preparación de la membrana con relleno de nanopartículas de Cu, y su nula actividad catalítica a metanol observada en el apartado 2.2, este electrodo se descartó para el estudio de la CO_2R en el reactor de flujo continuo.

Materiales y métodos

Tanto los materiales como el método de preparación de los MCEs ya han sido descritos en el apartado 2.2 de este capítulo. En cuanto a los componentes del reactor, el ánodo y el electrodo de referencia fueron los mismos que en el estudio de los GDEs, y los electrolitos usados de nuevo fueron disoluciones 1 M de KOH. Para estos experimentos, la única AEM empleada como barrera entre electrodos fue la Sustainion X-37, en vista de su mejor rendimiento con respecto a la FAA-3 y a las membranas de CS:PVA.

CO_2R en reactor de flujo continuo tipo L-L

En modo L-L el sistema experimental no se modificó con respecto a los experimentos con los GDEs (**Figura 2.12**). Se utilizó el mismo reactor electroquímico tipo filtro-prensa y se aplicaron las mismas condiciones de operación: flujo de CO_2 establecido en 100 mL/min , caudal de los electrolitos fijado en $5,7\text{ mL/min}$ e intensidades

de corriente establecidas en 100, 500 y 900 mA. La principal distinción fue que, previamente, se realizaron experimentos cambiando la orientación del MCE, con el objetivo de estudiar el efecto de la capa de recubrimiento de membrana. Se realizaron experimentos con el MCE con recubrimiento polimérico CS:PVA, a -1 V vs Ag/AgCl y a -2 V vs Ag/AgCl colocando el electrodo como se muestra en la **Figura 2.22**.

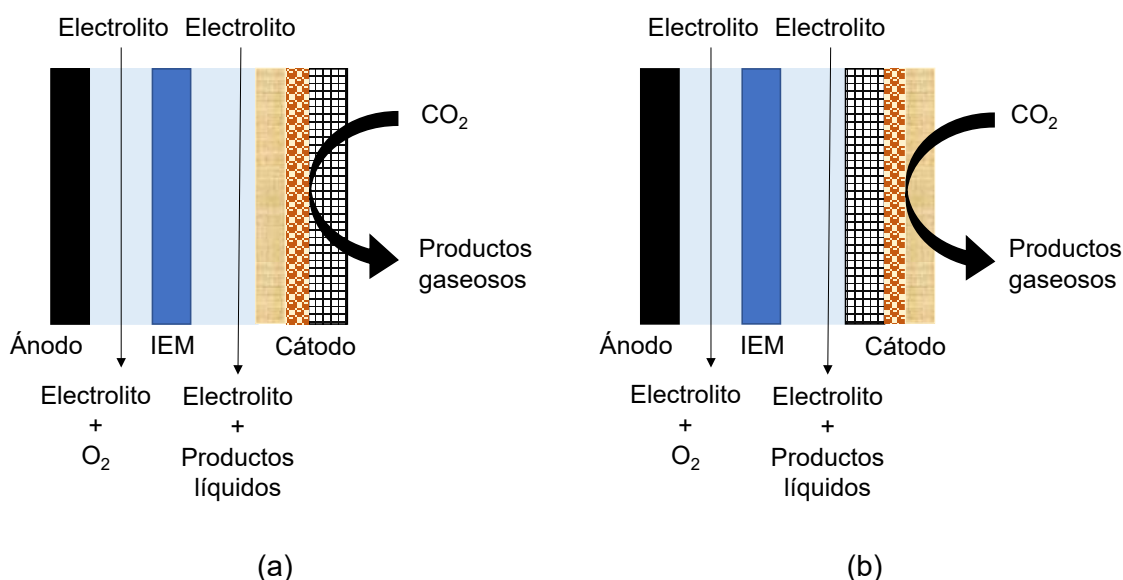


Figura 2.22. Distinción entre las dos orientaciones del MCE CS:PVA estudiadas en el reactor de flujo continuo tipo L-L.

Al colocar el electrodo de la forma representada en la **Figura 2.22a**, el CO₂ alcanza la capa catalítica a través de la GDL, como en los experimentos con los GDEs, y el recubrimiento de membrana sirve como capa protectora e interfase electrolítica sólida entre el catalizador y el medio acuoso. Por otro lado, dada la selectividad al transporte de CO₂ de las membranas de CS, mediante la orientación representada en la **Figura 2.22b** el CO₂ llega al catalizador a través de la propia membrana, generando una gran concentración de este gas en el electrolito sólido rico en OH⁻. El análisis de la fase líquida y de la gaseosa se realizó con los mismo equipos y métodos que en el caso de los experimentos llevados a cabo con los GDEs.

Los experimentos a intensidades constantes se realizaron con los tres MCEs seleccionados.

CO₂R en reactor de flujo continuo tipo G-L

El sistema experimental para la producción de C₂H₄ en configuración G-L es idéntico al descrito con los GDEs, acoplando los tres MCEs a la AEM Sustainion, mostrado en la **Figura 2.14**.

Resultados

CO₂R en reactor de flujo continuo L-L

Los primeros experimentos de CO₂R con los MCEs sirvieron para estudiar el efecto de la capa de recubrimiento en función de su orientación dentro del reactor de flujo continuo. El análisis de la fase líquida a la salida del reactor reveló la formación de HCOO⁻, C₂H₅OH y C₃H₇OH, al igual que con los GDEs. Sin embargo, la producción de estas especies fue muy distinta al modificar la orientación del MCE. La **Figura 2.23** muestra esta diferencia en términos de *FE*.

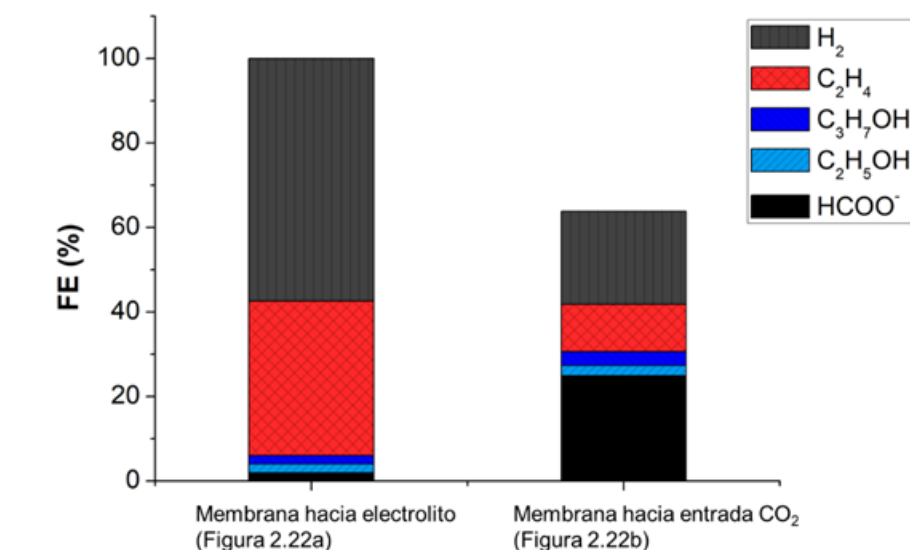


Figura 2.23. Distribución de productos en términos de *FE* en los experimentos a -2 V vs Ag/AgCl con el MCE con recubrimiento CS:PVA.

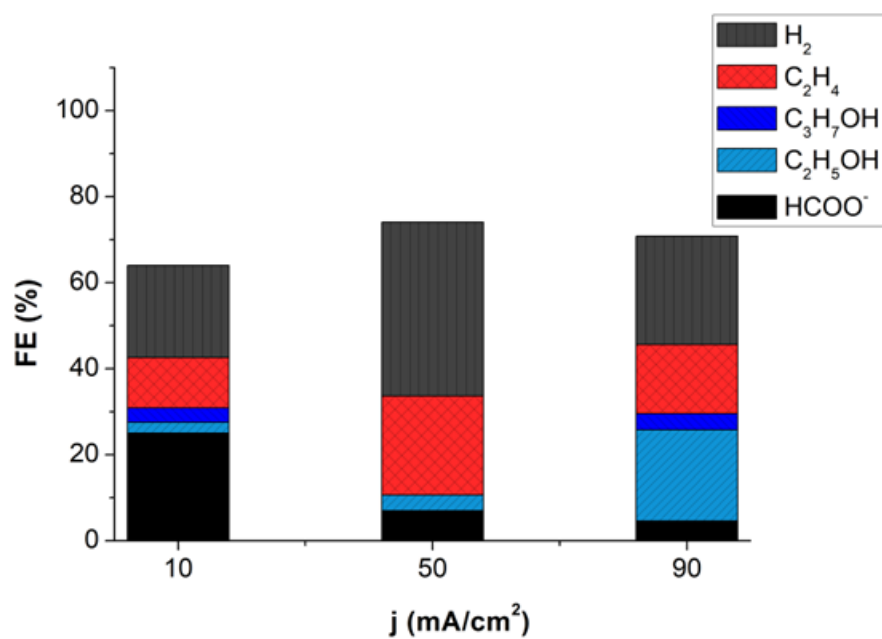
Como se puede observar, la principal distinción reside en que, al orientar la membrana del MCE hacia el electrolito, prácticamente solo se detectaron los productos de la corriente gaseosa: C₂H₄ y H₂. Esto puede deberse a que el recubrimiento ejerce de barrera para el transporte de los productos líquidos, dificultando su salida del reactor a través del electrolito líquido. Por otro lado, al colocar el MCE con el recubrimiento hacia la entrada de CO₂, se apreció un notable incremento en la producción de HCOO⁻, de 12,76 μmol/m²s (electrodo orientado como en la **Figura 2.22a**), a 134,61 μmol/m²s (orientación según la **Figura 2.22b**). Este resultado se aprecia también en la

comparación de las *FEs* que se muestran en la **Figura 2.23**: 2,19 % y 24,93 %, respectivamente. Además, se redujeron las producciones de los productos gaseosos, de tal forma que la *FE* total solo alcanzó el 60 %. De nuevo, la explicación de esta dispar distribución de productos puede ser el efecto barrera de la capa de recubrimiento, en esta ocasión hacia la fase gaseosa, impidiendo recuperar gran parte del C₂H₄ y del H₂ que se generan.

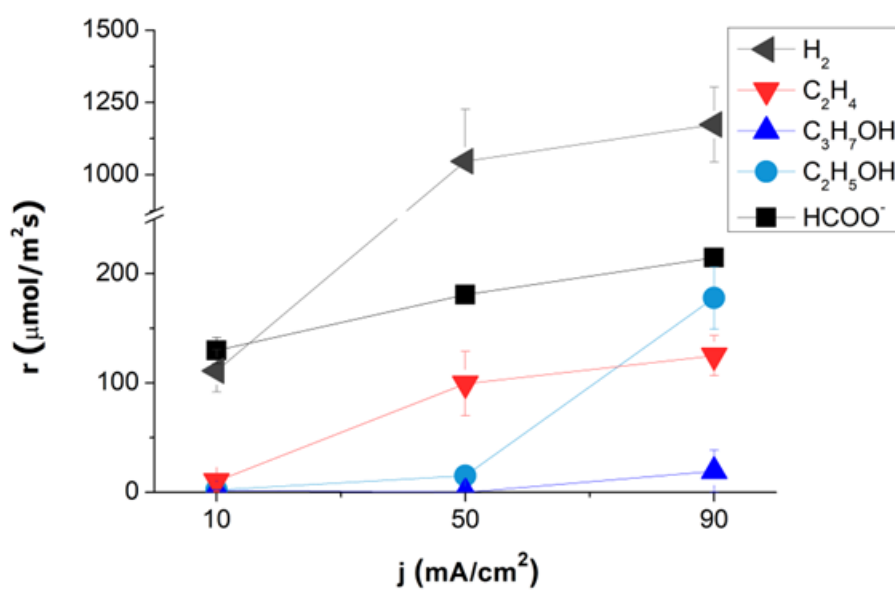
La principal conclusión extraída de estos experimentos es que la orientación de la capa de recubrimiento del MCE tiene una gran influencia en el desarrollo del proceso de CO₂R. Al aplicar el MCE de forma similar al GDE (**Figura 2.22a**), se fomenta la obtención de productos gaseosos, mientras que al orientar la capa de recubrimiento hacia la entrada de CO₂ (**Figura 2.22b**), se comprobó el aumento en la producción de HCOO⁻. Por tanto, para los experimentos a intensidad constante en la configuración L-L, se optó por la segunda orientación para estudiar la producción de productos líquidos.

En las **Figuras 2.24, 2.25 y 2.26** se representan las *FEs* a cada producto y las tasas molares de producción en función de la densidad de corriente aplicada, para los MCEs con recubrimiento CS:PVA, CuUZAR-S3/CS:PVA y CuY/CS:PVA, respectivamente.

Con los tres MCEs, las mayores tasas de producción molar son para H₂, especialmente con el MCE recubierto con la membrana de CS:PVA polimérica, obteniendo producciones superiores a los 1000 μmol/m²s tanto a 50 como a 90 mA/cm². La producción de C₂H₄ es similar con los tres electrodos, lo que puede atribuirse a que la salida de este gas del reactor está limitada por la difusión que debe realizar a través del recubrimiento de membrana. De hecho, en solo un experimento se alcanza el 100 % de *FE* total (**Figura 2.26** a 10 mA/cm²), por lo que la generación real de C₂H₄ podría ser mayor, pero las limitaciones en la transferencia de materia impiden que se recoja este producto a la salida del reactor.

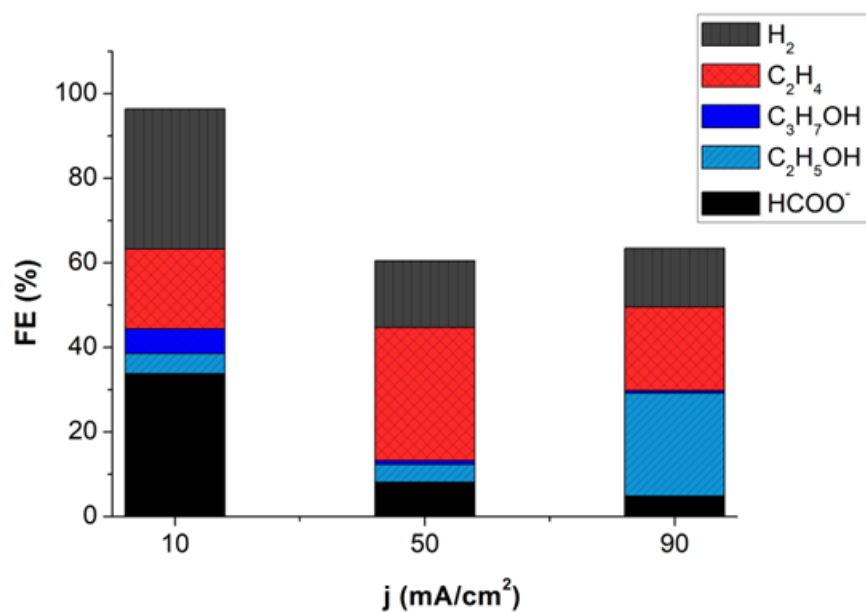


(a)

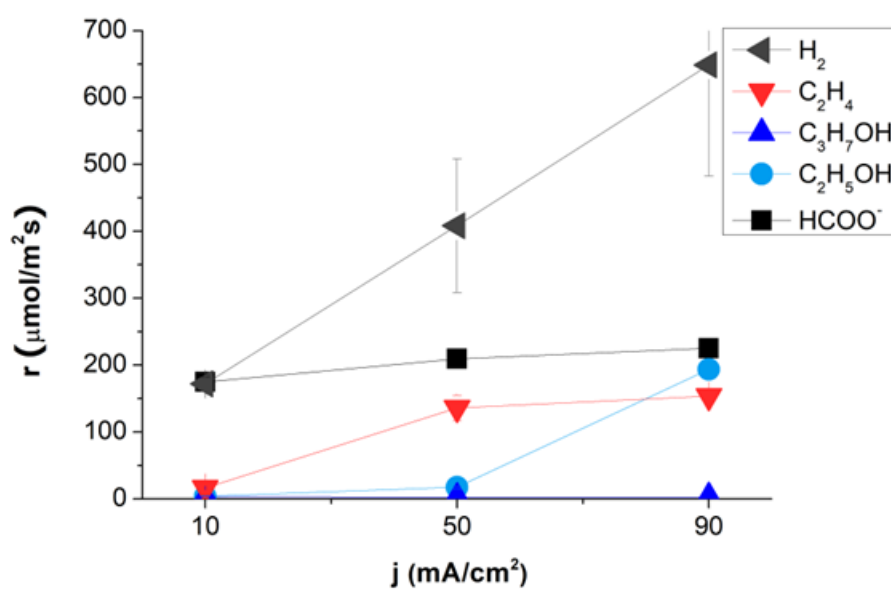


(b)

Figura 2.24. Distribución de los productos generados en la CO₂R en el reactor de flujo continuo tipo L-L con el MCE con recubrimiento de CS:PVA: (a) *FE* y (b) *r*.



(a)



(b)

Figura 2.25. Distribución de los productos generados en la CO₂R en el reactor de flujo continuo tipo L-L con el MCE con recubrimiento de CuUZAR-S3/CS:PVA: (a) FE y (b) r .

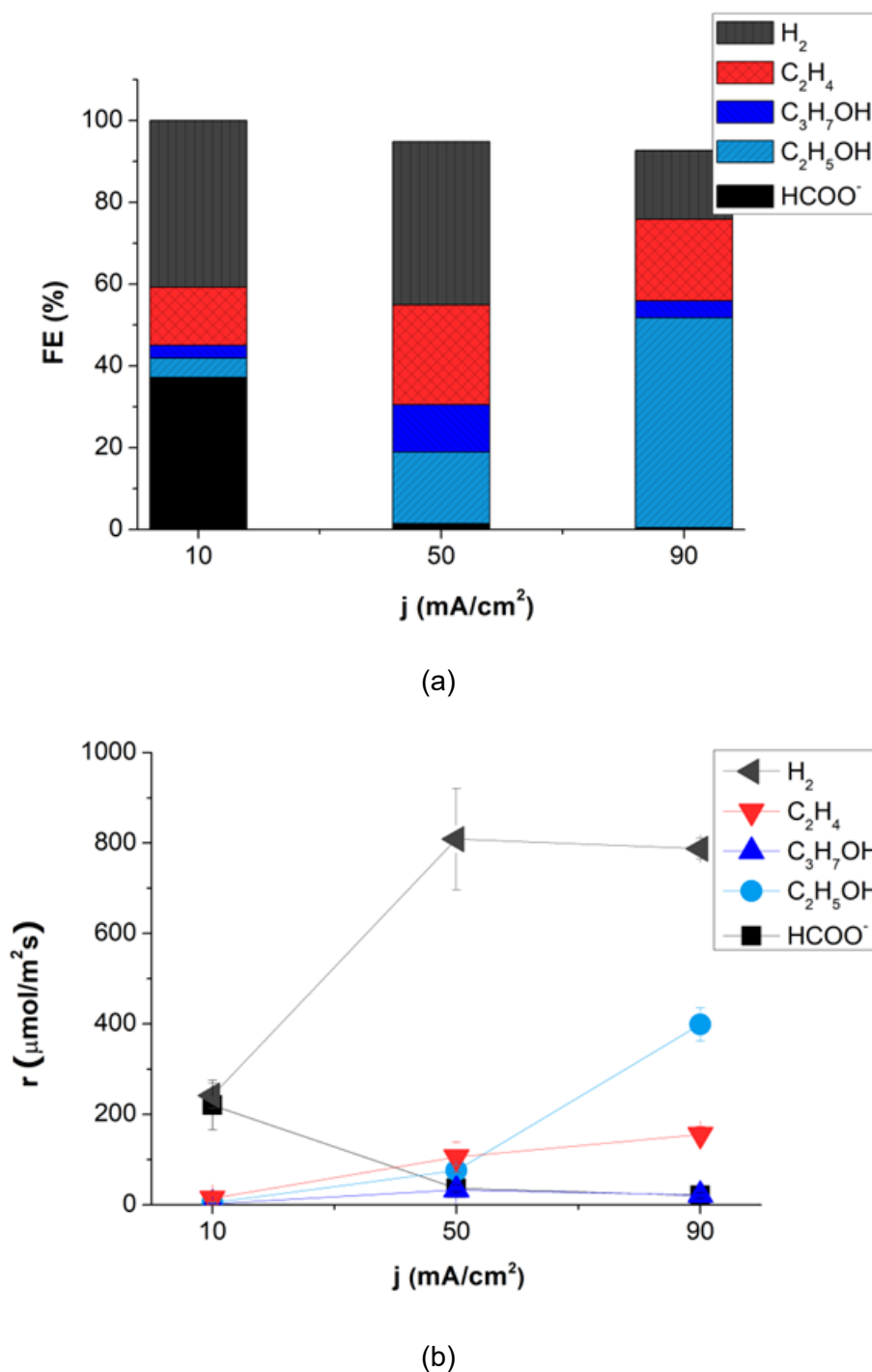


Figura 2.26. Distribución de los productos generados en la CO₂R en el reactor de flujo continuo tipo L-L con el MCE con recubrimiento CuY/CS:PVA: (a) FE y (b) r .

Los resultados más interesantes en esta configuración L-L son para los productos líquidos. Tanto el MCE con la membrana puramente polimérica CS:PVA como recubrimiento, como el MCE recubierto con la MMM CuUZAR-S3/CS:PVA, fomentan la producción de HCOO⁻ con respecto al GDE Cu:CS sin recubrimiento (**Figura 2.18**). A 10 mA/cm², las tasas de producción molar de este producto son 129,7 μ mol/m²s y 174,8

$\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$, respectivamente, y las *FE*s son del 25,0 % y del 33,7 %. Al aumentar la densidad de corriente, la producción de HCOO^- también crece, pero la tasa de producción molar de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ alcanza valores muy cercanos, por lo que se aprecia claramente la disminución de la *FE* a HCOO^- y el aumento de la *FE* a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Este fenómeno coincide con la descripción de Peterson *et al.* de las rutas catalíticas del Cu en la CO_2R , puesto que determinaron que a potenciales más bajos solo se produce HCOO^- , mientras que al trabajar a potenciales (en nuestro caso a intensidades) más negativos, comienza la producción de alcoholes [93].

El caso más llamativo es el del tercer MCE, cuyo recubrimiento está compuesto por la MMM CuY/CS:PVA. A $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, la tasa de producción y la *FE* a HCOO^- son las más elevadas: $220,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ y 42,5 %. Estos valores superan incluso a los obtenidos con el GDE Cu:Sustainion estudiado en el subapartado anterior (**Figura 2.16**). Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente, la producción de HCOO^- disminuyó prácticamente a 0. Paralelamente, la tasa molar de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ creció hasta los $389,7 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$, con una *FE* del 51,3 % a $90 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Cabe destacar que este electrodo fue el que mejor rendimiento había mostrado hacia CH_3OH en el reactor sin división del apartado 2.2. El recubrimiento del electrodo con la MMM CuY/CS:PVA propicia en gran medida la producción de alcoholes en fase líquida.

CO₂R en reactor de flujo continuo tipo G-L

Los resultados de la CO_2R en el reactor de flujo continuo tipo G-L se muestran en la **Figura 2.27**, en comparación con el GDE Cu:CS sin recubrimiento. En esta ocasión, resultó imposible trabajar a más de $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, debido al gran sobrepotencial generado en el reactor al aplicar más intensidad. Por tanto, solo se muestran los valores de *FE* obtenidos a $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para los tres MCEs y el GDE.

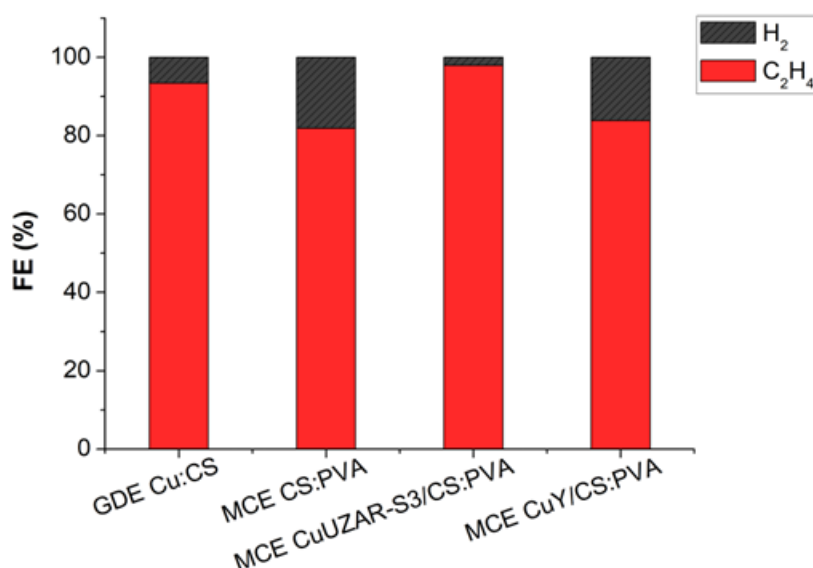


Figura 2.27. FE a C_2H_4 y H_2 obtenidas a 10 mA/cm^2 con los tres MCEs estudiados en el reactor de flujo continuo. Se muestra el resultado a esta densidad de corriente obtenido con el GDE sin recubrimiento para su comparación.

Como se puede observar, tanto el MCE con recubrimiento CS:PVA como el electrodo cuyo recubrimiento es la MMM CuY/CS:PVA no mejoran la FE a C_2H_4 del GDE sin recubrimiento. Sin embargo, el MCE con la membrana CuUZAR-S3/CS:PVA alcanza una FE del 98,0 %, con una producción de C_2H_4 de $273,4 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$. Con este electrodo, la tasa molar de H_2 es mínima, con $33,6 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$, en comparación con el GDE Cu:CS, que genera $176,8 \mu\text{mol/m}^2\text{s}$ a esta densidad de corriente. Este prometedor resultado en términos de selectividad puede atribuirse a las mejoras en la IEC y la hidrofiliidad que el Cu intercambiado en el estañosilicato UZAR-S3 ofrece a la membrana, vistas en el apartado 2.1. De esta forma, el recubrimiento de membrana que ejerce de electrolito sólido en las inmediaciones de la capa catalítica, proporciona el medio rico en OH^- que promueve la creación de enlaces C-C y limita en gran medida la HER [59].

Por otro lado, el excesivo sobrepotencial generado en el reactor supone un problema para la implementación de los MCEs a mayor escala y mayores corrientes. El potencial total generado en el reactor a 10 mA/cm^2 es de 3,31 V, 2,98 V y 3,01 V al emplear los MCEs con las membranas de CS:PVA, CuUZAR-S3/CS:PVA y CuY/CS:PVA, respectivamente. En comparación, el potencial generado en el reactor a esta densidad de corriente con el GDE sin recubrimiento fue de 1,91 V. Este fenómeno se atribuye a la resistencia extra al transporte de cargas que proporciona la capa de membrana del electrodo. Los espesores de los recubrimientos se especificaron en la

Tabla 2.12, de valores en torno a 50 μm . Estos espesores son del orden de los reportados en la bibliografía para recubrimientos de Sustainion sobre GDEs basados en Ag para la producción de CO (20 μm) [103], pero notablemente superiores a la capa de ionómero basado en PFSA (5,7 μm) aplicada por García de Arquer *et al.* sobre electrodos de Cu [124]. Este estudio en particular ha reportado una de las mayores densidades de corriente en la CO₂R a C₂H₄, superiores a 1 A/cm², lo que indica que la fabricación de electrodos con recubrimientos poliméricos es una prometedora vía para mejorar el rendimiento de esta reacción, y que el espesor del recubrimiento es una variable crítica para el diseño del MCE. De esta forma, las pérdidas óhmicas a través de la capa de recubrimiento dificultan el estudio de su efecto en la CO₂R [128].

Otro aspecto relevante para explicar este incremento en el potencial generado en el reactor y la imposibilidad de aplicar mayores corrientes es la compatibilidad entre la membrana basada en CS:PVA aplicada como recubrimiento del electrodo, y la AEM Sustainion empleada como separador entre compartimentos. En los experimentos con configuración L-L, se aplicaron los mismos MCEs y no hubo dificultades en trabajar a 90 mA/cm². Esto puede deberse al electrolito líquido que fluye entre ambas membranas, que facilita el transporte de cargas entre ellas, mientras que al ensamblar la AEM de Sustainion con el MCE, surgen problemas debido a incompatibilidades entre los materiales de que está fabricada esta membrana y los de la capa de recubrimiento del MCE.

En definitiva, la preparación de MCEs para la CO₂R es una alternativa viable y prometedora para mejorar la selectividad de la reacción, pero es necesario profundizar en la investigación de métodos de fabricación más adecuados, que permitan reducir el espesor del recubrimiento [129].

2.3.3. Comparación de resultados con la bibliografía

Producción de C₂H₄

Para una mejor comprensión del impacto de los resultados obtenidos en la producción de C₂H₄ con respecto al actual estado del arte de la CO₂R, la **Tabla 2.20** recoge los mejores resultados obtenidos junto con los reportados en algunos de los trabajos más relevantes de la bibliografía. En concreto, los resultados considerados se corresponden con los experimentos en el reactor de flujo continuo tipo G-L, empleando los MEAs contruidos con los GDEs Cu:Sustainion y Cu:CS y el MCE CuUZAR-S3/CS:PVA en combinación con la AEM Sustainion X-37 como separador entre electrodos. El potencial del cátodo (E_c) se calculó a partir del potencial del ánodo (E_a) medido por el potenciostato, pues al no haber electrolito líquido en el compartimento

catódico, el electrodo de referencia se colocó en el lado del ánodo y se estableció este electrodo como electrodo de trabajo. Para el cálculo se empleó la **Ecuación 2.35** [130]:

$$E_{c \text{ vs Ag/AgCl (V)}} = E_{\text{cell}} + E_{a \text{ vs Ag/AgCl}} - \eta_{\text{ohm}} \quad (2.35)$$

En la ecuación anterior, η_{ohm} es el sobrepotencial que se genera en el reactor por las pérdidas óhmicas debidas a la resistencia al transporte de cargas a través de los electrolitos, tanto la disolución de KOH 1 M como la AEM. Este sobrepotencial se calcula como la suma de los sobrepotenciales generados por cada electrolito, y estos a su vez mediante la **Ecuación 2.36**:

$$\eta(\text{V}) = \frac{L \cdot j}{\sigma} \quad (2.36)$$

donde L (cm) es el espesor del electrolito, j es la densidad de corriente aplicada (mA/cm^2) y σ es la conductividad del electrolito (mS/cm). El E_c obtenido con respecto al electrodo Ag/AgCl se convirtió a la referencia RHE mediante la **Ecuación 2.9**.

Tabla 2.20. Comparación de los resultados de la CO_2R a C_2H_4 en esta tesis con algunos trabajos relevantes de la bibliografía.

Electrodo	Membrana	Electrolito	j (mA/cm^2)	E_c vs RHE (V)	$FE_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%)
GDE Cu:Sustainion [Este trabajo]	Sustainion X-37 (AEM)	KOH 1M ^[a]	10	-0,48	87,9
			50	-0,51	73,1
			90	-0,62	64,4
GDE Cu:CS [Este trabajo]	Sustainion X-37 (AEM)	KOH 1M ^[a]	10	-0,53	93,7
			50	-0,55	73,9
			90	-0,74	68,9
GDE Cu (100 nm)/ CNT/PTFE/grafito [59]	Nafion 117 (CEM)	KOH 1 M	75	-0,55	70
GDE Cu_2S [121]	Nafion 117 (CEM)	KOH 1 M	400	-0,92	21
$\text{Ag}_{0,14}\text{Cu}_{0,86}$ PTFE/PP [125]	FAA-3 (AEM)	KOH 1 M	200	-0,67	45
GDE CuAg [131]	FAP-375-PP (AEM)	KOH 1M	311	-0,68	55,2

Electrodo	Membrana	Electrolito	j (mA/cm ²)	E_c vs RHE (V)	$FE_{C_2H_4}$ (%)
GDE CuPd:Nafion [132]	FAA-3 (AEM)	KOH 1 M	360,5	-0,74	48
GDE Cu NP:Nafion [17]	FAA-3 (AEM)	KOH 1 M	413	-0,79	45
GDE CuO (100-200 nm) [133]	FAA-3 (AEM)	KOH 1M	653	-0,67	38,6
GDE F-Cu/Nafion [134]	Neosepta AHA (AEM)	KOH 1 M	800 1200	-0,67 -0,87	60 65
GDE Cu:Nafion CIBH [124]	FAB-130 (AEM)	KOH 7 M	1390	-0,55	56
GDE Cu-poliamina [135]	-	KOH 10 M	37	-0,47	87
Espuma de Cu [136]	Nafion 117 (CEM)	NaHCO ₃ 0,5 M	5 – 7	-1,0	21
GDE Cu/PTFE [122]	Sustainion X-37 (AEM)	KHCO ₃ 0,1 M ^[a]	150	4,1 ^[b]	46
Malla de Cu@Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃ [137]	Selemon AMVN (AEM)	KHCO ₃ 1 M	70	-1,21	31,8
MCE CuUZAR-S3/CS:PVA [Este trabajo]	Sustainion X-37 (AEM)	KOH 1M ^[a]	10	-0,87	98,0

^[a] Electrolito aplicado exclusivamente en el compartimento anódico (configuración G-L).

^[b] Potencial total generado en el reactor.

Para la elaboración de la **Tabla 2.20**, se ha prestado especial atención a los estudios en medio alcalino y con AEMs como separadoras entre electrodos. Algunas excepciones, como el trabajo de Dutta *et al.* que emplea un electrolito de pH neutro y una CEM [136], alcanza solamente 7 mA/cm² con un potencial de cátodo de -1,0 V vs RHE, más negativo que la media. De hecho, Gabardo *et al.* reportaron los beneficios de emplear KOH en lugar de KHCO₃ como electrolito en la configuración L-L, debido a su mayor conductividad y a la mejora en la cinética de la reacción, aunque en la configuración G-L emplearon únicamente KHCO₃ como anolito [122]. El potencial total generado en ese reactor fue 4,1 V a 15 mA/cm², en comparación con el reactor G-L presentado en esta tesis, en el que se utilizó KOH como anolito, cuyo potencial total

generado fue de tan solo 2,24 V a 90 mA/cm² al emplear el MEA con el aglutinante y la membrana de Sustainion.

En cuanto a los valores de la *FE* a C₂H₄, ningún estudio supera el 90 % reportado en esta tesis a 10 mA/cm². Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente aplicada la *FE* se reduce a valores más próximos a los de la bibliografía. Por otro lado, pocos trabajos reportan tasas de producción y *EE*. De todos los resultados encontrados, los más destacables son los de Ma *et al.* [134] y de García de Arquer *et al.* [124], puesto que consiguen operar a densidades de corriente superiores a 1 A/cm² con potenciales del cátodo comparables al resto de trabajos: -0,87 V y -0,55 V vs RHE, si bien este último potencial asciende a -2,63 V vs RHE sin aplicar la corrección por las pérdidas óhmicas del sistema experimental. De esta forma, el potencial total generado en el reactor en este es asciende a 5 V, lo que limita la *EE* al 20 %. No obstante, la posibilidad de aplicar una densidad de corriente de 1 A/cm² es un dato de gran interés para la implementación de la tecnología de CO₂R a escala industrial. En concreto, la configuración de electrodo reportada por García de Arquer *et al.*, si bien no es considerada como MCE, consiste en una modificación superficial de un GDE común mediante un recubrimiento con el mismo ionómero basado en PFSA empleado como aglutinante [124], de forma similar a lo reportado en esta tesis. La principal diferencia con respecto a nuestros MCEs es el método de fabricación del recubrimiento: en el caso descrito en el apartado 2.2, se realiza preparando una membrana de unos 50 µm sobre el GDE, mientras que en el trabajo aludido se aplica mediante un aerógrafo, al igual que la capa catalítica, lo que permite controlar el espesor del recubrimiento en el orden de nm. Por tanto, la aplicación de recubrimientos poliméricos como modificación superficial de los electrodos reporta prometedores resultados para la CO₂R, si bien es necesario optimizar el método de preparación para reducir su espesor.

2.4. Caracterización adicional de los electrodos

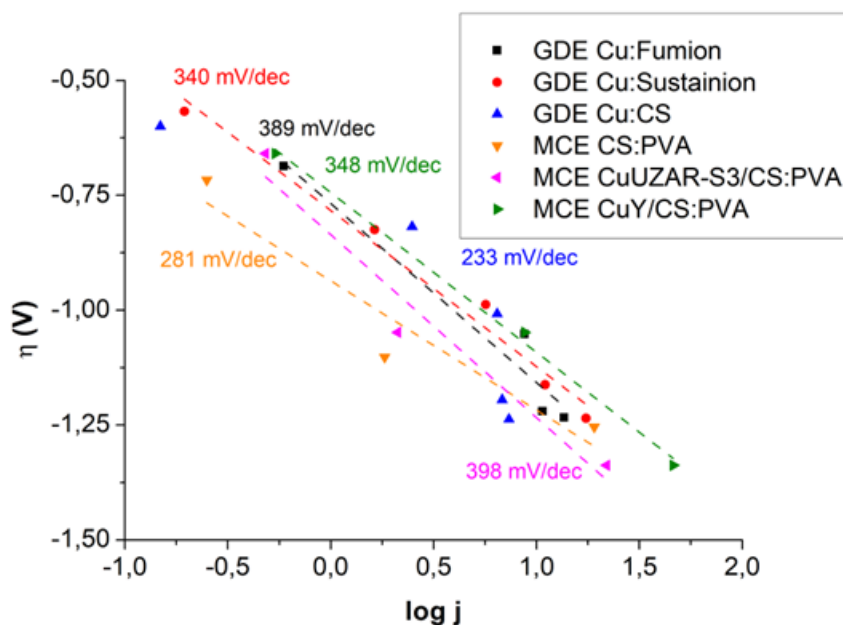
En este último apartado se incluyen mediciones adicionales realizadas a partir de los datos experimentales, así como un análisis por espectroscopía de impedancia para caracterizar los electrodos tras su uso en el reactor de flujo continuo.

Gráficas de Tafel

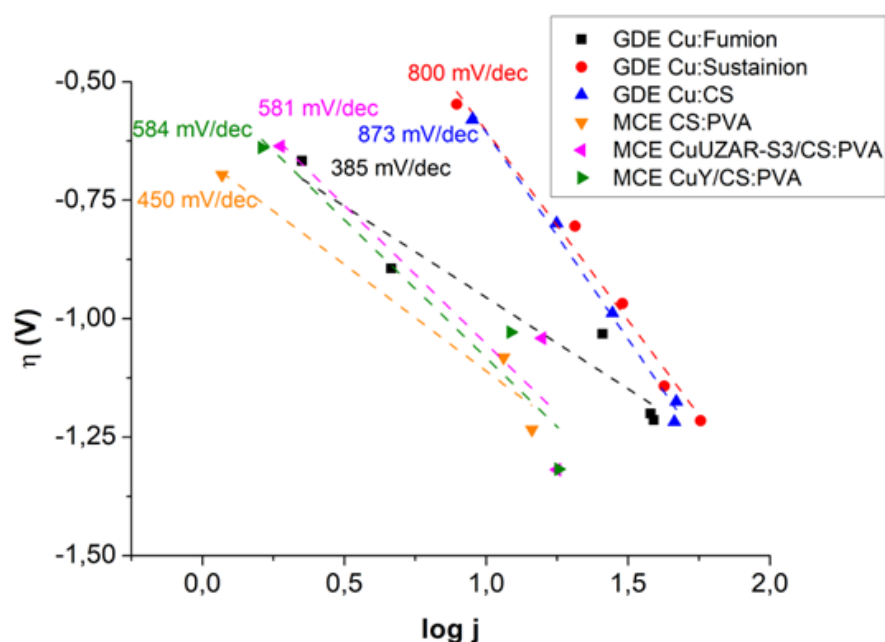
Es habitual representar el potencial generado en un electrodo frente a la densidad de corriente aplicada. Julius Tafel estudió la HER y determinó que, para estas dos variables, existe una relación exponencial, que se torna lineal al representar la

densidad de corriente en escala logarítmica [138,139]. Esta relación lineal se da, para cualquier reacción redox, exclusivamente en la denominada “región de Tafel” del diagrama E_c vs j , en la que se asume que los procesos de transporte, principalmente difusivos, son lo suficientemente rápidos como para que no causen limitaciones en el proceso electroquímico [140,141]. Por tanto, en esta región es la propia cinética de la reacción quien controla el proceso, que a su vez consta de distintas etapas: (i) la adsorción de reactivos, (ii) las sucesivas transferencias de electrones y (iii) la desorción de los productos. Cualquiera de estas etapas puede ser la que limite el proceso electroquímico [141].

A partir de los datos de los experimentos en el reactor de flujo continuo en configuración L-L, se calcularon los potenciales en el cátodo de igual forma que en el apartado anterior (**Ecuaciones 2.35 y 2.36**). También se calcularon las densidades de corriente parciales para los distintos productos, multiplicando la j aplicada al reactor por cada FE . En las **Figuras 2.28a y 2.28b** se muestran las gráficas de Tafel para los productos C₂H₅OH y C₂H₄, respectivamente. En ellas, se representó el sobrepotencial de cada reacción, calculado como la diferencia entre el E_c obtenido y el E^0 teórico de cada reacción (ver **Tabla 1.1**), frente al logaritmo en base 10 de la densidad de corriente parcial de cada producto.



(a)



(b)

Figura 2.28. Gráficas de Tafel obtenidas con cada electrodo en la configuración L-L para (a) etanol y (b) etileno.

Se tomaron los datos del reactor tipo L-L debido al mayor número de puntos experimentales recabados, al haber trabajado a 10, 30, 50, 70 y 90 mA/cm² con los GDEs y a 10, 50 y 90 mA/cm² con los MCEs. No obstante, la regresión lineal no se ajusta del todo en algunos casos, especialmente en los MCEs con recubrimiento CS:PVA y CuUZAR-S3/CS:PVA, con valores de $R^2 < 0,9$. Por tanto, existen limitaciones en la transferencia de materia que desvían la dependencia lineal del potencial y la densidad de corriente. Para los GDEs, el ajuste es lineal es mejor, indicando que la ausencia de recubrimiento reduce las limitaciones por los procesos de transporte. Estos resultados corroboran la hipótesis de que la membrana aplicada como recubrimiento no solo funciona como capa protectora para el material catalítico, sino que también controla el desarrollo de la reacción a través de los mecanismos de transporte [86], lo que se traduce en las elevadas *FEs* obtenidas en el apartado anterior con el MCE con recubrimiento CuUZAR-S3/CS:PVA a C₂H₄, y con el MCE con recubrimiento CuY/CS:PVA a C₂H₅OH. Por otro lado, en el caso del GDE Cu:CS se observa claramente como se modifica la curva de Tafel para C₂H₅OH (**Figura 2.28a**), puesto que al superar el sobrepotencial de -1 V la pendiente aumenta considerablemente. Esta gráfica muestra cómo evoluciona el sistema al aumentar la densidad de corriente y por tanto la cinética de la reacción, lo que resulta en que el mecanismo limitante del proceso sea la difusión de las especies involucradas. Para una mejor comprensión de estos

fenómenos, se requerirían más puntos experimentales para observar la modificación de la pendiente de Tafel en las regiones de menor sobrepotencial.

Además de la dependencia o no dependencia lineal del potencial con el logaritmo de la densidad de corriente, que como ya se ha comentado indica la ausencia o presencia de limitaciones por procesos difusivos, las gráficas de Tafel ofrecen otra información, referente al valor de la pendiente. Este parámetro, expresado en unidades de mV/dec, indica el sobrepotencial que se debe aplicar al sistema para aumentar la densidad de corriente en 10 mA/cm² [142]. A su vez, la pendiente de Tafel está relacionada con el coeficiente de transferencia de carga (α) y el coeficiente de simetría (β), parámetros empleados en la descripción de la cinética de la reacción electroquímica, y para un coeficiente simétrico de 0,5, el valor de la pendiente es de 120 mV/dec, valor reportado habitualmente en la bibliografía [117,140,143,144]. En este trabajo, los valores obtenidos con cada electrodo para el C₂H₅OH son similares, cercanos a 300 mV/dec. Sin embargo, para el C₂H₄, las pendientes son más pronunciadas, especialmente con los GDEs Cu:Sustainion y Cu:CS, que dan valores por encima de 800 mV/dec. Esto se explica porque al trabajar en configuración L-L, se fomenta la producción de C₂H₅OH al aumentar la densidad de corriente aplicada, como se observó en el apartado 2.3, en detrimento de la producción de C₂H₄.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Por último, se realizaron experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) para profundizar en el estudio de las resistencias internas que presenta el reactor electroquímico, asociadas a la resistencia ejercida por los electrolitos, líquido o sólido (AEM) y las transferencias de electrones y materia en los electrodos. Esta técnica permite estudiar la evolución de la corriente de un sistema electroquímico al aplicar una variación senoidal del potencial (método potencioestático) o viceversa (método galvanostático) [145]. La impedancia (Z) se calcula como el cociente entre el potencial aplicado y la corriente generada. Puesto que la perturbación potencioestática es de carácter senoidal, la frecuencia de la señal influye en la medida de la impedancia, lo que permite obtener información sobre los materiales caracterizados al realizar los experimentos en un rango apropiado de frecuencias.

Para los ensayos de EIS, se empleó un sistema Bio-logic equipado con un módulo de impedancia operando en condiciones potencioestáticas. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, contando con un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3,5 M) como referencia y un alambre de oro como contraelectrodo. El electrodo de trabajo consistió en una porción de 5 mm x 5 mm de los

GDEs o MCEs estudiados en esta tesis. El electrolito empleado en los experimentos de EIS fue una disolución de KOH 1 M saturada en Ar. Se estableció el potencial de circuito abierto con una amplitud de 10 mV y un rango de frecuencias que osciló entre 1 MHz y 100 mHz. Estas medidas de EIS se realizaron en el Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante.

Las **Figuras 2.29 y 2.30** muestran los diagramas de Nyquist elaborados para los GDEs y los MCEs, respectivamente. Esos diagramas representan la parte imaginaria de la impedancia multiplicada por -1 ($-Z_{im}$) frente su parte real (Z_{real}).

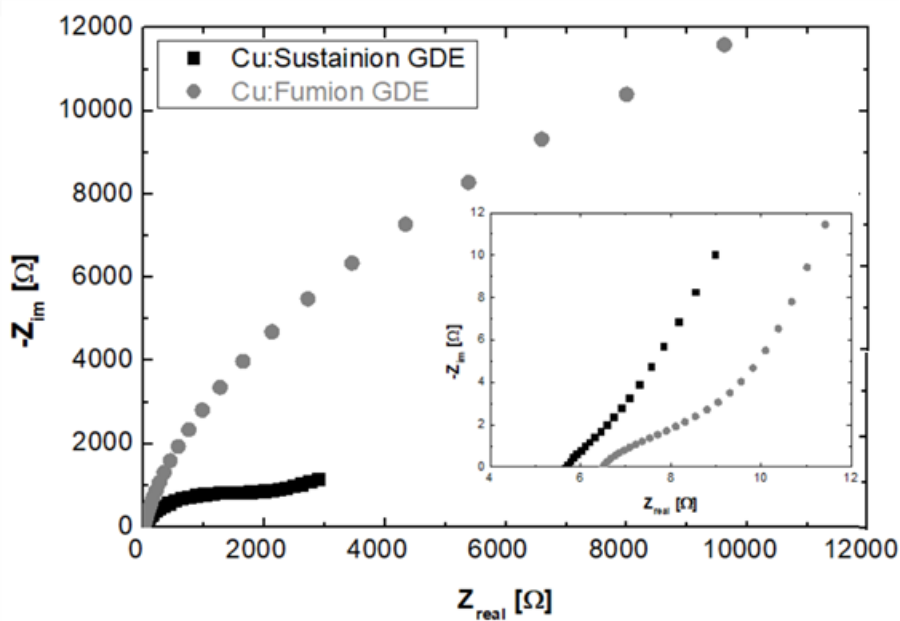


Figura 2.29. Diagrama de Nyquist para los GDEs con los ionómeros comerciales Cu:Fumion y Cu:Sustainion, medidos a un potencial de -300 mV en KOH 1 M saturada en Ar. El recuadro insertado muestra un zoom del diagrama de Nyquist a mayores frecuencias. Las medidas se realizaron por triplicado.

Las contribuciones a la resistencia óhmica total de los medios electrolíticos (R_s), en este caso la disolución de KOH y el ionómero empleado como aglutinante en la capa catalítica, se pueden estimar a la mayor frecuencia, en la intersección con el eje de coordenadas (Z_{real}) (inserto de la **Figura 2.28**). Para el GDE con Sustainion como aglutinante, el valor de R_s obtenido fue de 5,7 Ω (1,43 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), mientras que para el electrodo Cu:Fumion resultó 6,4 Ω (1,60 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Estos valores concuerdan con las observaciones realizadas en el apartado 2.3, confirmando la menor resistencia interna de los materiales basados en Sustainion con respecto a los de Fumion:FAA-3. Además, de la media circunferencia obtenida en el diagrama de Nyquist de la **Figura 2.28** para ambos electrodos a frecuencias bajas se puede estimar la resistencia de polarización o

de transferencia de carga (R_p). Como se puede observar en el diagrama, esta semicircunferencia es mucho menor para el GDE Cu:Sustainion, lo que indica una menor resistencia a la activación de este electrodo.

Cabe destacar que, en los experimentos en el reactor de flujo continuo detallados en el apartado 2.3, debido a que el electrolito empleado es el mismo, la AEM está completamente hidratada, y la corriente de CO₂ está saturada de vapor de agua, las diferencias en la resistencia generada en el reactor de CO₂R se deben exclusivamente a las diferencias entre los materiales aplicados, tanto en la AEM como en el aglutinante de la capa catalítica. El comportamiento de los dos GDEs con los ionómeros comerciales observado en estos experimentos concuerda con los resultados obtenidos en los experimentos de CO₂R, tanto las diferencias en los potenciales generados en la celda (**Figuras 2.17 y 2.20**) como los potenciales de cátodo expuestos anteriormente. Por tanto, se corrobora que los materiales de Sustainion reducen la resistencia interna del sistema electroquímico, entendida como la suma de las resistencias de activación y de transporte.

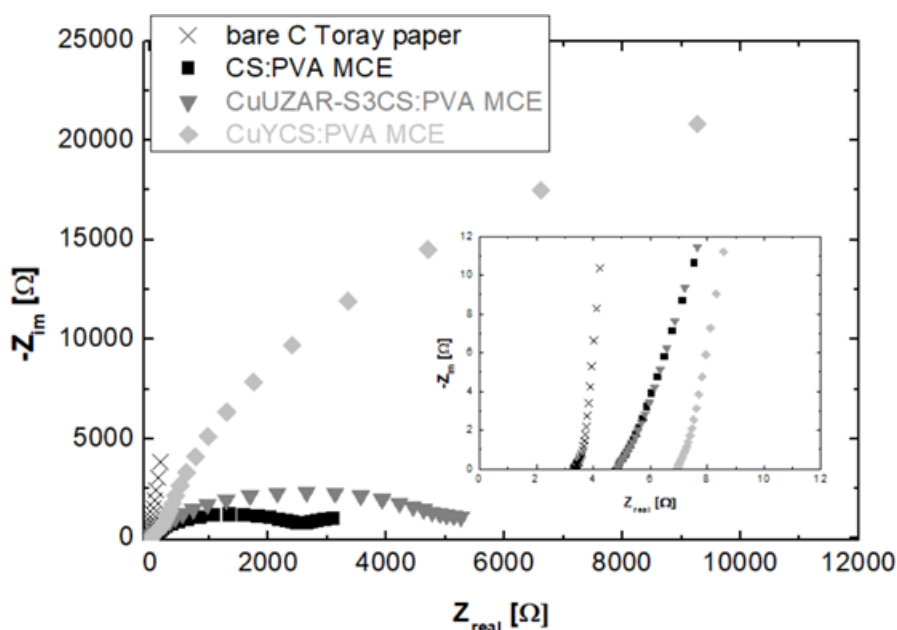


Figura 2.30. Diagramas de Nyquist para el papel de carbono empleado como soporte de los electrodos, y de los MCEs medidos en las mismas condiciones que en la Figura anterior. El recuadro insertado muestra un zoom del diagrama de Nyquist a mayores frecuencias. Las medidas se realizaron por triplicado.

Los diagramas de Nyquist obtenidos con los MCEs revelaron que el valor de R_s para el MCE CuY/CS:PVA fue el mayor de todos, de $7,0 \Omega$ ($2,80 \Omega \cdot \text{cm}^2$), mientras que para los MCEs CS:PVA y CuUZAR-S3 fueron de $4,9 \Omega$ ($1,96 \Omega \cdot \text{cm}^2$) en ambos casos. Adicionalmente, el semicírculo obtenido para el MCE CuY/CS:PVA es mucho mayor que los otros dos. Estas observaciones implican que este electrodo genera unas mayores resistencias que los otros dos MCEs. Esto no parece concordar con las medidas de conductividad aniónicas de las membranas realizadas en el apartado 2.1, que resultaron superiores en las MMMs que en la membrana polimérica. Sin embargo, puede estar relacionado con el fenómeno de colapso observado en el apartado 2.2 al aplicar esta membrana como recubrimiento del electrodo, que muestra la imagen SEM de la **Figura 2.11d**. En cualquier caso, la complejidad de los fenómenos de transporte y de la cinética de la reacción en la interfase polimérica de los MCEs dificultó la evaluación cuantitativa de las resistencias R_s y R_p , por lo que en un trabajo futuro se recomienda realizar las medidas de EIS empleando la misma configuración G-L que en los experimentos de CO_2R para eliminar las interacciones con el electrolito.

2.5. Referencias del Capítulo 2

1. Dekel, D.R. (2017) Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, **375**, 158–169.
2. Gottesfeld, S., Dekel, D.R., Page, M., Bae, C., Yan, Y., Zelenay, P., and Kim, Y.S. (2018) Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges. *J. Power Sources*, **375**, 170–184.
3. Merle, G., Wessling, M., and Nijmeijer, K. (2011) Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J. Memb. Sci.*, **377** (1–2), 1–35.
4. Geise, G.M., Hickner, M.A., and Logan, B.E. (2013) Ionic resistance and permselectivity tradeoffs in anion exchange membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (20), 10294–10301.
5. Kutz, R.B., Chen, Q., Yang, H., Sajjad, S.D., Liu, Z., and Masel, I.R. (2017) Sustainion Imidazolium-Functionalized Polymers for Carbon Dioxide Electrolysis. *Energy Technol.*, **5** (6), 929–936.
6. Ran, J., Wu, L., He, Y., Yang, Z., Wang, Y., Jiang, C., Ge, L., Bakangura, E., and Xu, T. (2017) Ion exchange membranes: New developments and applications. *J. Memb. Sci.*, **522**, 267–291.
7. Abiraman, T., Ramanathan, E., Kavitha, G., Rengasamy, R., and

- Balasubramanian, S. (2017) Synthesis of chitosan capped copper oxide nanoleaves using high intensity (30 kHz) ultrasound sonication and their application in antifouling coatings. *Ultrason. Sonochem.*, **34**, 781–791.
8. De Godoi, F.C., Rabelo, R.B., Da Cruz Vasconcellos, F., and Beppu, M.M. (2011) Preparation of copper nanoparticles in chitosan membranes and their application as irreversible humidity indicators. *Chem. Eng. Trans.*, **24**, 217–222.
9. Vatanpour, V., Yavuzturk Gul, B., Zeytuncu, B., Korkut, S., İlyasoğlu, G., Turken, T., Badawi, M., Koyuncu, I., and Saeb, M.R. (2022) Polysaccharides in fabrication of membranes: A review. *Carbohydr. Polym.*, **281** (December 2021), 1–25.
10. ELmezayyen, A.S., and Reicha, F.M. (2015) Preparation of Chitosan Copper Complexes: Molecular Dynamic Studies of Chitosan and Chitosan Copper Complexes. *Open J. Appl. Sci.*, **05** (08), 415–427.
11. Kickelbick, G. (2003) Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Prog. Polym. Sci.*, **28** (1), 83–114.
12. Regiel, A., Irusta, S., Kyzioł, A., Arruebo, M., and Santamaria, J. (2013) Preparation and characterization of chitosan-silver nanocomposite films and their antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*. *Nanotechnology*, **24** (1), 1–13.
13. García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á., Montiel, V., and Iniesta, J. (2016) High Performance of Alkaline Anion-Exchange Membranes Based on Chitosan/Poly (vinyl) Alcohol Doped with Graphene Oxide for the Electrooxidation of Primary Alcohols. *C J. Carbon Res.*, **2** (2), 10–29.
14. Pérez-Carvajal, J., Lalueza, P., Casado-Coterillo, C., Téllez, C., and Coronas, J. (2012) Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications. *Appl. Clay Sci.*, **56**, 30–35.
15. Abu-Zied, B.M. (2011) Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity. *Microporous Mesoporous Mater.*, **139** (1–3), 59–66.
16. García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Iniesta, J., Montiel, V., and Irabien, Á. (2015) Preparation and characterization of novel chitosan-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media. *J. Appl. Polym. Sci.*, **132** (29), 1–10.
17. Ma, S., Sadakiyo, M., Luo, R., Heima, M., Yamauchi, M., and Kenis, P.J.A. (2016) One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer. *J. Power Sources*, **301**, 219–228.

18. Yang, H., Kaczur, J.J., Sajjad, S.D., and Masel, R.I. (2017) Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing Sustainion™ membranes. *J. CO₂ Util.*, **20** (April), 208–217.
19. Liu, Z., Yang, H., Kutz, R.B., Masel, R.I., Soc, J.E., Liu, Z., Yang, H., Kutz, R.B., and Masel, R.I. (2018) CO₂ Electrolysis to CO and O₂ at High Selectivity, Stability and Efficiency Using Sustainion Membranes . *J. Electrochem. Soc.*, **165** (15), J3371–J3377.
20. Casado-Coterillo, C., Ambroj, D., Mayoral, Á., Vispe, E., Téllez, C., and Coronas, J. (2011) Synthesis, swelling, and exfoliation of microporous lamellar titanosilicate AM-4. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **4** (14), 2247–2253.
21. Rubio, C., Murillo, B., Casado-Coterillo, C., Mayoral, Á., Téllez, C., Coronas, J., Berenguer-Murcia, Á., and Cazorla-Amorós, D. (2014) Development of exfoliated layered stannosilicate for hydrogen adsorption. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39** (25), 13180–13188.
22. Santos, E., Rodríguez-Fernández, E., Casado-Coterillo, C., and Irabien, Á. (2016) Hybrid ionic liquid-chitosan membranes for CO₂ separation: Mechanical and thermal behavior. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **14** (3), 713–718.
23. Higa, M., Kobayashi, M., Kakihana, Y., Jikihara, A., and Fujiwara, N. (2013) Charge mosaic membranes with semi-interpenetrating network structures prepared from a polymer blend of poly(vinyl alcohol) and polyelectrolytes. *J. Memb. Sci.*, **428**, 267–274.
24. Sigma Aldrich, S. Información de Producto: Cu nanopowder, 60-80 nm. Página web: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/774103>. (Consultado en febrero de 2022).
25. Murillo, B. (2017) Tesis doctoral: Innovaciones en sílices mesoporosas, silicatos laminares y MOFs para la transformación de azúcares en ácido láctico y derivados. Universidad de Zaragoza.
26. Rubio, C. (2012) Tesis doctoral: Síntesis y aplicación de titanosilicatos y estañosilicatos laminares y deslaminados. Universidad de Zaragoza.
27. Zeolyst International Información de producto: zeolita Beta. Página web: <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zeolite-beta.html> (Consultado en febrero de 2022):
28. Zeolyst International Información de producto: mordenita. Página web: <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/mordenite.html>

(Consultado en febrero de 2022).

29. García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Iniesta, J., Montiel, V., and Irabien, Á. (2016) Chitosan: Poly (vinyl) alcohol composite alkaline membrane incorporating organic ionomers and layered silicate materials into a PEM electrochemical reactor. *J. Memb. Sci.*, **498**, 395–407.
30. McHugh, T.H., Avenabustillos, R., and Krochta, J.M. (1993) Hydrophilic Edible Films - Modified Procedure for Water-Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *J Food Sci*, **58** (4), 899–903.
31. Hosseini, S.F., Rezaei, M., Zandi, M., and Farahmandghavi, F. (2016) Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. *Food Chem.*, **194**, 1266–1274.
32. Franck-Lacaze, L., Sistat, P., and Huguet, P. (2009) Determination of the pKa of poly (4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage. *J. Memb. Sci.*, **326** (2), 650–658.
33. Kikhavani, T., Ashrafizadeh, S.N., and Van Der Bruggen, B. (2014) Identification of optimum synthesis conditions for a novel anion exchange membrane by response surface methodology. *J. Appl. Polym. Sci.*, **131** (3), 1–16.
34. Ravel, B., and Newville, M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.*, **12** (4), 537–541.
35. Du, G.H., and Van Tendeloo, G. (2004) Cu(OH)₂ nanowires, CuO nanowires and CuO nanobelts. *Chem. Phys. Lett.*, **393** (1–3), 64–69.
36. Bems, B., Schur, M., Dassenoy, A., Junkes, H., Herein, D., and Schlögl, R. (2003) Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates. *Chem. - A Eur. J.*, **9** (9), 2039–2052.
37. Spencer, M.S. (1999) The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction. *Top. Catal.*, **8** (3–4), 259–266.
38. Domènech, B., Muñoz, M., Muraviev, D.N., and Macanás, J. (2014) Uncommon patterns in Nafion films loaded with silver nanoparticles. *Chem. Commun.*, **50** (36), 4693–4695.
39. Anandan, S., Lee, G.J., and Wu, J.J. (2012) Sonochemical synthesis of CuO nanostructures with different morphology. *Ultrason. Sonochem.*, **19** (3), 682–686.
40. Wang, X., and Wang, C. (2016) Chitosan-poly(vinyl alcohol)/attapulгите

- p nanocomposites for copper(II) ions removal: pH dependence and adsorption mechanisms.
- Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*
- ,
- 500**
- , 186–194.
41. Simonelli, L., Marini, C., Olszewski, W., Ávila Pérez, M., Ramanan, N., Guilera, G., Cuartero, V., and Klementiev, K. (2016) CLAEES: The hard X-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron. *Cogent Phys.*, **3** (1), 1–10.
 42. Shrivastava, B.D. (2012) X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy using synchrotron radiation. *J. Phys. Conf. Ser.*, **365** (1), 1–11.
 43. Martini, A., Borfecchia, E., Lomachenko, K.A., Pankin, I.A., Negri, C., Berlier, G., Beato, P., Falsig, H., Bordiga, S., and Lamberti, C. (2017) Composition-driven Cu-speciation and reducibility in Cu-CHA zeolite catalysts: A multivariate XAS/FTIR approach to complexity. *Chem. Sci.*, **8** (10), 6836–6851.
 44. Borfecchia, E., Lomachenko, K.A., Giordanino, F., Falsig, H., Beato, P., Soldatov, A. V., Bordiga, S., and Lamberti, C. (2015) Revisiting the nature of Cu sites in the activated Cu-SSZ-13 catalyst for SCR reaction. *Chem. Sci.*, **6** (1), 548–563.
 45. Luo, X., Wright, A., Weissbach, T., and Holdcroft, S. (2018) Water permeation through anion exchange membranes. *J. Power Sources*, **375**, 442–451.
 46. Domènech, B., Romero, V., Vázquez, M.I., Avila, M., Benavente, J., Muñoz, M., and MacAnás, J. (2016) Chemical and electrochemical characterization of Nafion containing silver nanoparticles in a stripe-like distribution. *RSC Adv.*, **6** (12), 9923–9931.
 47. Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W., and Jiang, Z. (2007) Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, **173** (2 SPEC. ISS.), 842–852.
 48. Robeson, L.M., Hwu, H.H., and McGrath, J.E. (2007) Upper bound relationship for proton exchange membranes: Empirical relationship and relevance of phase separated blends. *J. Memb. Sci.*, **302** (1–2), 70–77.
 49. Karas, F., Hnát, J., Paidar, M., Schauer, J., and Bouzek, K. (2014) Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39** (10), 5054–5062.
 50. Ziv, N., and Dekel, D.R. (2018) A practical method for measuring the true hydroxide conductivity of anion exchange membranes. *Electrochem. commun.*, **88** (2017), 109–113.
 51. Deng, H., Wang, D., Xie, X., Zhou, Y., Yin, Y., Du, Q., and Jiao, K. (2016) Modeling

- of hydrogen alkaline membrane fuel cell with interfacial effect and water management optimization. *Renew. Energy*, **91**, 166–177.
52. Alix, S., Follain, N., Tenn, N., Alexandre, B., Bourbigot, S., Soulestin, J., and Marais, S. (2012) Effect of highly exfoliated and oriented organoclays on the barrier properties of polyamide 6 based nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*, **116** (8), 4937–4947.
53. Bierhalz, A.C.K., and Moraes, Â.M. (2016) Tuning the properties of alginate—chitosan membranes by varying the viscosity and the proportions of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **133** (46), 1–11.
54. El-Azzami, L.A., and Grulke, E.A. (2008) Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes. *J. Memb. Sci.*, **323** (2), 225–234.
55. Lue, S.J., Wang, F.J., and Hsiaw, S.Y. (2004) Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures using ion-exchange membrane containing copper ions. *J. Memb. Sci.*, **240** (1–2), 149–158.
56. Giner-Sanz, J.J., Ortega, E.M., and Pérez-Herranz, V. (2018) Statistical analysis of the effect of temperature and inlet humidities on the parameters of a semiempirical model of the internal resistance of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources*, **381** (February), 84–93.
57. Schrebler, R., Cury, P., Herrera, F., Gómez, H., and Córdova, R. (2001) Study of the electrochemical reduction of CO₂ on electrodeposited rhenium electrodes in methanol media. *J. Electroanal. Chem.*, **516** (1–2), 23–30.
58. Delacourt, C., Ridgway, P.L., Kerr, J.B., and Newman, J. (2008) Design of an Electrochemical Cell Making Syngas (CO+H₂) from CO₂ and H₂O Reduction at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, **155** (1), B42–B49.
59. Dinh, C.T., Burdyny, T., Kibria, G., Seifitokaldani, A., Gabardo, C.M., Pelayo García De Arquer, F., Kiani, A., Edwards, J.P., De Luna, P., Bushuyev, O.S., Zou, C., Quintero-Bermudez, R., Pang, Y., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2018) CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, **360** (6390), 783–787.
60. Yang, W., Dastafkan, K., Jia, C., and Zhao, C. (2018) Design of Electrocatalysts and Electrochemical Cells for Carbon Dioxide Reduction Reactions. *Adv. Mater. Technol.*, **3** (9), 1–20.
61. O'Toole, T.R., Meyer, T.J., and Patrick Sullivan, B. (1989) Electrocatalytic

- Reduction of CO₂ by Thin Polymeric Films Containing Metallic Rhodium. *Chem. Mater.*, **1** (6), 574–576.
62. Aydın, R., Do, H.Ö., and Köleli, F. (2013) Electrochemical reduction of carbondioxide on polypyrrole coated copper electro-catalyst under ambient and high pressure in methanol. *Appl. Catal. B Environ.*, **141**, 478–482.
 63. Ponnuram, S., Yun, C.M., and Chernyshova, I. V. (2016) Robust Electroreduction of CO₂ at a Poly(4-vinylpyridine)-Copper Electrode. *ChemElectroChem*, **3** (1), 74–82.
 64. Periasamy, A.P., Ravindranath, R., Senthil Kumar, S.M., Wu, W.P., Jian, T.R., and Chang, H.T. (2018) Facet- and structure-dependent catalytic activity of cuprous oxide/polypyrrole particles towards the efficient reduction of carbon dioxide to methanol. *Nanoscale*, **10** (25), 11869–11880.
 65. Kuhl, K.P., Cave, E.R., Abram, D.N., and Jaramillo, T.F. (2012) New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ. Sci.*, **5** (5), 7050–7059.
 66. Lee, W., Kim, Y.E., Youn, M.H., Jeong, S.K., and Park, K.T. (2018) Catholyte-Free Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **57** (23), 6883–6887.
 67. Li, J., Chang, K., Zhang, H., He, M., Goddard, W.A., Chen, J.G., Cheng, M.J., and Lu, Q. (2019) Effectively Increased Efficiency for Electroreduction of Carbon Monoxide Using Supported Polycrystalline Copper Powder Electrocatalysts. *ACS Catal.*, **9** (6), 4709–4718.
 68. Hori, Y., Konishi, H., Futamura, T., Murata, A., Koga, O., Sakurai, H., and Oguma, K. (2005) “Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO₂. *Electrochim. Acta*, **50** (27), 5354–5369.
 69. Varma, A.J., Deshpande, S. V, and Kennedy, J.F. (2004) Metal complexation by chitosan and its derivatives : a review. *Carbohydr. Polym.*, **55**, 77–93.
 70. Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., García-Cruz, L., Iniesta, J., Simonelli, L., Sebastián, V., Encabo-Berzosa, M. del M., Arruebo, M., and Irabien, Á. (2018) Preparation and Identification of Optimal Synthesis Conditions for a Novel Alkaline Anion-Exchange Membrane. *Polymers*, **10** (8), 913–932.
 71. Larrazábal, G.O., Martín, A.J., Mitchell, S., Hauert, R., and Pérez-Ramírez, J. (2016) Enhanced Reduction of CO₂ to CO over Cu-In Electrocatalysts: Catalyst Evolution Is the Key. *ACS Catal.*, **6** (9), 6265–6274.

72. Song, Y., Peng, R., Hensley, D.K., Bonnesen, P. V., Liang, L., Wu, Z., Meyer, H.M., Chi, M., Ma, C., Sumpter, B.G., and Rondinone, A.J. (2016) High-Selectivity Electrochemical Conversion of CO₂ to Ethanol using a Copper Nanoparticle/N-Doped Graphene Electrode. *ChemistrySelect*, **1** (19), 6055–6061.
73. Xu, S., and Carter, E.A. (2019) Theoretical Insights into Heterogeneous (Photo) electrochemical CO₂ Reduction. *Chem. Rev.*, **119**, 6631–6669.
74. Lv, W., Bei, J., Zhang, R., Wang, W., Kong, F., Wang, L., and Wang, W. (2017) Bi₂O₂CO₃ Nanosheets as Electrocatalysts for Selective Reduction of CO₂ to Formate at Low Overpotential. *ACS Omega*, **2** (6), 2561–2567.
75. Sebastián, D., Palella, A., Baglio, V., Spadaro, L., Siracusano, S., Negro, P., Niccoli, F., and Aricò, A.S. (2017) CO₂ reduction to alcohols in a polymer electrolyte membrane co-electrolysis cell operating at low potentials. *Electrochim. Acta*, **241**, 28–40.
76. Yuan, J., Yang, M., Hu, Q., Li, S., Wang, H., and Lu, J. (2018) Cu/TiO₂ nanoparticles modified nitrogen-doped graphene as a highly efficient catalyst for the selective electroreduction of CO₂ to different alcohols. *J. CO₂ Util.*, **24** (January), 334–340.
77. Marepally, B.C., Ampelli, C., Genovese, C., Tavella, F., Veyre, L., Quadrelli, E.A., Perathoner, S., and Centi, G. (2017) Role of small Cu nanoparticles in the behaviour of nanocarbon-based electrodes for the electrocatalytic reduction of CO₂. *J. CO₂ Util.*, **21** (August), 534–542.
78. Albo, J., Perfecto-Irigaray, M., Beobide, G., and Irabien, Á. (2019) Cu/Bi metal-organic framework-based systems for an enhanced electrochemical transformation of CO₂ to alcohols. *J. CO₂ Util.*, **33** (May), 157–165.
79. Albo, J., Sáez, A., Solla-gullón, J., Montiel, V., and Irabien, Á. (2015) Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.*, **177**, 709–717.
80. Grace, A.N., Choi, S.Y., Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Chu, D.H., Yoon, Y., Nam, S.C., and Jeong, S.K. (2014) Electrochemical reduction of carbon dioxide at low overpotential on a polyaniline/Cu₂O nanocomposite based electrode. *Appl. Energy*, **120**, 85–94.
81. Ahn, S., Wakeham, R.J., Rudd, J.A., Lewis, A.R., Alexander, S., Andreoli, E., Klyukin, K., Alexandrov, V., and Carla, F. (2018) Poly-Amide Modified Copper Foam Electrodes for Enhanced Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide.

- ACS Catal.*, **8** (5), 4132–4142.
82. Billy, J.T., and Co, A.C. (2017) Experimental Parameters Influencing Hydrocarbon Selectivity during the Electrochemical Conversion of CO₂. *ACS Catal.*, **7** (12), 8467–8479.
 83. Gupta, N., Gattrell, M., and Macdougall, B. (2006) Calculation for the cathode surface concentrations in the electrochemical reduction of CO₂ in KHCO₃ solutions. *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 161–172.
 84. Zhang, H., Guo, R., Zhang, J., and Li, X. (2018) Facilitating CO₂ transport across mixed matrix membranes containing multifunctional nanocapsules. *Appl. Mater. Interfaces*, **10** (49), 43031–43039.
 85. Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Valencia, S., and Irabien, Á. (2018) Estimating CO₂/N₂ permselectivity through Si/Al = 5 small-pore zeolites/PTMSP mixed matrix membranes: Influence of temperature and topology. *Membranes*, **8** (2), 32–45.
 86. Esposito, D. V. (2018) Membrane-Coated Electrocatalysts - An Alternative Approach to Achieving Stable and Tunable Electrocatalysis. *ACS Catal.*, **8** (1), 457–465.
 87. Hori, Y. (2008) Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes, in *Modern aspects of electrochemistry* (eds.Vayenas, C.G., and White, R.E.), Springer, 89–189.
 88. Sánchez, O.G., Birdja, Y.Y., Bulut, M., Vaes, J., Breugelmans, T., and Pant, D. (2019) Recent advances in industrial CO₂ electroreduction. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **16**, 47–56.
 89. Zheng, W., Man, H.W., Ye, L., and Tsang, S.C.E. (2016) Electro-reduction of CO₂ to HCOOH and CH₃OH over Pd- polyaniline Catalyst in Acidic Solution: A Study of Pd Size Effect. *Energy Technol.*, **5** (6), 937–944.
 90. Graves, C., Ebbesen, S.D., Mogensen, M., and Lackner, K.S. (2011) Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15** (1), 1–23.
 91. Merino-Garcia, I., Alvarez-Guerra, E., Albo, J., and Irabien, Á. (2016) Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chem. Eng. J.*, **305**, 104–120.
 92. Palacios-Padrós, A., Caballero-Briones, F., Díez-Pérez, I., and Sanz, F. (2013)

- Tin passivation in alkaline media: Formation of SnO microcrystals as hydroxyl etching product. *Electrochim. Acta*, **111**, 837–845.
93. Peterson, A.A., Abild-Pedersen, F., Studt, F., Rossmeisl, J., and Nørskov, J.K. (2010) How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy Environ. Sci.*, **3** (9), 1311–1315.
 94. Ioannou, I., D'Angelo, S.C., Martín, A.J., Pérez-Ramírez, J., and Guillén-Gosálbez, G. (2020) Hybridization of Fossil- and CO₂-Based Routes for Ethylene Production using Renewable Energy. *ChemSusChem*, **13** (23), 6370–6380.
 95. Rumayor, M., Dominguez-Ramos, A., and Irabien, Á. (2019) Environmental and economic assessment of the formic acid electrochemical manufacture using carbon dioxide: Influence of the electrode lifetime. *Sustain. Prod. Consum.*, **18**, 72–82.
 96. Pappijn, C.A.R., Ruitenbeek, M., Reyniers, M.F., and Van Geem, K.M. (2020) Challenges and Opportunities of Carbon Capture and Utilization: Electrochemical Conversion of CO₂ to Ethylene. *Front. Earth Sci.*, **8** (September), 1–12.
 97. Tufa, R.A., Chanda, D., Ma, M., Aili, D., Demissie, T.B., Vaes, J., Li, Q., Liu, S., and Pant, D. (2020) Towards highly efficient electrochemical CO₂ reduction: Cell designs, membranes and electrocatalysts. *Appl. Energy*, **277** (July), 115557.
 98. Alvarez-Guerra, M., Del Castillo, A., and Irabien, A. (2014) Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. *Chem. Eng. Res. Des.*, **92** (4), 692–701.
 99. Salvatore, D.A., Weekes, D.M., He, J., Dettelbach, K.E., Li, Y.C., Mallouk, T.E., and Berlinguette, C.P. (2018) Electrolysis of Gaseous CO₂ to CO in a Flow Cell with a Bipolar Membrane. *ACS Energy Lett.*, **3** (1), 149–154.
 100. Li, Y.C., Zhou, D., Yan, Z., Gonçalves, R.H., Salvatore, D.A., Berlinguette, C.P., and Mallouk, T.E. (2016) Electrolysis of CO₂ to Syngas in Bipolar Membrane-Based Electrochemical Cells. *ACS Energy Lett.*, **1** (6), 1149–1153.
 101. Merino-Garcia, I., Albo, J., and Irabien, A. (2017) Productivity and Selectivity of Gas-Phase CO₂ Electroreduction to Methane at Copper Nanoparticle-Based Electrodes. *Energy Technol.*, **5** (6), 922–928.
 102. Cook, R.L., MacDuff, R.C., and Sammells, A.F. (1990) High Rate Gas Phase CO₂ Reduction to Ethylene and Methane Using Gas Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (2), 607–608.

103. Nwabara, U.O., Hernandez, A.D., Henckel, D.A., Chen, X., Cofell, E.R., De-Heer, M.P., Verma, S., Gewirth, A.A., and Kenis, P.J.A. (2021) Binder-Focused Approaches to Improve the Stability of Cathodes for CO₂ Electroreduction. *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 5175–5186.
104. Liu, Z., Masel, R.I., Chen, Q., Kutz, R., Yang, H., Lewinski, K., Kaplun, M., Luopa, S., and Lutz, D.R. (2016) Electrochemical generation of syngas from water and carbon dioxide at industrially important rates. *J. CO₂ Util.*, **15**, 50–56.
105. Koshy, D.M., Akhade, S.A., Shugar, A., Abiose, K., Shi, J., Liang, S., Oakdale, J.S., Weitzner, S.E., Varley, J.B., Duoss, E.B., Baker, S.E., Hahn, C., Bao, Z., and Jaramillo, T.F. (2021) Chemical Modifications of Ag Catalyst Surfaces with Imidazolium Ionomers Modulate H₂ Evolution Rates during Electrochemical CO₂ Reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (36), 14712–14725.
106. Wang, Y., Wang, Z., Dinh, C.T., Li, J., Ozden, A., Golam Kibria, M., Seifitokaldani, A., Tan, C.S., Gabardo, C.M., Luo, M., Zhou, H., Li, F., Lum, Y., McCallum, C., Xu, Y., Liu, M., Proppe, A., Johnston, A., Todorovic, P., Zhuang, T.T., Sinton, D., Kelley, S.O., and Sargent, E.H. (2020) Catalyst synthesis under CO₂ electroreduction favours faceting and promotes renewable fuels electrosynthesis. *Nat. Catal.*, **3** (2), 98–106.
107. Kaczur, J.J., Yang, H., Liu, Z., Sajjad, S.D., and Masel, R.I. (2018) Carbon dioxide and water electrolysis using new alkaline stable anion membranes. *Front. Chem.*, **6** (July), 1–16.
108. Lin, R., Guo, J., Li, X., Patel, P., and Seifitokaldani, A. (2020) Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion. *Catalyst*, **10** (473), 1–34.
109. Sullivan, I., Han, L., Lee, S.H., Lin, M., Larson, D.M., Drisdell, W.S., and Xiang, C. (2019) A Hybrid Catalyst-Bonded Membrane Device for Electrochemical Carbon Monoxide Reduction at Different Relative Humidities. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7** (20), 16964–16970.
110. Weng, L.C., Bell, A.T., and Weber, A.Z. (2020) A systematic analysis of Cu-based membrane-electrode assemblies for CO₂ reduction through multiphysics simulation. *Energy Environ. Sci.*, **13** (10), 3592–3606.
111. Lee, J., Lim, J., Roh, C.W., Whang, H.S., and Lee, H. (2019) Electrochemical CO₂ reduction using alkaline membrane electrode assembly on various metal electrodes. *J. CO₂ Util.*, **31** (April), 244–250.
112. Gabardo, C.M., Seifitokaldani, A., Edwards, J.P., Dinh, C.T., Burdyny, T., Kibria,

- M.G., O'Brien, C.P., Sargent, E.H., and Sinton, D. (2018) Combined high alkalinity and pressurization enable efficient CO₂ electroreduction to CO. *Energy Environ. Sci.*, **11** (9), 2531–2539.
113. O'Brien, C.P., Miao, R.K., Liu, S., Xu, Y., Lee, G., Robb, A., Huang, J.E., Xie, K., Bertens, K., Gabardo, C.M., Edwards, J.P., Dinh, C.-T., Sargent, E.H., and Sinton, D. (2021) Single Pass CO₂ Conversion Exceeding 85% in the Electrosynthesis of Multicarbon Products via Local CO₂ Regeneration. *ACS Energy Lett.*, **6** (8), 2952–2959.
 114. Weekes, D.M., Salvatore, D.A., Reyes, A., Huang, A., and Berlinguette, C.P. (2018) Electrolytic CO₂ Reduction in a Flow Cell. *Acc. Chem. Res.*, **51** (4), 910–918.
 115. Rosen, B.A., Salehi-Khojin, A., Thorson, M.R., Zhu, W., Whipple, D.T., Kenis, P.J.A., and Masel, R.I. (2011) Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials. *Science*, **334** (6056), 643–644.
 116. Dischinger, S.M., Gupta, S., Carter, B.M., and Miller, D.J. (2020) Transport of Neutral and Charged Solutes in Imidazolium- Functionalized Poly (phenylene oxide) Membranes for Arti fi cial Photosynthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 5257–5266.
 117. Merino-Garcia, I., Albo, J., Solla-Gullón, J., Montiel, V., and Irabien, Á. (2019) Cu oxide/ZnO-based surfaces for a selective ethylene production from gas-phase CO₂ electroconversion. *J. CO₂ Util.*, **31** (March), 135–142.
 118. Pătru, A., Binninger, T., Pribyl, B., and Schmidt, T.J. (2019) Design Principles of Bipolar Electrochemical Co-Electrolysis Cells for Efficient Reduction of Carbon Dioxide from Gas Phase at Low Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2), F34–F43.
 119. Fan, Q., Zhang, M., Jia, M., Liu, S., Qiu, J., and Sun, Z. (2018) Electrochemical CO₂ reduction to C²⁺ species: Heterogeneous electrocatalysts, reaction pathways, and optimization strategies. *Mater. Today Energy*, **10**, 280–301.
 120. Nitopi, S., Bertheussen, E., Scott, S.B., Liu, X., Engstfeld, A.K., Horch, S., Seger, B., Stephens, I.E.L.L., Chan, K., Hahn, C., Nørskov, J.K., Jaramillo, T.F., and Chorkendorff, I. (2019) Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.*, **119** (12), 7610–7672.
 121. Zhuang, T.T., Liang, Z.Q., Seifitokaldani, A., Li, Y., De Luna, P., Burdyny, T., Che, F., Meng, F., Min, Y., Quintero-Bermudez, R., Dinh, C.T., Pang, Y., Zhong, M.,

- Zhang, B., Li, J., Chen, P.N., Zheng, X.L., Liang, H., Ge, W.N., Ye, B.J., Sinton, D., Yu, S.H., and Sargent, E.H. (2018) Steering post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols. *Nat. Catal.*, **1** (6), 421–428.
122. Gabardo, C.M., O'Brien, C.P., Edwards, J.P., McCallum, C., Xu, Y., Dinh, C.T., Li, J., Sargent, E.H., and Sinton, D. (2019) Continuous Carbon Dioxide Electroreduction to Concentrated Multi-carbon Products Using a Membrane Electrode Assembly. *Joule*, **3** (11), 2777–2791.
 123. Ozden, A., Wang, Y., Li, F., Luo, M., Sisler, J., Thevenon, A., Rosas-Hernández, A., Burdyny, T., Lum, Y., Yadegari, H., Agapie, T., Peters, J.C., Sargent, E.H., and Sinton, D. (2021) Cascade CO₂ electroreduction enables efficient carbonate-free production of ethylene. *Joule*, **5** (3), 706–719.
 124. García de Arquer, F.P., Dinh, C.T., Ozden, A., Wicks, J., McCallum, C., Kirmani, A.R., Nam, D.H., Gabardo, C.M., Seifitokaldani, A., Wang, X., Li, Y.C., Li, F., Edwards, J., Richter, L.J., Thorpe, S.J., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2020) CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻². *Science*, **2** (6478), 661–666.
 125. Li, Y.C., Wang, Z., Yuan, T., Nam, D.H., Luo, M., Wicks, J., Chen, B., Li, J., Li, F., De Arquer, F.P.G., Wang, Y., Dinh, C.T., Voznyy, O., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2019) Binding Site Diversity Promotes CO₂ Electroreduction to Ethanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (21), 8584–8591.
 126. Luo, M., Wang, Z., Li, Y.C., Li, J., Li, F., Lum, Y., Nam, D.H., Chen, B., Wicks, J., Xu, A., Zhuang, T., Leow, W.R., Wang, X., Dinh, C.T., Wang, Y., Wang, Y., Sinton, D., and Sargent, E.H. (2019) Hydroxide promotes carbon dioxide electroreduction to ethanol on copper via tuning of adsorbed hydrogen. *Nat. Commun.*, **10** (1), 1–7.
 127. Choi, W., Park, S., Jung, W., Won, D.H., Na, J., and Hwang, Y.J. (2022) Origin of Hydrogen Incorporated into Ethylene during Electrochemical CO₂ Reduction in Membrane Electrode Assembly. *ACS Energy Lett.*, **7** (3), 939–945.
 128. Liu, Y., Leung, K.Y., Michaud, S.E., Soucy, T.L., McCrory, C.L.C.L., Liu, Y., Leung, K.Y., Michaud, S.E., and Taylor, L. (2019) Controlled Substrate Transport to Electrocatalyst Active Sites for Enhanced Selectivity in the Carbon Dioxide Reduction Reaction. *Comments Inorg. Chem.*, **39** (5), 242–269.
 129. Tatin, A., Comminges, C., Kokoh, B., Costentin, C., Robert, M., and Savéant, J.M.

- (2016) Efficient electrolyzer for CO₂ splitting in neutral water using earth-abundant materials. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **113** (20), 5526–5529.
130. Brée, L.C., Wessling, M., and Mitsos, A. (2020) Modular modeling of electrochemical reactors: Comparison of CO₂-electrolyzers. *Comput. Chem. Eng.*, **139**, 106890.
 131. Hoang, T.T.H., Verma, S., Ma, S., Fister, T.T., Timoshenko, J., Frenkel, A.I., Kenis, P.J.A., and Gewirth, A.A. (2018) Nanoporous Copper-Silver Alloys by Additive-Controlled Electrodeposition for the Selective Electroreduction of CO₂ to Ethylene and Ethanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (17), 5791–5797.
 132. Ma, S., Sadakiyo, M., Heim, M., Luo, R., Haasch, R.T., Gold, J.I., Yamauchi, M., and Kenis, P.J.A. (2017) Electroreduction of carbon dioxide to hydrocarbons using bimetallic Cu-Pd catalysts with different mixing patterns. *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (1), 47–50.
 133. Lv, J.J., Jouny, M., Luc, W., Zhu, W., Zhu, J.J., and Jiao, F. (2018) A Highly Porous Copper Electrocatalyst for Carbon Dioxide Reduction. *Adv. Mater.*, **30** (49), 1–8.
 134. Ma, W., Xie, S., Liu, T., Fan, Q., Ye, J., Sun, F., Jiang, Z., Zhang, Q., Cheng, J., and Wang, Y. (2020) Electrocatalytic reduction of CO₂ to ethylene and ethanol through hydrogen-assisted C–C coupling over fluorine-modified copper. *Nat. Catal.*, **3** (6), 478–487.
 135. Chen, X., Chen, J., Alghoraibi, N.M., Henckel, D.A., Zhang, R., Nwabara, U.O., Madsen, K.E., Kenis, P.J.A., Zimmerman, S.C., and Gewirth, A.A. (2021) Electrochemical CO₂-to-ethylene conversion on polyamine-incorporated Cu electrodes. *Nat. Catal.*, **4** (1), 20–27.
 136. Dutta, A., Rahaman, M., Luedi, N.C., Mohos, M., and Broekmann, P. (2016) Morphology Matters: Tuning the Product Distribution of CO₂ Electroreduction on Oxide-Derived Cu Foam Catalysts. *ACS Catal.*, **6** (6), 3804–3814.
 137. Wang, M., Zhang, Q., Xie, Q., Wan, L., Zhao, Y., Zhang, X., and Luo, J. (2020) Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on a copper hydroxide nitrate nanostructure electrode. *Nanoscale*, **12** (32), 17013–17019.
 138. Tafel, J. (1905) On the Polarization During Cathodic Hydrogen Evolution. *Zeitschrift fur Phys. Chemie*, **50**, 641–712.
 139. Tafel, J., and Naumann, K. (1905) Relationships Between Cathode Potential and Electrolytic Reduction Effect. *Zeitschrift fur Phys. Chemie*, **50**, 713–752.

140. Qiu, J., Tang, J., Shen, J., Wu, C., Qian, M., He, Z., Chen, J., and Shuang, S. (2016) Preparation of a silver electrode with a three-dimensional surface and its performance in the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Electrochim. Acta*, **203**, 99–108.
141. Compton, R.G., and Banks, C.E. (2018) Understanding Voltammetry. *World Scientific Publishing Company*, **2nd edition**.
142. Exner, K.S., Sohrabnejad-Eskan, I., and Over, H. (2018) A Universal Approach to Determine the Free Energy Diagram of an Electrocatalytic Reaction. *ACS Catal.*, **8** (3), 1864–1879.
143. Burdyny, T., Graham, P.J., Pang, Y., Dinh, C., Liu, M., Sargent, E.H., and Sinton, D. (2017) Nanomorphology-Enhanced Gas-Evolution Intensifies CO₂ Reduction Electrochemistry. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 4031–4040.
144. Lv, W., Zhou, J., Bei, J., Zhang, R., Wang, L., Xu, Q., and Wang, W. (2017) Electrodeposition of nano-sized bismuth on copper foil as electrocatalyst for reduction of CO₂ to formate. *Appl. Surf. Sci.*, **393**, 191–196.
145. Macdonald, J.R., and Johnson, W.B. (2018) Fundamentals of Impedance Spectroscopy, in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, **3rd edition**, 1–26.

3. Conclusiones

Conclusions

Capítulo 3. Conclusiones

3.1. Conclusiones

Esta tesis contribuye al conocimiento en la aplicación de biopolímeros y membranas en el diseño y fabricación de electrodos para el proceso de electrorreducción de CO₂ en medio alcalino. Las principales conclusiones extraídas de esta tesis han sido recogidas en publicaciones científicas y presentadas en congresos nacionales e internacionales. A continuación, se presentan las ideas más relevantes derivadas de cada uno de los apartados del desarrollo de esta tesis:

Relativas a la preparación y caracterización de membranas de intercambio aniónico compuestas de CS y PVA

- Se han preparado membranas de intercambio aniónico (AEM) con polímeros renovables y de bajo coste: quitosano (CS) y alcohol polivinílico (PVA). Además, se prepararon membranas mixtas (MMM) incluyendo diversos materiales inorgánicos basados en Cu en la matriz polimérica: nanopartículas metálicas (Cu NPs), Cu intercambiado iónicamente en silicatos laminares (CuUZAR-S3 y CuAM-4) y Cu intercambiado en zeolitas (CuY, CuBEA y CuMOR).
- Se demostró que el Cu intercambiado en los silicatos laminares mantiene su estado de oxidación sin alterar independientemente de la carga, mientras que las NPs de Cu metálico experimentan varios cambios en su estado de oxidación a lo largo del proceso de preparación.
- Las MMMs preparadas con el Cu metálico (NPs) controlaron en gran medida el carácter hidrófilo de la mezcla polimérica, si bien presentaron dificultades en su preparación.
- Las MMMs preparadas con el Cu intercambiado en los silicatos laminares alcanzaron los mayores valores de capacidad de intercambio iónico y conductividad, siendo la carga óptima de relleno el 10 % en peso del total de masa sólida de la membrana. Estos materiales también confirieron a las membranas un mayor carácter hidrófilo.
- Las MMMs preparadas con el Cu intercambiado en la zeolita Y ofrecen una mejor estabilidad mecánica que el resto.

- Las observaciones realizadas en la caracterización se corroboraron en un análisis de varianza, identificando los factores experimentales que influyen en las propiedades de las membranas.

1. Conclusión. El tipo de material de relleno, la carga añadida y el contenido de Cu influyen de forma variable en las distintas propiedades físico-químicas de las membranas estudiadas, especialmente en el comportamiento hidrófilo, *IEC* y conductividad, y resistencia mecánica. En base a estos resultados, se seleccionaron las membranas para la siguiente fase de la tesis.

En relación al uso de estas membranas de intercambio aniónico como recubrimiento de electrodos para electrorreducción de CO₂

- Se diseñó un novedoso tipo de electrodo recubierto de membrana (MCE), con Cu como catalizador y las AEMs de CS:PVA más prometedoras en base a sus propiedades físico-químicas. En la preparación de dichos electrodos, se empleó CS como ionómero aglutinante de la capa catalítica.
- Se realizó una caracterización en condiciones alcalinas ($\text{pH}_0 = 14$) de cinco electrodos: los MCEs con recubrimiento CS:PVA, Cu/CS:PVA, CuUZAR-S3/CS:PVA y CuY/CS:PVA, además de un electrodo sin recubrimiento.
- Los ensayos de voltametrías cíclicas demostraron la actividad catalítica de los electrodos. Se realizaron experimentos a potencial constante a -0,3, -0,5, -1,0, y -1,5 V vs Ag/AgCl, obteniendo en todos los casos una densidad de corriente estable durante 1 h de experimento. El análisis del electrolito líquido reveló la formación de metanol (CH₃OH). El MCE con recubrimiento CuY/CS:PVA alcanzó una eficiencia de Faraday (*FE*) a este producto del 68 % a -1,0 V vs Ag/AgCl.
- Además, los voltagramas de los MCEs mostraron la supresión de las contribuciones oxidación-reducción del electrodo, lo que indica una mayor estabilidad que el electrodo sin recubrimiento y que la placa de Cu. Esta mayor estabilidad se corroboró al analizar los electrodos al microscopio electrónico (SEM).

2. Conclusión. En condiciones de alta alcalinidad y en un reactor sin división, los MCEs ofrecen una actividad catalítica estable y son selectivos a la formación de CH_3OH .

En relación al comportamiento de estos GDEs y MCEs de Cu y CS en la electrorreducción de CO_2 en un reactor de flujo continuo

- Se realizaron experimentos de CO_2R en un reactor de flujo continuo tipo filtro-prensa, en condiciones de alta alcalinidad, utilizando el electrodo de difusión de gas (GDE) de Cu:CS y tres MCEs: recubrimiento de la membrana polimérica CS:PVA, recubrimiento de la MMM CuUZAR-S3/CS:PVA y recubrimiento de la MMM CuY/CS:PVA. y Cu:CS. También se realizaron experimentos con GDEs con ionómeros alcalinos comerciales, Cu:Fumion y Cu:Sustainion, a modo de comparativa.
- Los experimentos se realizaron en dos configuraciones del reactor tipo : con electrolito líquido en ambos compartimentos (L-L) y con electrolito líquido solo en el lado del ánodo (G-L).
- Respecto a los GDEs, la sustitución del ionómero comercial por una disolución de CS como aglutinante dio lugar a resultados muy prometedores, tanto en fase líquida como en fase gas. En la configuración G-L, este electrodo obtuvo las mayores *FEs* a etileno (C_2H_4) en todas las densidades de corriente aplicadas, alcanzando un 93,7 % a 10 mA/cm^2 y $-0,53 \text{ V}$ vs RHE, y un 68,9 % a 90 mA/cm^2 y $-0,74 \text{ V}$ vs RHE.
- Por otro lado, los resultados con los MCEs variaron en función de la composición de la capa de recubrimiento. En configuración L-L, el electrodo con recubrimiento CuY/CS:PVA generó formiato (HCOO^-) a 10 mA/cm^2 con una *FE* del 42,5 %, y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) a 90 mA/cm^2 con una *FE* del 51,3 %. En la configuración G-L, el electrodo con recubrimiento CuUZAR-S3/CS:PVA obtuvo la mayor selectividad a C_2H_4 , con una *FE* del 98,0 %, con una producción de H_2 residual. Sin embargo, en esta configuración no se pudo aumentar la densidad de corriente más de 10 mA/cm^2 , debido a la resistencia de la capa de recubrimiento y a incompatibilidades con la AEM de Sustainion empleada como separador.
- Se probaron dos AEMs comerciales como separador entre electrodos: la FAA-3 y la Sustainion X-37, observando esta mejores resultados en términos de eficiencia energética debido a sus mejores conductividad y capacidad de

intercambio iónico. El empleo de AEMs basadas en CS:PVA demostró que la elevada hidrofiliidad de estas membranas favorece la producción de C₂H₄ al aportar continuamente agua para la protonación de las sustancias intermedias como el CO, pero no mejora la selectividad porque la excesiva cantidad de agua también supone un incremento de su reducción a H₂.

3. Conclusión. El empleo de CS como alternativa renovable a los aglutinantes comerciales mejora la producción a C₂H₄ en términos de *FE*. Su uso como recubrimiento en combinación con PVA y la inclusión de CuUZAR-S3 suprime la formación de H₂, fomentan la creación de enlaces C-C en los electrodos basados en Cu, formando C₂H₅OH en fase líquida y C₂H₄ en fase gas, si bien se debe estudiar el método de fabricación y la composición para reducir las limitaciones energéticas.

3.2. Trabajo futuro

En vista de los resultados obtenidos en esta tesis, se plantean las siguientes líneas de investigación para progresar en el empleo de electrodos de membrana en CO₂R:

- Estudiar alternativas en el método de fabricación de los MCEs, para aplicar recubrimientos de espesores más reducidos.
- Aumentar el rango de densidades de corriente aplicadas, trabajando a valores superiores a los 100 mA/cm², requeridos para asegurar la viabilidad técnica del proceso.
- Realizar experimentos de CO₂R de larga duración para estudiar la estabilidad de los electrodos a largo plazo.
- Sustituir las NPs comerciales de Cu empleadas como catalizador por materiales de mayor selectividad hacia productos de interés.

Chapter 3. Conclusions

3.3. Conclusions

This thesis is focused on the application of biopolymers in the design and fabrication of electrodes for CO₂ electroreduction in alkaline media. The main conclusions deduced from this thesis were published in scientific journals and presented in national and international conferences. Here, the most relevant ideas derived from each chapter are described.

Regarding the preparation and characterization of ion exchange membranes composed of CS and PVA

- Anion exchange membranes (AEM) were prepared from the combination of low cost or renewable polymers: chitosan (CS) and poly(vinyl) alcohol (PVA). Also, mixed matrix membranes (MMM) were prepared by embedding different Cu-based materials in the polymeric matrix: metallic nanoparticles (Cu NPs), Cu exchanged in layered silicates (CuUZAR-S3 y CuAM-4) and Cu exchanged in zeolites (CuY, CuBEA y CuMOR).
- When the Cu was exchanged in the layered silicates, it retained the same oxidation state regardless the load of filler, while the Cu NPs experimented variations in the oxidation state along the preparation process.
- The MMMs prepared with Cu NPs controlled the hydrophilic character of the polymeric blend, although they hindered the fabrication process.
- The MMMs prepared with Cu exchanged in the layered silicates reached the higher values of ion exchange capacity and anionic conductivity, with an optimum value of the filler load of 10 wt.%. These materials also conferred the greatest hydrophilic character to the membranes.
- The MMMs prepared with Cu exchanged in zeolite Y presented better mechanical stability than the others.
- These remarks observed during the characterization process were confirmed in an analysis of variance, and the experimental factors which have an influence in the properties of the membranes were identified.

1. Conclusion. The filler type, load, and Cu content have diverse influence in the physico-chemical properties of the membranes studied, specifically in the hydrophilic character, IEC, conductivity, and mechanical endurance. Based on these results, the most promising membranes were selected for the following step.

Regarding the use of these anion exchange membranes as overlayer of the electrodes for CO₂ electroreduction

- A novel type of membrane coated electrode (MCE) was designed, with Cu as catalyst and the most promising CS:PVA based AEMs. CS was employed as binder in the electrode preparation.
- Five electrodes were characterized in alkaline conditions ($\text{pH}_0 = 14$): MCEs with the overlayers CS:PVA, Cu/CS:PVA, CuUZAR-S3/CS:PVA and CuY/CS:PVA, and an uncoated electrode.
- The cyclic voltammetries demonstrated the catalytic activity of the electrodes. Also, experiments at fixed potentials (-0.3, -0.5, -1.0 and -1.5 V vs Ag/AgCl) were performed, in every case the current density generated was stable for 1 h. The analysis of the liquid electrolyte showed the formation of methanol (CH₃OH). The MCE coated with the CuY/CS:PVA membrane reached a Faraday efficiency (*FE*) of 68 % for this product at -1.0 V vs Ag/AgCl.
- Furthermore, the voltammograms of the MCEs revealed the suppression of the oxidation-reduction contributions of the electrode, which indicates better stability than the uncoated electrode or the Cu plate. This fact was confirmed by analyzing the electrodes via electronic microscopy (SEM).

2. Conclusion. In an undivided reactor under high alkaline conditions, the MCEs offer a stable catalytic activity and selectivity towards CH₃OH production.

Regarding the behavior of these electrodes in CO₂R in a continuous flow reactor

- Several experiments of CO₂R in a continuous filter-press type flow reactor were conducted, working in high alkaline conditions. The uncoated gas diffusion electrode (GDE) Cu:CS and three MCEs were studied: electrodes

with the overlayers CS:PVA, CuUZAR-S3 and CuY/CS:PVA. Additionally, two GDEs with commercial ionomers as binder were studied for comparison: Cu:Fumion and Cu:Sustainion.

- The experiments were performed with two configurations of the flow-cell reactor: with aqueous electrolyte in both sides (L-L) and without liquid electrolyte in the cathodic chamber (G-L).
- Regarding the GDEs, the use of CS as an alternative or the commercial binders gave promising results, both in liquid and gas phase. In the G-L configuration, the Cu:CS electrode achieved the highest *FEs* towards ethylene (C_2H_4) at every current density applied, reaching a 93.7 % at 10 mA/cm² and -0.53 V vs RHE, and 68.9 % at 90 mA/cm² and -0.74 V vs RHE.
- On the other hand, the results with the MCEs varied depending on the overlayer composition. In the L-L configuration, the electrode with the CuY/CS:PVA overlayer generated formate ($HCOO^-$) at 10 mA/cm² with a *FE* of 42.5 %, and ethanol (C_2H_5OH) at 90 mA/cm² with an *FE* of 51.3 %. In the G-L configuration, the electrode coated with the CuUZAR-S3/CS:PVA membrane obtained the highest selectivity towards C_2H_4 , with a *FE* of 98.0 %, limiting the H_2 generation to almost 0. However, with this reactor configuration, the maximum current density applied were 10 mA/cm², due to the resistance of the membrane overlayer and incompatibilities with the Sustainion AEM employed as barrier between the electrodes.
- Two commercial AEMs were studied as barrier between electrodes: FAA-3 and Sustainion X-37. The latter provided better results in terms of energy efficiency due to its higher conductivity and ion exchange capacity. The use of AEMs based on CS:PVA showed that the great hydrophilicity of these membranes enhanced the production of C_2H_4 by constantly supplying water for the protonation of the intermediate substances, but the selectivity was compromised because the excessive water also promoted H_2 formation.

3. Conclusion. The use of CS as a renewable alternative to the commercial binders offers an improvement in C₂H₄ production in terms of *FE*. Its utilization as membrane overlayer in combination with PVA with the inclusion of CuUZAR-S3 suppress the formation of H₂ and favors the creation of C-C bonds in Cu based electrodes, producing C₂H₅OH in the liquid phase and C₂H₄ in the gas phase. However, the fabrication method and composition of these overlayers should be further investigated to reduce the energy limitations.

3.4. Further work

Considering the results obtained in this thesis, the following research topics are proposed to continue the study of MCEs in CO₂R:

- The study of alternative fabrication methods, to apply thinner membrane overlayers.
- Increasing the current density applied, and working at values over 100 mA/cm², which are required to ensure the technical viability of the process.
- The study of the long-term stability of the electrodes by performing longer CO₂R experiments.
- The substitution of the commercial Cu NPs employed as catalyst with more selective materials.

4. Artículos científicos

Capítulo 4. Artículos científicos

4.1. Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., García-Cruz, L., Iniesta, J., Simonelli, L., Sebastián, V., Encabo-Berzosa, M., Arruebo, M., and Irabien, Á. (2018) Preparation and Identification of Optimal Synthesis Conditions for a Novel Alkaline Anion-Exchange Membrane. Polymers, 10 (8), 913

Resumen

En este trabajo, se ha investigado la preparación de nuevas membranas de intercambio aniónico alcalinas (AAEMs) basadas en los polímeros quitosano (CS) y poli(vinil) alcohol (PVA), con la inclusión de distintos materiales de Cu en la matriz polimérica: nanopartículas (NPs), y Cu intercambiado sobre diversos materiales porosos. Se han estudiado las propiedades físico-químicas y mecánicas de estas AAEMs en términos de capacidad de intercambio iónico (*IEC*), conductividad de OH⁻, capacidad de retención de agua (*WU*), permeabilidad de vapor de agua (*WVP*) y resistencias térmica y mecánica. Se ha explorado la influencia en estas propiedades del tipo y de la carga de relleno, teniendo en cuenta las distintas estructuras en las que se ha intercambiado el Cu: el titanosilicato laminar y poroso AM-4, el estañosilicato laminar y poroso UZAR-S3 y las zeolitas Y, Mordenita (MOR) y Beta (BEA). Respecto al *WU*, *IEC*, conductividad aniónica y *WVP*, las AEMs con un 10 % en peso de CuAM-4 y CuUZAR-S3 ofrecieron los mejores resultados, si bien la membrana con un 10 % en peso de CuY presentó una mayor estabilidad mecánica, con valores cercanos de conductividad. También se observó que, al intercambiar el Cu sobre los materiales laminares, su estado de oxidación se mantuvo más estable en comparación con las NPs metálicas. Además, se realizó un análisis estadístico que determinó que tanto el tipo como la carga de relleno afectaron notablemente a las propiedades electroquímicas de las membranas, así como por el contenido de Cu y su estado de oxidación, mientras que su carácter hidrófilo se vio más influenciado por los polímeros.

Article

Preparation and Identification of Optimal Synthesis Conditions for a Novel Alkaline Anion-Exchange Membrane

Aitor Marcos-Madrazo ¹, Clara Casado-Coterillo ^{1,*} , Leticia García-Cruz ², Jesús Iniesta ², Laura Simonelli ³, Víctor Sebastián ^{4,5} , María del Mar Encabo-Berzosa ^{4,5}, Manuel Arruebo ^{4,5} and Ángel Irabien ¹ 

¹ Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain; marcosma@unican.es (A.M.-M.); irabienj@unican.es (Á.I.)

² Department of Physical Chemistry and Institute of Electrochemistry, University of Alicante, 03080 Alicante, Spain; leticia.garcia@ua.es (L.G.-C.); jesus.iniesta@ua.es (J.I.)

³ CELLS—ALBA Synchrotron Radiation Facility, Carrer de la Llum 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain; lsimonelli@cells.es

⁴ Department of Chemical and Environmental Engineering, Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain; victorse@unizar.es (V.S.); mmar@unizar.es (M.d.M.E.-B.); arruebom@unizar.es (M.A.)

⁵ Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine, CIBER-BBN, 28029 Madrid, Spain

* Correspondence: casadoc@unican.es; Tel.: +34-942-206777

Received: 6 July 2018; Accepted: 9 August 2018; Published: 13 August 2018



Abstract: The physicochemical and mechanical properties of new alkaline anion-exchange membranes (AAEMs) based on chitosan (CS) and poly(vinyl alcohol) (PVA) polymers doped with unsupported copper nanoparticles (NPs) and copper exchanged over different porous materials were investigated regarding ion-exchange capacity (IEC), OH[−] conductivity, water uptake (WU), water vapor permeability (WVP), and thermal and mechanical resistance. The influence of the type of filler included in different morphologies and filler loading has been explored using copper exchanged materials such as the layered porous titanosilicate AM-4, layered stannosilicate UZAR-S3, and zeolites Y, MOR, and BEA. Compared to commercially available anion-exchange membranes, the best performing membranes in terms of WU, IEC, OH[−] conductivity and WVP in this study were those containing 10 wt % of Cu-AM-4 and Cu-UZAR-S3, although 10 wt % Cu-MOR provided better mechanical strength at close values of WVP and anion conductivity. It was also observed that when Cu was exchanged in a porous silicate matrix, its oxidation state was lower than when embedded as unsupported metal NPs. In addition, the statistical analysis of variance determined that the electrochemical properties of the membranes were noticeably affected by both the type and filler loading, and influenced also by the copper oxidation state and content in the membrane, but their hydrophilic properties were more affected by the polymers. The largest significant effects were noticed on the water sorption and transport properties, which gives scope for the design of AAEMs for electrochemical and water treatment applications.

Keywords: ion exchange membranes; renewable and economic polymers; copper based fillers; ANOVA; regression analysis; water vapor permeability (WVP); anion conductivity; X-ray absorption near edge structure (XANES)

1. Introduction

Alkaline anion-exchange membranes (AAEMs) are gaining relevance in the electrochemistry field [1], presenting a wide range of sustainable applications. AAEMs are generally designed to conduct anions preferentially and they are usually prepared from positively charged polyelectrolytes. The major challenges in the development of AAEMs are the improvement in their commonly low OH^- conductivity and the required water management to maintain OH^- transport from cathode to anode [2,3], whose regulation has been attempted by many procedures such as developing specific flow configurations [4], coating hydrophobic layers on hydrophilic AAEMs [5], ion-exchanging metallic ions in conductive polymers [6], and so on.

Currently, the preparation of AAEMs usually involves the modification of pristine polymers or the direct polymerization of functionalized monomers, where the large amount of organic solvents used during both the reaction and membrane formation processes brings toxicity risks to the environment. Hence, to achieve industrial-scale manufacture, it is important to develop simple, rapid, and environmentally friendly methods for preparing AAEMs [7]. Employing low-cost or renewable polymers, as well as nontoxic inorganic fillers in the synthesis of new membranes is also a way of improving the sustainability of the process. To this end, chitosan (CS) and poly(vinyl) alcohol (PVA) constitute some of the renewable or low-cost alternative in AAEMs for electrochemical processes because its high hydrophilicity and ion exchange capacity, controllable permeability, and consequent energy savings [8,9]. Equimolar blends of CS and PVA were previously proposed as alkaline resistant AAEMs [10], in pervaporation [11,12] and adsorption processes [13].

The swelling by water or any other aqueous media in hydrophilic polymer membranes such as CS:PVA membranes can be further tuned-up by their hybridization with copper nanoparticles (NPs) [14,15]. However, the mechanical stability and reproducible fabrication can be compromised by the interactions of those metal nanoparticles with the ionic charged groups of the polymer chains [15,16]. The incorporation of inorganic moieties in a polymer matrix may increase the mechanical integrity of the membranes [17]. Inorganic moieties can be incorporated in a polymer matrix by: (i) in situ growth of unsupported NPs [16,18]; (ii) introduction of separately prepared or commercial unsupported metal NPs [19], and ion-exchanging the metal cation onto ion-exchangeable materials such as layered titanosilicates [20], or three-dimensional zeolite particles [21].

In this work, we optimized the synthesis of AAEMs prepared from CS:PVA, embedded with inorganic fillers: metal NPs, in the ion-exchangeable nanoporous layered AM-4 titanosilicate and the UZAR-S3 stannosilicate, as well as in different zeolite topologies as Y, MOR, and BEA to improve the membrane properties. The membrane performance was explored in terms of anion-exchange capacity (IEC), hydroxide anion conductivity, water vapor permeability (WVP), and water uptake (WU), and they were compared with those retrieved from a commercial anion exchange membrane.

2. Materials and Methods

The polymers employed in this study were chitosan (CS, coarse ground flakes and powder) with molecular weight between 310,000–375,000 Da and 75% deacetylation degree, and poly(vinyl) alcohol (PVA, powder, 99+% hydrolyzed) with molecular weight from 85,000–120,000 Da, both obtained from Sigma-Aldrich, Madrid, Spain, and used as received. Commercial copper nanoparticles (60–80 nm particle size, Sigma-Aldrich, Spain) were used as one of the fillers. The commercial FAA-3 AEM was supplied by Fumatech BWT GmbH (Bietigheim-Bissingen, Germany) and treated in the same way as the prepared membranes for comparison purposes.

2.1. Layered Silicates

The reagents used for the layered materials synthesis were: sodium silicate solution (2 wt % SiO_2 , 8 wt % Na_2O , Merck, Madrid, Spain), titanium(IV) oxide, and tin(II) chloride dihydrate (both from

Sigma Aldrich, Spain). Other chemicals were acetic acid (glacial), hydrochloric acid (37%), and sodium hydroxide (pellets), all of them obtained from PANREAC, Barcelona, Spain, and used as received.

The synthesis of layered porous silicates by hydrothermal crystallization was reported elsewhere [22,23]. For the preparation of AM-4 titanosilicate, sodium silicate solution (10.05 g) was mixed with NaOH (1.42 g) and deionized water (6.54 mL). Then, TiO₂ anatase (0.77 g) was added, rendering a gel with pH 12.1. The gel was seeded on previously synthesized AM-4 (0.08 g) (corresponding to the 0.45 wt % of the mixture) in order to favor the crystallization. After mixing for 1 h, the gel was poured into Teflon-lined autoclaves and heated at 230 °C for 6 h. The typical amount of AM-4 obtained from one synthesis batch was 2 g.

For the UZAR-S3 stannosilicate synthesis [23], the same silicate source as the one used for the AM-4 preparation was employed. The tin source was then added as tin(II) chloride dehydrate (2.41 g) to the mixture, and stirred for 90 min. The gel was introduced in a Teflon-lined autoclave and heated at 230 °C for 96 h. The typical amount of UZAR-S3 collected product was 4 g.

After both syntheses, the solid obtained was washed and filtered three times with 50 mL of deionized water each and dried at 70 °C.

The addition of Cu to the layered silicates was performed by an ion-exchange process to replace de Na⁺ ions with Cu²⁺, as previously reported [20]. The amount of layered material incorporated in the ion-exchange process was 0.5 g. A 10 mM solution of Cu²⁺ was prepared by dissolving Cu(II) nitrate in 50 mL of water. The layered material and the Cu²⁺ solution were mixed in a beaker under continuous stirring. The process was controlled by measuring the pH of the mixture every 10 s until reaching the equilibrium (Figure S1 in the Supporting Information). Although for both layered materials the pH was stabilized almost immediately, the process was maintained for 10 min to assure that the equilibrium was reached. The differences in the final value of the pH after the exchange process with AM-4 and UZAR-S3 are shown in Figure S1 and they might indicate that the ion exchange was more efficient when using the former material.

2.2. Zeolites

Fresh and metal-exchanged zeolites were prepared from Na⁺ or NH₄⁺ zeolites supplied by Zeolyst Int. (Products CBV10A (MOR), CBV100 (zeolite Y), and CP814E (BEA)) with Si/Al ratios equal to 5.1, 13, and 25, respectively, following the work previously reported by Abu-Zied [21].

2.3. Membrane Preparation

Membranes were prepared from equimolar blends of CS and PVA dissolved in acidic aqueous media and solution casted as reported elsewhere [10]. Mixed matrix membranes (MMMs) were prepared by adding different inorganic filler loadings from 5 to 15 wt % of the total solid to the polymer solution. The three types of inorganic fillers selected were: unsupported Cu NPs, Cu-exchanged in the layered silicates, and Cu-exchanged in the 3D zeolites. The Cu-containing fillers were dispersed in 2 mL of water prior to their introduction in the polymer blend solution, stirred for another 24 h, and degassed in an ultrasonic bath before casting on a glass plate. The solutions were left to dry at room temperature in a fume hood. Once the solvent was fully evaporated, a post-treatment was applied to the membranes for their activation, by immersing them in a 1 M NaOH solution for 1 h and afterwards rinsed at least 3–5 times with plenty of ultrapure water till pH was around 5.5.

2.4. Membrane Characterization

The viscosity of polymeric solutions was measured by a viscometer Fungilab (Barcelona, Spain) at 25 °C.

The real copper content of the inorganic fillers was measured by atomic absorption in a 3110 Perkin Elmer spectrophotometer (Madrid, Spain).

Membrane thicknesses were measured using a digital micrometer IP-65, with an accuracy of 0.001 mm (Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan) at several points of each membrane sample.

Water uptake (WU) was calculated using the Equation (1) that takes into account the high hydrophilic character of PVA in the hydrophilicity of the hybrid membranes [24].

$$WU(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\frac{W_{wet} - W_{dry}}{1.0} + \frac{W_{dry}}{1.3}} \cdot 100 \quad (1)$$

where W_{wet} and W_{dry} were the wet and dry weight of the membrane pieces, respectively, 1.0 and 1.3 were the correction factors for water and PVA densities, respectively. The three samples were weighted after being immersed for 24 h in water to obtain W_{wet} . The excess of water from the membrane surface was removed by tapping with filter paper. Samples were left to dry at room temperature and then weighted for the measurement of W_{dry} .

Ion-exchange capacity (IEC) is defined as mmol of ion exchangeable groups per 1 g of membrane [25]. This property was determined by an acid-base back-titration procedure, slightly modified from the previously used method in our laboratory to increase reproducibility and reduce the risk of dissolution and CO₂ contamination [10,26]; no differences were observed by lengthening the OH[−] activation step from 1 to 24 h in the results obtained. The OH[−] activated samples were immersed in 0.01 M HCl (20 mL) for 24 h to exchange their mobile anions with Cl[−]. The HCl solution [25] was back-titrated with a standardized 0.01 M NaOH solution using phenolphthalein as indicator and the IEC was calculated by Equation (2) as follows:

$$IEC(\text{mmol/g}) = \frac{(V_{NaOH} - V_{NaOH i}) \cdot C_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (2)$$

where V_{NaOH} was the volume of NaOH spent in the titration of 10 mL of HCl solution and $V_{NaOH i}$ was the volume of NaOH spent in the titration of 10 mL of the HCl solution after the anion exchange with the membrane. C_{NaOH} was the molar concentration of the solution employed for the titration. WU and IEC were measured for three different membrane samples to assure reproducibility.

Anion conductivity was measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [27], using a VMP3 multichannel potentiostat-galvanostat (Biologic, Seyssinet-Pariset, France). A membrane sample of 1.13 cm² was placed between the electrodes. The impedance experiments were measured over the 3 MHz–100 Hz frequency range at open circuit potential. Experiments were carried out at a controlled temperature of 25 ± 3 °C. Before each measurement, the membranes were activated again in 1 M NaOH solution and rinsed thoroughly with ultrapure (18.2 MΩ) water. Anion conductivity was calculated by Equation (3),

$$\sigma = \frac{L}{Ra} \quad (3)$$

where L was the membrane thickness (cm), a the surface of the membrane exposed to the electric field (cm²), and R the membrane resistance (Ω) obtained from Nyquist and Bode diagrams (not shown).

Thermogravimetric analyses (DTA-TGA) were performed with a thermobalance (DTG- 60H, Shimadzu, Kyoto, Japan) in air and N₂ (50 mL/min). Membrane samples between 1 and 5 mg were placed in an alumina pan. The samples were heated up to 650 °C at a rate of 10 °C/min in air and in nitrogen. The water content (WC) bound to the polymeric matrix was determined from the TGA curves, expressed in wt %. Two values of mass were taken from the curves, m_1 and m_2 , corresponding to temperatures T_1 and T_2 (the range of temperature in which a remarkable drop in mass was observed, between 119 °C and the decomposition temperature). WC was calculated using the equation reported by Franck-Lackaze et al. [28],

$$WC(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{m_1}{m_2} \right) \quad (4)$$

Water vapor permeability (WVP) was measured following the ASTM E96-05 method, as modified by McHugh et al. [29], and described by Hosseini et al. [30]. This method consisted in sealing the membrane sample between the openings of two glass cups with a diameter of 39 mm, one of them

was filled with 6 mL of distilled water, which is equivalent to a 100% RH at 20 °C. The system was placed in a desiccator at room temperature and 0% RH. The water that permeated through the membrane was controlled by measuring the weight of the system every 2 h, until 10 h. Weight loss was plotted versus time, and the slope obtained ($R^2 > 0.99$) was divided by the membrane exposed area to calculate the water vapor transmission rate WVTR (g/h m^2). WVP was calculated by applying the following equation

$$\text{WVP} \left(\text{g mm/kPa h m}^2 \right) = \frac{\text{WVTR} \cdot L}{\Delta p} \quad (5)$$

where Δp was the water vapor pressure difference (kPa) between the two sides of the membrane, which was equal to 2.337 kPa for the given difference in RH between both sides and L was the membrane thickness in mm. The measurement of this property was performed twice for each membrane sample.

TEM images of selected membrane samples were observed using a TECNAI T20 microscope (Instituto de Nanociencia de Aragón, Zaragoza, Spain) operating at 200 kV. Membranes were fixed in epoxy resin and cut with an Ultramicrotome (Leica EM UC7, Instituto de Nanociencia de Aragón, Zaragoza, Spain) equipped with a diamond knife. A 50 nm thick slice was deposited on a holey carbon copper grid before electronic observation.

The mechanical resistance of the membranes was measured by the tensile strength and the elongation at break in a Universal Testing Machine (Instron 8874, Instituto de Nanociencia de Aragón, Zaragoza, Spain) with a head load up to 5 kN and an axial velocity of 5 mm/min. An average of 2–7 samples, cut to specified dimensions, per membrane composition, were measured in humid conditions.

The crystalline structure of the samples was investigated by means of room temperature XRD. The patterns were collected on a Philips X'Pert PRO MPD diffractometer (CITIMAC-Universidad de Cantabria, Santander, Spain) operating at 45 kV and 40 mA, equipped with a germanium Johansson monochromator that provides Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), and a PIXcel solid-angle detector, at a step of 0.05° .

XPS were recorded on a K-Alpha Thermo Scientific spectrometer using $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) radiation, monochromatized by a twin crystal monochromator, and yielded a focused X ray spot with a diameter of 400 μm , at 3 mA and 12 kV. Deconvolution of the XPS spectra was carried out using a Shirley background.

In order to obtain a more detailed speciation of the metal loading in the membranes X-ray absorption spectra were acquired at Cu K-edge (8905.3 eV) at CLAES, the X-ray absorption spectroscopy beamline of ALBA synchrotron (Barcelona, Spain) [31]. Data normalization and linear combination were done using the Athena free software (Demeter 0.9.25) [32].

2.5. Analysis of Variance: Effects of the Preparation Variables in Membrane Properties

To study the possible effect and interaction of the preparation variables in the properties measured for the membranes, a statistical analysis was performed on the operation conditions considered in this work. The experimental factors analyzed were the type of filler, the filler loading, and the Cu content in the membrane matrix. The properties studied in this analysis were: IEC, conductivity, WU, WVP, thickness and mechanical properties, TS, and elongation at break. The 3-factor analysis of variance (ANOVA) was applied to all the replicate data measured for the different properties to analyze the interaction between them. The effects of the filler type and loading along with the Cu content in the membrane on the properties measured in this work were determined by comparing the F-statistic with its critical value, with a 95% confidence level ($\alpha = 0.05$).

3. Results and Discussion

3.1. Physico-Chemical Characterization of the Membranes

Table 1 contains the list of the membranes studied in this work. The viscosity of the dispersion of Cu/CS:PVA solution was reduced 97% from the pure polymer blend, as presented in Table 1,

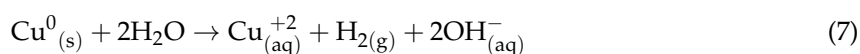
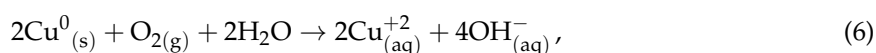
complicating the casting of these membranes. Consequently, the membranes filled with unsupported Cu NPs, due to the low solution viscosity, had to be cast on plastic 12 cm × 12 cm Petri dishes instead of on glass plates as for the rest of the membranes. The presence of unsupported Cu NPs affected not only the viscosity of the polymeric solution, but also its color. It was remarkable that the two NP loadings studied modified diversely the color of the resulting membrane, being the 5Cu/CS:PVA membrane dark blue while the 10Cu/CS:PVA one was green.

Table 1. Description of the membranes prepared.

Membrane ¹	Filler Loading (wt %)	Viscosity (mPa s)	Color of Solution	Color of Membrane	Cu (wt %)
CS:PVA	0	223	Yellowish	Transparent	0
1Cu/CS:PVA	1	19.8	Grey/green	Light blue	1
5Cu/CS:PVA	5	7.80	Grey/green	Dark blue	5
10Cu/CS:PVA	10	4.50	Grey/green	Green	10
5CuUZAR-S3/CS:PVA	5	120	Light blue	Blue	1.47
10CuUZAR-S3/CS:PVA	10	114	Light blue	Blue	2.93
15CuUZAR-S3/CS:PVA	15	112	Light blue	Blue	4.40
5CuAM-4/CS:PVA	5	126	Light blue	Blue	0.84
10CuAM-4/CS:PVA	10	123	Light blue	Blue	1.68
15CuAM-4/CS:PVA	15	121	Light blue	Blue	2.51
5CuY/CS:PVA	5	117	White	Transparent	0.15
10CuY/CS:PVA	10	110	White	Transparent	0.30
5CuMOR/CS:PVA	5	116	White	Transparent	0.22
10CuMOR/CS:PVA	10	111	White	Transparent	0.45
5CuBEA/CS:PVA	5	120	White	Transparent	0.47
10CuBEA/CS:PVA	10	114	White	Transparent	0.94

¹ Cu denote the Cu NP fillers, CuAM-4, and CuUZAR-S3, the Cu-exchanged in layered titanosilicate AM-4 and layered stannosilicate UZAR-S3, respectively, whereas CuY, CuMOR, and CuBEA, denote the Cu-exchanged in zeolites Y, MOR, and BEA, as described in the Materials section.

This may be caused by the different oxidation states of Cu depending on its loading and interaction with the polymers and solvents. A blue color is typical of Cu(II), which can be produced due to the oxidation of metallic copper with water and oxygen as reported by De Godoi et al. [15] according to the following reactions,



On the other hand, the color of the membranes with layered silicates and zeolites could also indicate the Cu content and oxidation state. When Cu was ion-exchanged in AM-4 and UZAR-S3, the color of the resulting derived powder and the membranes was blue, while those exchanged in the Y, MOR, and BEA zeolites did not reveal any coloration. This agreed with the real copper content determined by atomic absorption spectrometry, and also shown in the last column of Table 1. In general, the Cu content of these membranes agreed with the filler loading, except for the CuAM-4-based membranes, which showed very high Cu contents due to the higher adsorption capacity as reported elsewhere [20]. This high Cu cation exchange capacity also produced a slight shift of the X-ray diffraction pattern of CuAM-4 compared to the simulated AM-4 obtained from crystallographic data [33], as represented in Figure 1a.

The X-ray diffractograms in Figure 1 showed the interaction between the layered silicates and the CS:PVA polymer blend at 5 and 10 wt % values of filler loading. As previously observed, the broad bands of CS and PVA at 10 and 20° were discerned in the CS:PVA blend membrane and diffuminated upon increasing the layered silicate loading, which could then be attributed to the filler dispersion in the membrane matrix and partial separation of the inorganic layers [32].

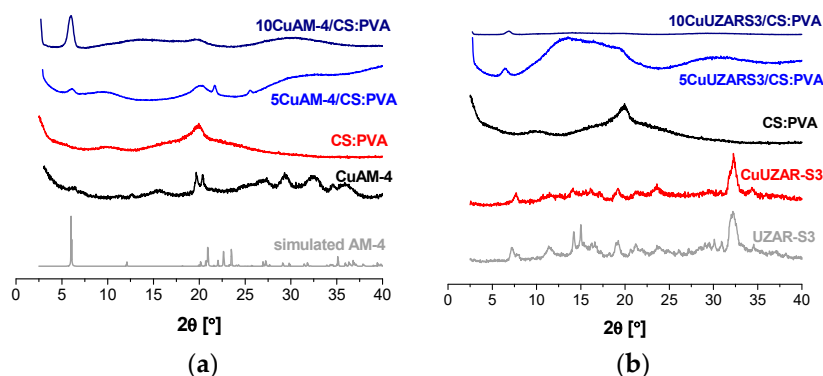


Figure 1. XRD diffractograms of layered CuAM-4 titanasilicate-filled (a) and CuUZAR-S3 stannosilicate filled (b) CS:PVA mixed matrix membranes.

XPS has been often reported to determine the oxidation state of the Cu cations after sorption in CS:PVA membranes considering that CS can reduce the metal cations [34]. Thus, to have first insight on the interaction of copper with the CS:PVA polymeric matrix. XPS analyses were conducted on the membrane prepared with the unsupported Cu NPs and is represented in Figure 2. Cu (II) in CS:PVA blend nanocomposites seemed to be present in the form of 5 different species, Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^+$, and $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ as a function of increasing pH [35]. The summary of the XPS assignments were given in Table S1 in the Supporting Information section.

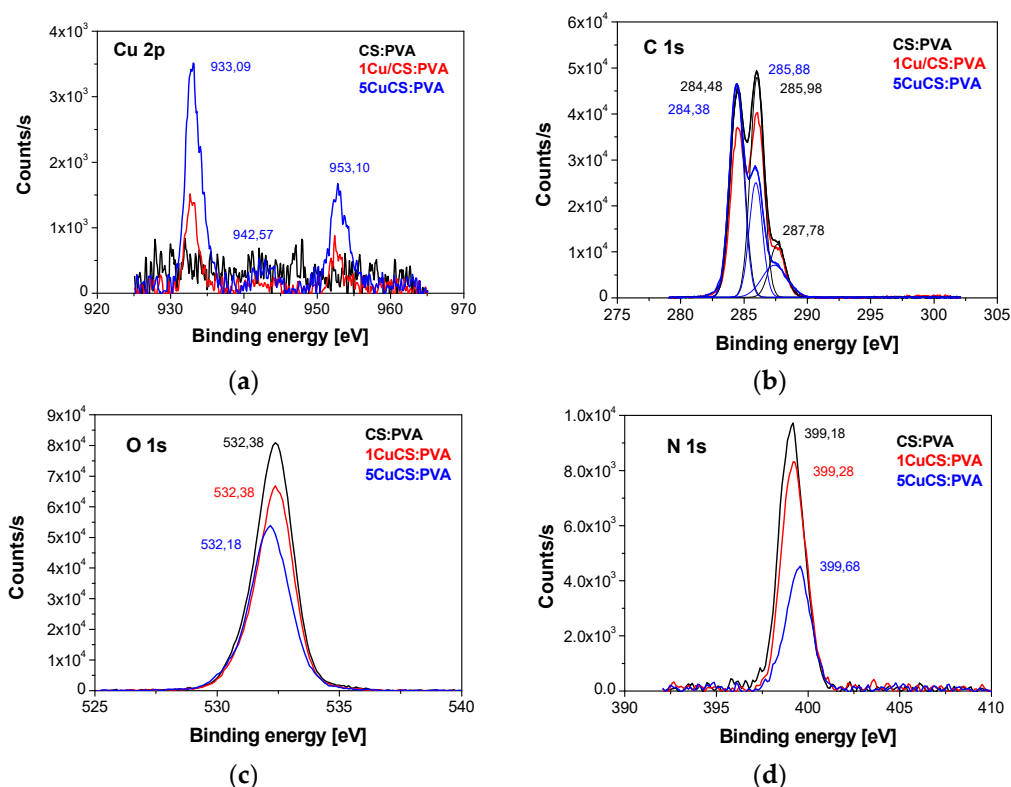


Figure 2. XPS spectra of Cu 2p (a); C 1s (b); O 1s (c) and N 1s (d) for the Cu/CS:PVA membranes.

Further insight into the Cu dispersion into the CS:PVA matrix of selected membrane materials was provided by TEM. The TEM image in Figure 3a revealed a homogeneous dispersion of the CuNPs in the CS:PVA matrix, being the size of the NPs 33.5 ± 0.7 – 15.8 ± 1.4 nm. The rings in the electron diffraction pattern of the polycrystalline metal NPs in Figure 3b could then be indexed as (0 2 0) and

(1 3 1) of CuO and Cu(OH)₂, respectively. This agreed with the literature on Cu oxidation states, where the Cu was transformed to Cu(OH)₂ upon ion exchange in 1M NaOH, providing the blue color and further transformations to anion intermediate blue-green species. The change from blue to green color was caused by the reduction of Cu(II) to Cu(I), and the formation of Cu₂O (green) and CuO (black-brown) species [35]. These patterns were similar to those observed by Domenech et al. for Nafion 117 membranes modified with Ag NPs [36], in the stabilization of CuO by PVP [37] and in the CS-capped copper oxide nanopaint preparation [14].

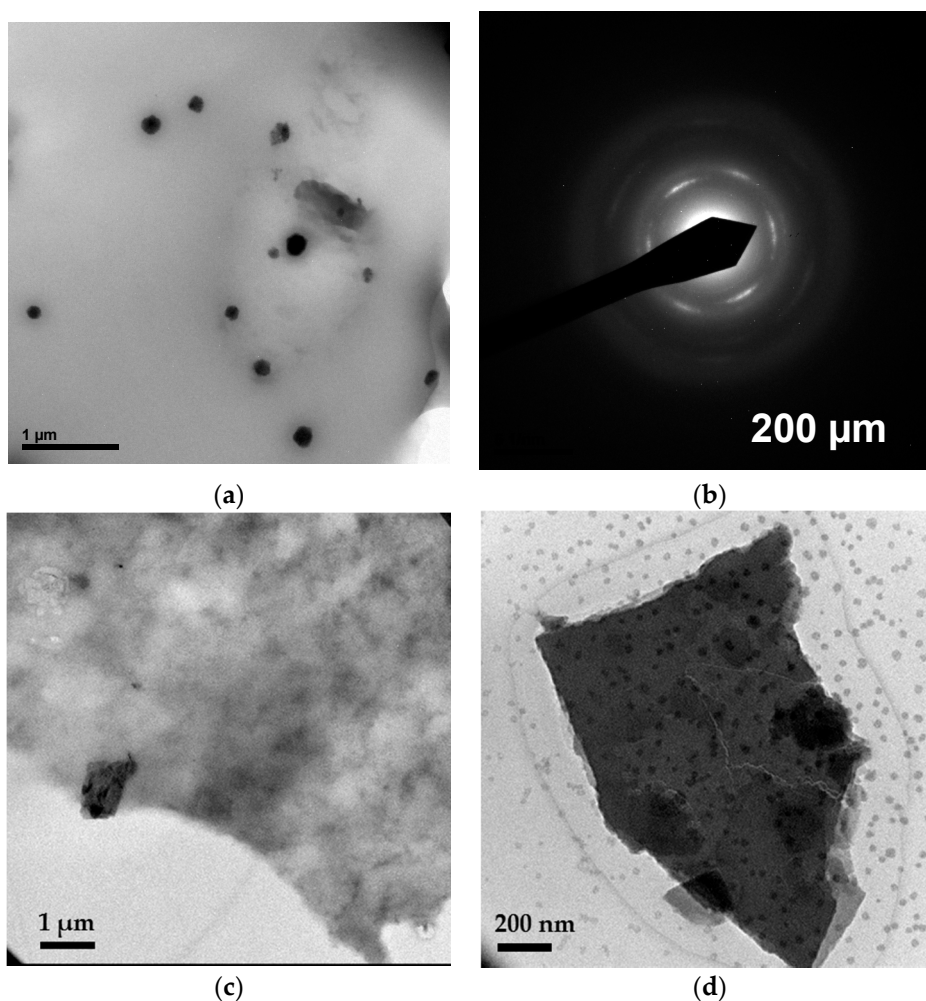


Figure 3. TEM images of MMM 5Cu/CS-PVA (a) and the electron diffraction to a single Cu NP (b); TEM images of 5CuAM-4/CS:PVA membrane (c) and a detail of 5CuUZAR-S3/CS:PVA membrane (d).

The TEM image of the CS:PVA membranes with a 5 wt % Cu exchanged in layered titanosilicate AM-4 presented in Figure 3c revealed the abundant dispersion of the filler in the polymer blend. A detail of a single layered UZAR-S3 particle in a 5 wt % CuUZAR-S3/CS:PVA membrane was shown at higher magnification in Figure 3d, where the lamella was surrounded by Cu NPs in a similar way as in the titanosilicate filler [20]. This proved the interest of supporting the copper in a porous inorganic filler that could ease the fabrication of a homogeneously dispersed metal within the polymeric matrix.

In order to obtain a more specific analysis and ensure the bulk chemical composition of Cu-containing CS:PVA membranes, which is not the case for XPS, X-ray absorption synchrotron measurements [31] were carried out, and the normalized energy spectra of the samples were compared with the standard spectra of pure standards, namely, metallic copper foil (Cu(0)), and inorganic oxides Cu₂O (Cu(I)) and CuO (Cu(II)) oxides, as represented in Figure 4. The edge positions, defined as

the maximum point of the first derivative function in the rapidly rising edge step of the absorbance vs. energy plot, have been found to be 8979.0, 8980.6, and 8983.6 eV for Cu foil, Cu₂O, and CuO, respectively [38]. By direct observation of Figure 4a, we could estimate that Cu in unsupported CuNPs/CS:PVA membranes looked evolving from a majority of Cu(II) (10Cu) towards Cu(I) since the rising edge is shifting towards higher energies with increasing filler loading. At higher Cu content (10Cu and 5Cu), a double peak structure of the first derivative of the XANES spectra suggested coexistence of Cu¹⁺ and Cu²⁺ species. In addition, the global XANES shape evolution in the 8982–8990 eV energy range was directly suggesting the formation of [CuOH]⁺ and Cu(OH)₄^{2−}, as a function of increasing pH [35], as estimated from TEM and XPS analyses above. In the case of the Cu-exchanged layered silicates/CS:PVA membranes (Figure 4b), the XANES spectra were typical of Cu(I) sites, accounting for their exchange in the porous inorganic structure [39,40] and the favored interaction of copper ions with the amorphous part of CS in the CS:PVA matrix, forming a coordinated bridge between NH₂ and OH [16]. Despite the ongoing challenge for EXAFS and XANES analysis, from XANES spectra in Figure 4 a structural compression could be hypothesized with respect to the reference samples. This agreed with the literature on copper-exchanged zeolites where the feature around 8983 eV, corresponding to Cu(I) species, is not affected, being that the Cu was not oxidized in the presence of water [40]. Therefore, the results of the XANES/EXAFS spectra agreed with previous observations regarding the stability of the Cu in the supported inorganic fillers in comparison with the unsupported Cu NPs in the CS:PVA blend polymer matrix.

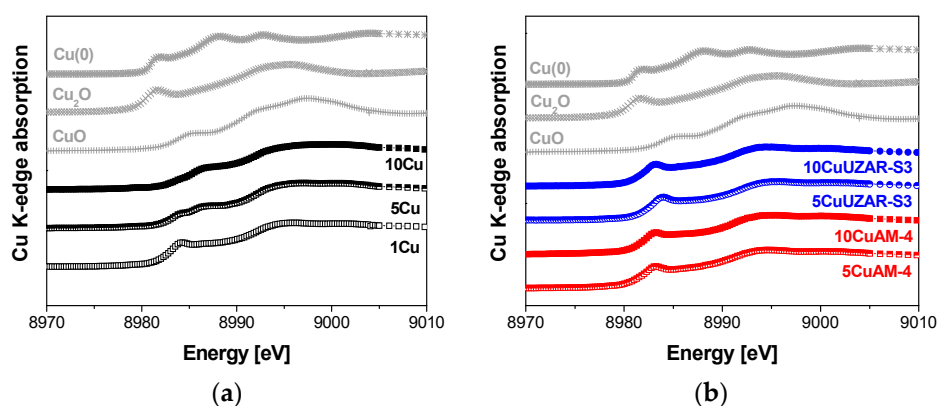


Figure 4. Normalized Cu K-edge XANES spectra for CS:PVA membrane samples filled with unsupported Cu NPs (a) and Cu-exchanged layered titanosilicate AM-4 and stannosilicate UZAR-S3 (b). References used for the linear combination (Cu foil, Cu₂O, and CuO) are also shown above.

The WU, IEC, and OH[−] conductivity of the prepared membranes in OH[−] form were shown in Table 2. As expected, the addition of Cu NPs decreased the WU of the CS:PVA membranes, as reported for Ag NPs in Nafion 117 [6]; in CS [14] IEC increased, with 5 wt % as the apparent optimum Cu NPs loading. This was attributed to the different oxidation states of Cu we shown above. As expected, the addition of Cu NPs decreased the hydrophilicity of the membranes. On the other hand the optimum filler loading for the layered silicate seemed to be 10 wt %, since the IEC of the membranes with 10 wt % CuAM-4 and CuUZAR-S3 was higher than those reached at 5 wt % loadings. In fact, the values obtained (0.464 mmol/g for the 10CuAM4/CS-PVA membrane and 0.451 mmol/g for the 10CuUZAR-S3/CS-PVA membrane) were above the value measured for the commercial FAA-3 membrane (0.364 mmol/g).

WU was reduced by the introduction of the Cu-based fillers, except for the layered silicates whose hydrophilic character was larger than the ones provided by the other type of fillers. This confirmed the hydrophilic character of this kind of filler [41]. In fact, a large amount of water-induced swelling was observed for the Cu exchanged in layered silicates-filled CS:PVA membranes, in detriment of the mechanical properties of these membranes. The particular case of the membranes with Cu exchanged

on AM-4 showed that this kind of filler tended to increase the WU values. The high hydrophilic character of the titanosilicate surpassed the capacity of Cu to control this property and thus, by increasing the amount of filler, the WU also increased. Then, Cu-exchanged zeolites Y, MOR, and BEA-filled membranes were also prepared. Although Cu-exchanged zeolites were very difficult to observe under TEM, because of the resistance opposed by the 3D particles to the diamond knife upon sample preparation, and due to the lower homogeneity in their dispersion through the membrane matrix, the XRD diagrams in the zeolite filled membranes corroborated the presence of CuY, CuBEA, and CuMOR in Figure 5a–c, respectively. As expected, the relative intensity of the CS and PVA main peaks diminished upon increasing loading of the crystalline zeolite content [41], despite the presence of some impurities in the sample holder in some samples (33° peak in Figure 5a,c). They presented lower WU values than the pristine polymer membrane and the ones retrieved for the membranes filled with CuAM-4 and CuUZAR-S3, especially those filled by CuMOR, regardless the filler loading. The IEC of Cu-exchanged zeolite filled CS:PVA MMMs also showed similar values at 5 and 10 wt % filler loadings, even surpassing the IEC value of the FAA-3 membrane in the case of 5CuMOR/CS:PVA membrane. These observations led to the conclusion that it may be the type of filler and not the Cu content that was influencing the physicochemical properties of the membranes.

Table 2. WU, IEC, and OH^- conductivity, and WVP and thickness of the membranes studied in this work.

Membrane	WU (wt %)	IEC (mmol/g)	Conductivity (mS/cm)	WVP ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa}$)	Thickness (μm)
FAA-3	23.2 ± 2.9	0.36 ± 0.021	2.92 [28]	1.159	41 ± 1^2
CS:PVA	60.1 ± 2.9	0.27 ± 0.03	0.26 ± 0.06	0.577 ± 0.043	38 ± 4
5Cu/CS:PVA	47.2 ± 2.8	0.37 ± 0.12	- ¹	2.187 ± 0.073	183 ± 27
10Cu/CS:PVA	51.4 ± 4.3	0.28 ± 0.04	0.218	1.354 ± 0.117	130 ± 32
5CuUZAR-S3/CS:PVA	56.5 ± 3.3	0.27 ± 0.01	0.28 ± 0.00	1.632 ± 0.590	74 ± 7
10CuUZAR-S3/CS:PVA	59.5 ± 1.3	0.45 ± 0.05	0.71 ± 0.10	0.427 ± 0.100	83 ± 12
15CuUZAR-S3/CS:PVA	75.4 ± 2.2	0.448 ± 0.01	0.20 ± 0.05	0.375 ± 0.062	57 ± 5
5CuAM-4/CS:PVA	60.8 ± 1.7	0.22 ± 0.02	0.25 ± 0.14	0.466 ± 0.049	71 ± 9
10CuAM4/CS:PVA	64.7 ± 1.2	0.46 ± 0.07	0.90 ± 0.36	0.348 ± 0.042	91 ± 11
15CuAM-4/CS:PVA	71.2 ± 2.3	0.44 ± 0.01	0.46 ± 0.13	0.330 ± 0.104	62 ± 7
5CuY/CS:PVA	56.8 ± 0.7	0.30 ± 0.03	0.32 ± 0.02	0.333 ± 0.042	77 ± 3
10CuY/CS:PVA	56.3 ± 0.9	0.29 ± 0.02	0.34 ± 0.08	0.290 ± 0.139	52 ± 8
5CuMOR/CS:PVA	49.8 ± 5.6	0.37 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.390 ± 0.147	64 ± 9
10CuMOR/CS:PVA	48.0 ± 4.4	0.34 ± 0.05	0.51 ± 0.16	0.336 ± 0.047	64 ± 6
5CuBEA/CS:PVA	59.8 ± 0.8	0.24 ± 0.02	- ¹	0.219 ± 0.012	46 ± 10
10CuBEA/CS:PVA	58.3 ± 5.6	0.21 ± 0.02	0.33 ± 0.07	0.287 ± 0.042	53 ± 2

¹ Conductivity could not be measured due to difficulties upon membrane manipulation. ² Unsupported commercial membrane. Numbers in bold indicate the best results as commented in the text.

Likewise, the OH^- conductivity followed a trend similar to that of the IEC. As conductivity depended on both IEC and WU, it was therefore influenced by the type of filler. Maximum conductivity values were reached at 10 wt % loading for the Cu ion-exchanged layered AM-4 and UZAR-S3, although CuMOR also showed a relevant improvement. The highest OH^- conductivity was obtained for the membranes where Cu was ion-exchanged in the layered UZAR-S3 and AM-4 and the zeolites Y and MOR, as shown in Table 2, although still far from the commercial FAA-3 membrane measured in the same way. This comparison with the commercial membranes in the same measurement conditions, as well as checking the whole membrane region by measuring at different pieces of each membrane sample, have proved the reliability of our measurement in alkaline conditions, although it is true that anion-exchange membranes in OH^- form exposed to ambient air in humid conditions may undergo the partial transformation of OH^- to bicarbonate and carbonate anions that would mask the measurement of OH^- conductivity [26]. The stability of CS:PVA based membranes in alkaline media has been corroborated previously when similar efficiencies to the commercial Fumatech membrane

were obtained, though [42]. Details on the Cu state in the membrane framework could be observed in the FT-EXAFS spectra in Figure S2 (Supporting Information).

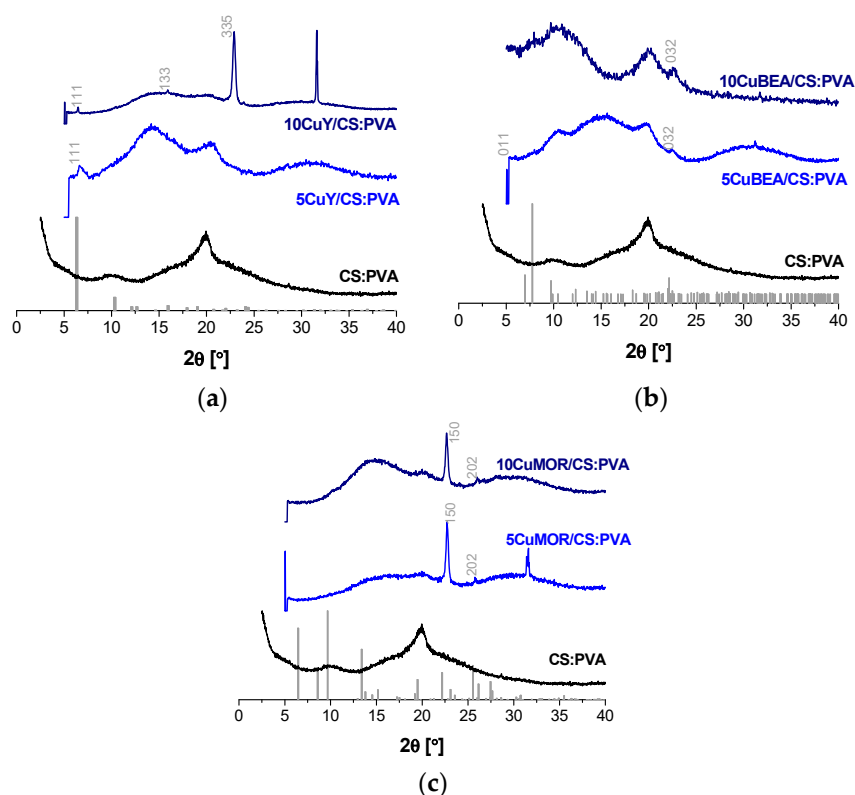


Figure 5. XRD diffractograms of CuY (a); CuBEA (b); and CuMOR (c) filled CS:PVA MMMs. The simulated patterns were taken from the crystallographic data of the International Zeolite Database (www.iza-structure.org/databases/).

The relationship between IEC and WU for all the membranes prepared with the layered fillers, CuAM-4 and CuUZAR-S3, showed a linear dependence with adjustable R^2 larger than 89% and a significant adjustment ($p < 0.05$). That was the reason for producing the membranes with 15 wt % filler loading in these cases, at this point. However, a filler loading of 15 wt % did not improve the IEC or the OH^- conductivity any further. Thus, the general optimum value of inorganic filler loading seemed to be 10 wt %. A higher amount of inorganic particles in the polymeric matrix probably hindered the mobility of anions and water molecules through the membrane, without altering the oxidation state of Cu in the membrane [43].

In addition, by looking at Figure 4b, we observed that when the Cu oxidation state looked lower (main feature at lower energy), the conductivity and IEC in Table 2 were higher. This revealed a correlation between the Cu oxidation state and the electrochemical functional properties.

The correct correlation between water content and water vapor permeability (WVP) may establish new AEM designs for electrochemical applications [3], taking into account that an excessive WU can also lead to dilution of the groups allowing the water and ions transport and, consequently, a reduction of the anion conductivity [44]. As a consequence, there is a trade-off between these membrane properties, which is the reason why it was interesting that the anion conductivity of the 10CuAM-4/CS:PVA membrane increased without a great change in the WU, although the conductivity of the FAA-3 commercial membrane was not surpassed. As shown in Table 2, the WVP varied with the inclusion of the Cu-exchanged particles and the water sorption capacity of the inorganic filler. Every type of filler support for Cu used in this work, except for the unsupported CuNPs and CuBEA, acted as a water barrier through the polymeric matrix, reducing the permeability compared to the

membrane without the inorganic filler added. The values obtained were in the same of order of magnitude as other equimolar CS-alginate blends reported in the literature [45]. Those fillers of superior hydrophilic character, like CuY and CuMOR, showed a significant ($p < 0.05$) relationship between WVP and WU, with a negative relationship, which meant that the WVP decreased with decreasing WU in the membrane. This was due to the water retention in the interstitial spaces between the polymer chains and the inorganic fillers [46]. This phenomenon did not occur for CuNPs or CuBEA—filled CS:PVA membranes, which could explain why WVP increased when adding these highly hydrophobic fillers.

The thermogravimetric curves of the CS-PVA-based MMMs in air and nitrogen are displayed in Figure 6a,b, respectively. The shape of the curves was very similar to previously reported TGAs for CS:PVA blends [10], no matter what type of filler was used. The same characteristic weight losses for CS and PVA in the CS:PVA blend membranes were observed, as reported in a previous work [10]. The first weight loss at 119 °C represented the free water content, which is the difference between the excess of water after rinsing and immersing the membrane for the measurement of the WU and the bound water determined by the hydrophilic character of the polymer [47]. The second weight loss corresponded to the polymer chain degradation and varies between 246 and 334 °C for all the membranes. The weight loss at 119 °C and at the thermal decomposition, T_2 , calculated from the TGA curves in N_2 in Figure 6b were given in Table S2. These values were close to the thermal decomposition temperature of CS membranes (329.5 °C) having a weight loss of 8.95 wt % [45]. The decomposition temperature varied, but it is near 200 °C for every membrane. The different peaks through this phase of decomposition could be attributed to the degradation influence of the different types of fillers on the degradation of the polymer matrix. The average residual weight values of the membranes were 5 ± 0.35 , 5.31 ± 0.47 , 10.54 ± 0.05 , 4.7 ± 0.06 , 6.04 ± 0.4 , and 7.21 ± 0.28 wt % for the Cu/CS:PVA, CuUZAR-S3/CS:PVA, CuAM-4/CS:PVA, and CuY/CS:PVA membranes, respectively, which, comparing with the nominal weight of the inorganic fillers (5, 10, 15 wt %), could signify a rather heterogeneous distribution of the particles throughout the membrane matrix. This heterogeneous distribution was clearly observed with the naked eye for CuBEA and CuMOR filled CS:PVA membranes, which probably explained the differences in the TGA curves in Figure 6 compared with the values displayed by the other membranes.

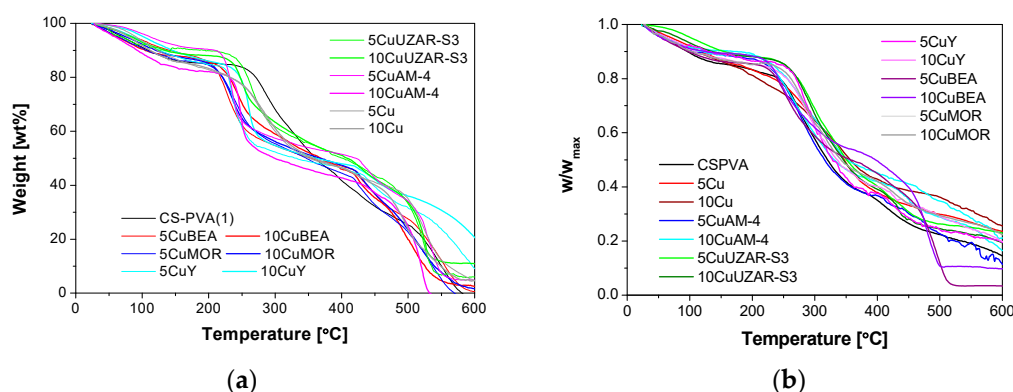


Figure 6. Thermal decomposition of the CS:PVA-based membranes under air (a) and nitrogen (b).

For stability analysis, the WC, the bound water content of the AEMs was calculated by Equation (6), following the method of Franck-Lackaze et al. [28] (Table S2). Although the WC of the pristine CS:PVA membrane agreed with that obtained previously [10], the WC of layered CuAM-4/CS:PVA and CuUZAR-S3/CS:PVA membranes was higher than the values obtained previously for the unexchanged AM-4 and UZAR-S3/CS:PVA membranes [10]. This could be attributed to the success of the Cu-exchange in the silicate layer structure prior to the preparation of the membranes. The WC increased upon addition of CuAM-4, CuUZAR-S3, and CuY, and decreased when adding Cu NPs up to 5 wt %, CuMOR and CuBEA, as an indicator of the higher hydrophobic character of the latter

type of fillers, compared to the formerly mentioned ones. As a conclusion, the thermal decomposition temperature decreased with the hydrophilic filler loading, and increased slightly with the hydrophobic filler content.

3.2. Mechanical Properties

The Cu-exchange has been reported to decrease the tensile strength (TS) of Neosepta membranes from $2.67 \pm 0.75 \text{ kg/m}^2$ to $2.26 \pm 0.39 \text{ kg/m}^2$ [48]. Metal nanoparticles have not been observed to improve the TS performance of hydrophilic Nafion membranes either [6]. The results of 2–7 repetitions of the TS experiments performed for every CS:PVA membrane sample in this work are collected in Table 3. The TS of uncross-linked CS has been reported as 1.38 N/mm^2 , in the order of magnitude of the TS values observed in this work (Table 3) although the values for organically cross-linked CS:PVA membranes under dry conditions given in the literature were around $65.53 \pm 6.9 \text{ N/mm}^2$, with an elongation at break of $11.05\% \pm 1.3\%$ [11,12,49]. The overall trend of TS of the membranes in this work was lower than those previously obtained, those were obtained on cross-linked membranes using glutaraldehyde and trimesoyl chloride, which also reduced WU and anion exchange capacity [50], in contrast with our membranes.

Table 3. Tensile strength and elongation at break of the wet Cu-filled CS:PVA membranes.

Membrane	TS (N/mm ²)	e (%)
5Cu/CS:PVA	0.14	1.71
10Cu/CS:PVA	0.11	1.49
5CuUZAR-S3/CS:PVA	4.34 ± 2.07	56 ± 13
10CuUZAR-S3/CS:PVA	1.18 ± 0.23	57 ± 40
15CuUZAR-S3/CS:PVA	0.94 ± 0.09	55 ± 9.5
5CuAM-4/CS:PVA	2.14 ± 0.10	66 ± 0.9
10CuAM-4/CS:PVA	0.34 ± 0.05	79 ± 7.0
15CuAM-4/CS:PVA	0.24 ± 0.11	18 ± 15
5CuY/CS:PVA	3.51 ± 2.48	44 ± 3.1
10CuY/CS:PVA	7.57 ± 4.10	36 ± 8.9
5CuMOR/CS:PVA	0.36 ± 0.03	30 ± 12
10CuMOR/CS:PVA	4.83 ± 1.62	37 ± 11
5Cu-BEA/CS:PVA	0.72 ± 0.25	56 ± 5.9
10Cu-BEA/CS:PVA	0.64 ± 0.24	67 ± 20

Nevertheless, the metal supported in layered AM-4 and UZAR-S3, as well as in zeolites Y and MOR, showed a slight improvement in the TS under wet conditions, compared to the pure CS:PVA blend polymer membrane. However, the membranes filled by unsupported Cu, as well as high loading UZAR-S3, experienced high degree of swelling.

The mechanical properties could thus be related to the ion exchange capacities shown in Table 2, since the higher the IEC, the lower the TS values, as reported for other AEMs [24].

3.3. ANOVA-Based Statistical Analysis

A statistical analysis of all the measured properties (WU, IEC, conductivity, WVP, thickness, TS, and elongation at break) was carried out to confirm the observations presented in the previous sections. The ANOVA analysis was performed to determine which factors (type of filler, filler loading, or Cu content) and how, have a statistically significant effect on each parameter. These variables were selected because already Kikhavani et al. [51] observed that the ratio filler/polymer had an effect on the accessibility to the surface of inorganic particles used as fillers that affected the IEC and conductivity of AAEMs. The polymer blend ratio or the solvent used had been observed to have an effect in water sorption (WU) [11]. The effect of the type of filler was evaluated qualitatively.

The results of the ANOVA analyses for the different parameters with significance ($p < 0.05$) in all or some of the factor contributions are shown in Tables 4–7, while the rest can be found in

Tables S3–S5 of the Supporting Information. The ANOVA in Table 4 indicated that while the thickness of the membranes depended significantly on all the three input factors (type of filler, filler loading, and copper content), according to results in Table 5, WU varied as a function of the type of filler and Cu content, with a lesser dependence in filler loading, which agreed with the observations discussed earlier in this work, while the elongation at the break in Table 7 only depended on the type of filler and filler loading. Contrarily, the tensile strength in Table 6 depended mainly on the filler loading, regardless the copper content and the type of filler support.

Table 4. ANOVA for parameter thickness (mm).

Source	Sum of Squares (SS)	Degree of Freedom (df)	Mean Square (MS)	F-Value	p-Value
<i>Main effects</i>					
A-Type of filler	9.73×10^{-3}	5	1.94×10^{-3}	57.24	0.017
B-Filler loading	2.84×10^{-3}	1	2.84×10^{-3}	83.46	0.012
C-Cu content	8.52×10^{-4}	1	8.52×10^{-4}	25.07	0.038
<i>Interaction</i>					
A × B	8.27×10^{-3}	5	1.65×10^{-3}	48.62	0.020
B × C	1.89×10^{-3}	1	1.89×10^{-3}	55.65	0.018
A × B × C	8.26×10^{-4}	4	2.06×10^{-4}	6.07	0.146
Residual	6.8×10^{-5}	2	3.4×10^{-5}		
Total	0.024	19			

Table 5. ANOVA for parameter WU (wt %).

Source	Sum of Squares (SS)	Degree of Freedom (df)	Mean Square (MS)	F-Value	p-Value
<i>Main effects</i>					
A-Type of filler	405	5	81	80.16	0.012
B-Filler loading	14.8	1	14.77	10.62	0.062
C-Cu content	246	1	245.9	243.4	0.004
<i>Interaction</i>					
A × B	96.4	5	19.28	19.08	0.050
B × C	100.4	1	100.4	99.39	0.010
A × B × C	16.9	4	4.23	4.186	0.202
Residual	2.0	2	1.01		
Total	881.5	19			

Values with *p*-value < 0.05 are highlighted in italic.

Table 6. ANOVA for parameter TS (N/mm²).

Source	Sum of Squares (SS)	Degree of Freedom (df)	Mean Square (MS)	F-Value	p-Value
<i>Main effects</i>					
A-Type of filler	184	5	37	0.231	0.919
B-Filler loading	110,811	1	11,081	69.55	0.014
C-Cu content	571	1	571	3.581	0.199
<i>Interaction</i>					
A × B	733	5	147	0.921	0.594
B × C	2221	1	2221	13.94	0.065
A × B × C	1910	4	477	2.997	0.266
Residual	319	2	159		
Total	116,749	19			

Values with *p*-value < 0.05 are highlighted in italic.

Table 7. ANOVA for parameter elongation at break (%).

Source	Sum of Squares (SS)	Degree of Freedom (df)	Mean Square (MS)	F-Value	p-Value
<i>Main effects</i>					
A-Type of filler	3734	5	746.7	15.21	0.063
B-Filler loading	1737	1	1737	35.38	0.027
C-Cu content	1	1	0.8	0.016	0.910
<i>Interaction</i>					
A × B	1436	5	287.1	5.847	0.152
B × C	2318	1	2317	47.20	0.020
A × B × C	1419	4	354.8	7.224	0.125
Residual	98	2	49.1		
Total	10,743	19			

Values with *p*-value < 0.05 are highlighted in italic.

In this work, a first order linear model with interactions was considered for the parameters WU and thickness. In each case, only the factors and interactions that have a statistically significant effect on the property, as determined above, were included in the regression model. The surface responses thus obtained for each model parameter were plotted qualitatively in the contour plots in Figure 7, for the hydrophilic properties WU and WVP, and the thickness, because of its influence in WVP, as a function of filler loading and copper content.

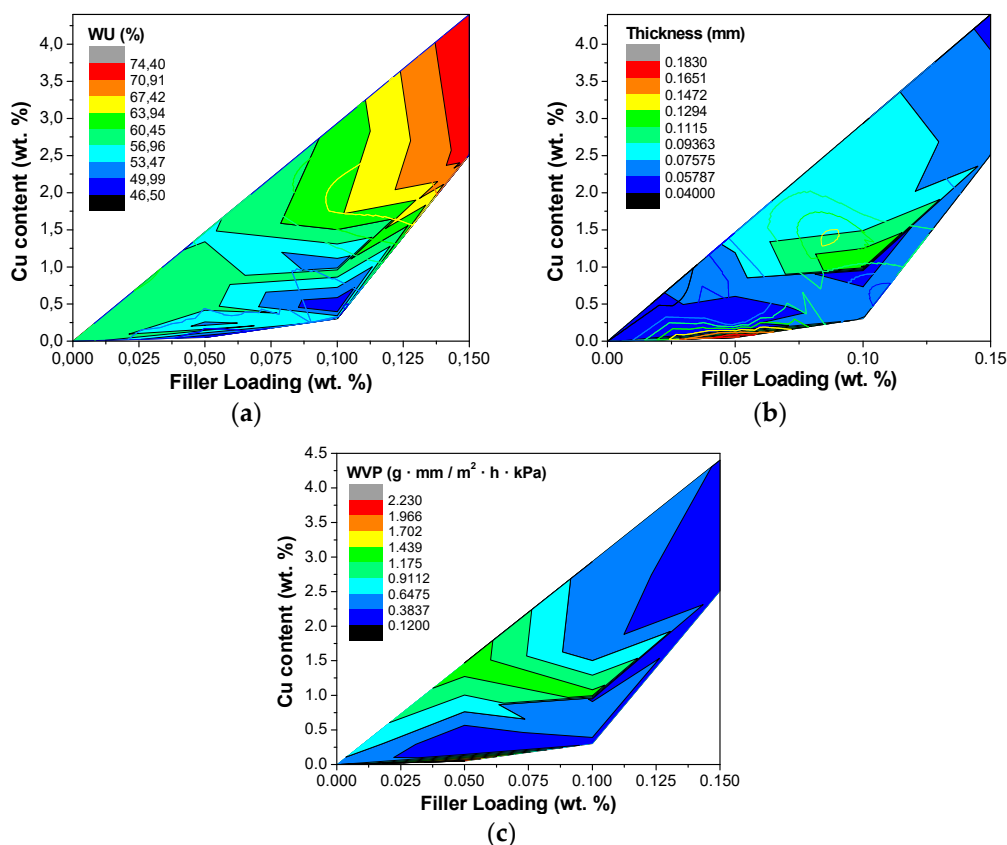


Figure 7. Contour plots of the regression models obtained for parameters WU (a); thickness (b) and WVP (c).

The hypotheses of independence, statistical significance, normality, and homoscedasticity have to be met in order to confirm the validity of the ANOVA analysis [52]. On the one hand, the homoscedasticity was checked by the studentized Breusch–Pagan test, with a confidence level of 95%. On the other hand,

the normality hypothesis was verified using the unidimensional statistics of the ANOVA residuals, by the Shapiro–Wilk and Jarque–Bera tests. Nevertheless, these validations were not shown here for the sake of simplicity [53].

Figure 7 confirmed that the WU increased with increasing Cu content and filler loading in the CS:PVA based membranes (Figure 7a), while the thickness and WVP only increased up to a maximum as observed in the previous section, in agreement with the literature [53]. In addition, it was observed that the influence of the factors filler loading and Cu content with a statistically significant secondary effect on the other properties (IEC, conductivity, TS, and elongation) like WVP with the thickness, could be estimated from, by considering the contribution of the primary factors on the thickness and WU. These qualitative model fitting data are reported in the Supporting information section.

4. Conclusions

In this study, the preparation of AAEMs from renewable and low-cost polymers has been optimized, as a function of the type of inorganic filler support, filler loading, and Cu content, regarding different properties (IEC, WU, WVP, thickness, TS, elongation at break, and conductivity). The copper content was introduced in the polymer CS:PVA blend matrix either as unsupported commercial nanoparticles, or ion-exchanged in various porous supports like AM-4, layered UZAR-S3 stannosilicate, and zeolites Y, MOR, and BEA. The WU, IEC, and anion conductivity can be controlled by the addition of the metal particles, by altering the hydrophilicity and ion and water sorption and permeability of the hydrophilic polymer blend. In contrast, chemical, thermal, and mechanical resistance are better controlled when the metal is exchanged in a porous inorganic matrix. Moreover, fillers of hydrophilic nature, i.e., CuAM-4, CuUZAR-S3, and CuMOR, showed the best results in ion exchange and conductivity.

In order to find the optimum conditions as a compromise between the electrochemical and water management properties, a three variable factors ANOVA was conducted to identify the optimum values of the three factors. The optimum filler loading seemed to be 10 wt %. The predicted values for WU, WVP, and thickness were confirmed experimentally with high precision. The results from this analysis give scope for a further optimization and development of novel anion-exchange hydrophilic membranes for electrochemical applications, or even as antifouling membrane coatings in water treatment, although a significant amount of work is still to be carried out regarding the evaluation of carbonation and influence of different anion species in the polyelectrolyte membrane performance.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4360/10/8/913/s1>.

Author Contributions: The conceptualization, data collection, and analysis was carried out by A.M.-M., who also wrote the initial draft; the supervision, calculation, methodology, and writing of the manuscript was realized by C.C.-C.; L.G.-C. and J.I. carried out the electrochemical measurements and analysis of anionic impedances; M.d.M.E.-B., V.S., and M.A. were in charge of the mechanical analyses and TEM observations; L.S. contributed her expertise in the analysis of the observations obtained at synchrotron. Á.I. contributed fruitful deep discussions on the statistical analyses of the results, his large expertise to focus the results of the work into the global perspective, and last but not least, procured the funding. All authors revised the several versions of the manuscript before submission and upon revision.

Funding: This research was funded by Spanish Ministry of Science, Innovation, and Universities under project number CTQ2016-76231-C2-1-R at the Universidad de Cantabria.

Acknowledgments: The XANES experiments were carried out at the CLAES beamline at ALBA Synchrotron with the collaboration of beamline staff and CALIPSOplus (Grant 730872) funding, for which they are gratefully acknowledged.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Varcoe, J.R.; Atanassov, P.; Dekel, D.R.; Herring, A.M.; Hickner, M.A.; Kohl, P.A.; Kucernak, A.R.; Mustain, W.E.; Nijmeijer, K.; Scott, K.; et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3135–3191. [CrossRef]

2. Dekel, D.R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **2018**, *375*, 158–169. [[CrossRef](#)]
3. Gottesfeld, S.; Dekel, D.R.; Page, M.; Bae, C.; Yan, Y.; Zelenay, P.; Kim, Y.S. Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges. *J. Power Sources* **2018**, *375*, 170–184. [[CrossRef](#)]
4. Deng, H.; Wang, D.; Xie, X.; Zhou, Y.; Yin, Y.; Du, Q.; Jiao, K. Modeling of hydrogen alkaline membrane fuel cell with interfacial effect and water management optimization. *Renew. Energy* **2016**, *91*, 166–177. [[CrossRef](#)]
5. Park, C.H.; Lee, S.Y.; Hwang, D.S.; Shin, D.W.; Cho, D.H.; Lee, K.H.; Kim, T.; Hill, A.J.; Guiver, M.D.; Kim, T.; et al. Nanocrack-regulated self-humidifying membranes. *Nature* **2016**, *532*, 480–483. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Domènech, B.; Romero, V.; Vázquez, M.I.; Avila, M.; Benavente, J.; Muñoz, M.; Macanás, J. Chemical and electrochemical characterization of Nafion containing silver nanoparticles in a stripe-like distribution. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 9923–9931. [[CrossRef](#)]
7. Ran, J.; Wu, L.; He, Y.; Yang, Z.; Wang, Y.; Jiang, C.; Ge, L.; Bakangura, E.; Xu, T. Ion exchange membranes: New developments and applications. *J. Membr. Sci.* **2017**, *522*, 267–291. [[CrossRef](#)]
8. Ma, J.; Sahai, Y. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 955–975. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Maiti, J.; Kakati, N.; Lee, S.H.; Jee, S.H.; Viswanathan, B.; Yoon, Y.S. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion[®] for direct methanol fuel cell applications? *J. Power Sources* **2012**, *216*, 48–66. [[CrossRef](#)]
10. García-Cruz, L.; Casado-Coterillo, C.; Iniesta, J.; Montiel, V.; Irabien, Á. Chitosan: Poly (vinyl) alcohol composite alkaline membrane incorporating organic ionomers and layered silicate materials into a PEM electrochemical reactor. *J. Membr. Sci.* **2016**, *498*, 395–407. [[CrossRef](#)]
11. Hyder, M.N.; Chen, P. Pervaporation dehydration of ethylene glycol with chitosan-poly(vinyl alcohol) blend membranes: Effect of CS-PVA blending ratios. *J. Membr. Sci.* **2009**, *340*, 171–180. [[CrossRef](#)]
12. Devi, D.A.; Smitha, B.; Sridhar, S.; Aminabhavi, T.M. Novel crosslinked chitosan/poly(vinylpyrrolidone) blend membranes for dehydrating tetrahydrofuran by the pervaporation technique. *J. Membr. Sci.* **2006**, *280*, 45–53. [[CrossRef](#)]
13. Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 43–74. [[CrossRef](#)]
14. Abiraman, T.; Ramanathan, E.; Kavitha, G.; Rengasamy, R.; Balasubramanian, S. Synthesis of chitosan capped copper oxide nanoleaves using high intensity (30 kHz) ultrasound sonication and their application in antifouling coatings. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *34*, 781–791. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. De Godoi, F.C.; Rabelo, R.B.; da Cruz Vasconcellos, F.; Beppu, M.M. Preparation of copper nanoparticles in chitosan membranes and their application as irreversible humidity indicators. *Chem. Eng. Trans.* **2011**, *24*, 217–222. [[CrossRef](#)]
16. Elmezayyen, A.S.; Reicha, F.M. Preparation of chitosan copper complexes molecular dynamic studies of chitosan and chitosan copper complexes. *Open J. Appl. Sci.* **2015**, *5*, 415–427. [[CrossRef](#)]
17. Kickelbick, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83–114. [[CrossRef](#)]
18. Regiel, A.; Irusta, S.; Kyzioł, A.; Arruebo, M.; Santamaria, J. Preparation and characterization of chitosan-silver nanocomposite films and their antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 015101. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. García-cruz, L.; Casado-coterillo, C.; Irabien, Á.; Montiel, V.; Iniesta, J. High performance of alkaline anion-exchange membranes based on chitosan/poly (vinyl) alcohol doped with graphene oxide for the electrooxidation. *C J. Carbon Res.* **2016**, *2*. [[CrossRef](#)]
20. Pérez-carvajal, J.; Lalueza, P.; Casado, C.; Téllez, C.; Coronas, J. Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *56*, 30–35. [[CrossRef](#)]
21. Abu-Zied, B.M. Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139*, 59–66. [[CrossRef](#)]
22. Casado, C.; Ambroj, D.; Mayoral, Á.; Vispe, E.; Téllez, C.; Coronas, J. Synthesis, swelling, and exfoliation of microporous lamellar titanosilicate AM-4. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2247–2253. [[CrossRef](#)]
23. Rubio, C.; Murillo, B.; Casado-Coterillo, C.; Mayoral, Á.; Téllez, C.; Coronas, J.; Berenguer-Murcia, Á.; Cazorla-Amorós, D. Development of exfoliated layered stannosilicate for hydrogen adsorption. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 13180–13188. [[CrossRef](#)]

24. Higa, M.; Kobayashi, M.; Kakihana, Y.; Jikihara, A.; Fujiwara, N. Charge mosaic membranes with semi-interpenetrating network structures prepared from a polymer blend of poly(vinyl alcohol) and polyelectrolytes. *J. Membr. Sci.* **2013**, *428*, 267–274. [\[CrossRef\]](#)
25. Karas, F.; Hnát, J.; Paidar, M.; Schauer, J.; Bouzek, K. Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5054–5062. [\[CrossRef\]](#)
26. Ziv, N.; Mustain, W.E.; Dekel, D.R. The effect of ambient carbon dioxide on anion-exchange membrane fuel cells. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1136–1150. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
27. García-cruz, L.; Casado-Coterillo, C.; Iniesta, J.; Montiel, V.; Irabien, Á. Preparation and characterization of novel chitosan-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42240. [\[CrossRef\]](#)
28. Franck-Lacaze, L.; Sistat, P.; Huguet, P.; Lapicque, F. Protonation and diffusion phenomena in poly(4-vinylpyridine)-based weak anion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.* **2009**, *340*, 257–265. [\[CrossRef\]](#)
29. McHugh, T.H.; Avenabustillos, R.; Krochta, J.M. Hydrophilic Edible Films—Modified Procedure for Water-Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *J. Food Sci.* **1993**, *58*, 899–903. [\[CrossRef\]](#)
30. Hosseini, S.F.; Rezaei, M.; Zandi, M.; Farahmandghavi, F. Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. *Food Chem.* **2016**, *194*, 1266–1274. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
31. Simonelli, L.; Marini, C.; Olszewski, W.; Avila-Perez, M.; Ramanan, N.; Guilera, G.; Cuartero, V.; Klementiev, K. CLAES: The hard X-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron. *Cogent Phys.* **2016**, *3*, 1–10. [\[CrossRef\]](#)
32. Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
33. Dadachov, M.S.; Rocha, J.; Ferreira, A.; Lin, Z.; Anderson, M.W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_7[\text{Si}_2\text{O}_6] \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Commun.* **1997**, *3*, 2371–2372. [\[CrossRef\]](#)
34. Wang, X.; Wang, C. Chitosan-poly (vinyl alcohol)/ attapulgite nanocomposites for copper (II) ions removal: pH dependence and adsorption mechanisms. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *500*, 186–194. [\[CrossRef\]](#)
35. Du, G.H.; van Tendeloo, G. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires, CuO nanowires and CuO nanobelts. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 64–69. [\[CrossRef\]](#)
36. Domènech, B.; Muñoz, M.; Muraviev, D.N.; Macanás, J. Uncommon patterns in Nafion films loaded with silver nanoparticles. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4693–4695. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
37. Anandan, S.; Lee, G.J.; Wu, J.J. Sonochemical synthesis of CuO nanostructures with different morphology. *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *19*, 682–686. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
38. Shrivastava, B.D. X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy using synchrotron radiation. *J. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *365*, 012002. [\[CrossRef\]](#)
39. Martini, A.; Borfecchia, E.; Lomachenko, K.A.; Pankin, I.A.; Negri, C.; Berlier, G.; Beato, P.; Falsig, H.; Bordiga, S.; Lamberti, C. Composition-driven Cu-speciation and reducibility in Cu-CHA zeolite catalysts: A multivariate XAS/FTIR approach to complexity. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6836–6851. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
40. Borfecchia, E.; Lomachenko, K.A.; Giordanino, F.; Falsig, H.; Beato, P.; Soldatov, A.V.; Bordiga, S.; Lamberti, C. Revisiting the nature of Cu sites in the activated Cu-SSZ-13 catalyst for SCR reaction. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 548–563. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
41. Wu, H.; Zheng, B.; Zheng, X.; Wang, J.; Yuan, W.; Jiang, Z. Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 842–852. [\[CrossRef\]](#)
42. García-Cruz, L.; Casado-Coterillo, C.; Irabien, Á.; Montiel, V.; Iniesta, J. Performance assessment of a polymer electrolyte membrane electrochemical reactor under alkaline conditions—A case study with the electrooxidation of alcohols. *Electrochim. Acta* **2016**, *206*, 165–175. [\[CrossRef\]](#)
43. Palomino, G.T.; Fisticaro, P.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Giamello, E.; Lamberti, C. Oxidation States of Copper Ions in ZSM-5 Zeolites. A Multitechnique Investigation. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4064–4073. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
44. Geise, G.M.; Hickner, M.A.; Logan, B.E. Ionic resistance and permselectivity tradeoffs in anion exchange membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10294–10301. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
45. Bierhalz, A.C.K.; Moraes, Á.M. Tuning the properties of alginate—Chitosan membranes by varying the viscosity and the proportions of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 44216. [\[CrossRef\]](#)

46. Alix, S.; Follain, N.; Tenn, N.; Alexandre, B.; Bourbigot, S.; Soulestin, J.; Marais, S. Effect of highly exfoliated and oriented organoclays on the barrier properties of polyamide 6 based nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4937–4947. [[CrossRef](#)]
47. El-Azzami, L.A.; Grulke, E.A. Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes. *J. Membr. Sci.* **2008**, *323*, 225–234. [[CrossRef](#)]
48. Lue, S.J.; Wang, F.J.; Hsiaw, S.Y. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures using ion-exchange membrane containing copper ions. *J. Membr. Sci.* **2004**, *240*, 149–158. [[CrossRef](#)]
49. Zuo, G.; Wan, Y.; Wang, L.; Liu, C.; He, F.; Luo, H. Synthesis and characterization of laminated hydroxyapatite/chitosan nanocomposites. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 2126–2128. [[CrossRef](#)]
50. Choi, Y.J.; Song, J.H.; Kang, M.S.; Seo, B.K. Preparation and electrochemical characterizations of anion-permselective membranes with structurally stable ion-exchange sites. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 71–77. [[CrossRef](#)]
51. Kikhavani, T.; Ashrafizadeh, S.N.; van der Bruggen, B. Identification of optimum synthesis conditions for a novel anion exchange membrane by response surface methodology. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39888. [[CrossRef](#)]
52. Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*, 4th ed.; Wiley: New York, NY, USA, 1997.
53. Giner-Sanz, J.J.; Ortega, E.M.; Pérez-Herranz, V. Statistical analysis of the effect of temperature and inlet humidities on the parameters of a semiempirical model of the internal resistance of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources* **2018**, *381*, 84–93. [[CrossRef](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

4.2. Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C. and Irabien, Á. (2019) Sustainable Membrane-Coated Electrodes for CO₂ Electroreduction to Methanol in Alkaline Media. ChemElectroChem., 6 (20), 5273-5282.

Resumen

La electrorreducción de CO₂ es una tecnología con gran potencial para combinar la utilización de CO₂ con el almacenamiento de energía de fuentes renovables. El principal reto que plantea es fabricar electrodos eficientes que conviertan el CO₂ en productos de interés de forma óptima. En este sentido, la estructura del electrodo es un importante aspecto que requiere una mayor investigación. A pesar de los avances logrados con diseños de electrodo como el electrodo de difusión de gas (GDE) para facilitar el transporte del CO₂, el catalizador sigue siendo vulnerable a la degradación y a las pérdidas de material por el arrastre de las corrientes de gas y de electrolito, reduciendo la estabilidad del electrodo. En este trabajo, presentamos un novedoso diseño de electrodo recubierto de membrana (MCE), aplicando una membrana de intercambio aniónico sobre la capa catalítica de cobre:quitosano (Cu:CS), catalizador y aglutinante, respectivamente. Las membranas se prepararon con una mezcla de los polímeros CS y poli(vinil) alcohol (PVA), y se añadieron a la matriz polimérica distintos materiales basados en Cu: nanopartículas, Cu intercambiado en el estañosilicato UZAR-S3 y Cu intercambiado en la zeolita Y, para mejorar su hidrofiliidad, conductividad y resistencia mecánica. La interacción íntima entre el recubrimiento de membrana de CS:PVA y la capa catalítica de Cu:CS confiere una mayor estabilidad al MCE, limitando las pérdidas de material y mejorando la conversión de CO₂ a metanol en medio altamente alcalino. Se alcanzó la máxima eficiencia de Faraday a metanol con el MCE con recubrimiento CuY/CS:PVA, con un valor del 68,05 %.

Sustainable Membrane-Coated Electrodes for CO₂ Electroreduction to Methanol in Alkaline Media

Aitor Marcos-Madrado, Clara Casado-Coterillo,* and Ángel Irabien^[a]

CO₂ electroreduction has high potential to combine carbon capture utilization and energy storage from renewable sources. The key challenge is the construction of highly efficient electrodes giving optimal CO₂ conversion to high-value products. In this regard, research on electrode structures remains as an important task to face. Despite the advancements in gas diffusion electrodes (GDEs) to facilitate CO₂ transfer and electrode efficiency, the catalyst is still vulnerable to be swept by the gas and liquid electrolyte, reducing the stability. We report the fabrication of novel membrane-coated electrodes (MCEs), by coating an anion exchange membrane over a copper (Cu):chitosan (CS) catalyst layer onto the carbon paper. CS and

poly(vinyl) alcohol (PVA) were chosen for membrane preparation and catalyst binder, where Cu was embedded in the polymer matrix as nanoparticles or ion-exchanged in a layered stannosilicate or zeolite Y, to improve their hydrophilic, conductive, mechanical, and environmentally-friendly properties considered relevant to the sustainability of the electrode fabrication and performance. The intimate connection between the CS:PVA polymer membrane over-layer and the CS/Cu catalytic layer protects the MCEs from material losses, enhancing the CO₂ conversion to methanol, even in high alkaline medium. A maximum Faraday Efficiency to methanol of 68.05 % was achieved for the 10CuY/CS:PVA membrane over-layer.

1. Introduction

Over the past few years, we have observed how the impacts of climate change throughout the planet are increasing dramatically, and so is the global urgency to take measures against them. As a matter of fact, two different observatories have recently recorded the alarming concentration of carbon dioxide in the atmosphere of 415 ppm.^[1,2] Therefore, different techniques for the carbon capture, utilization and storage (CCUS) are being studied to reduce CO₂ emissions and to use it as raw material in industry, in response to the circular economy.^[3] The combination of CCUS with a renewable energy production model makes the electrochemical reduction of CO₂ (CO₂RR) a plausible technological alternative, by simultaneously confronting the energy storage from renewable sources and the CO₂ transformation into added value products.^[4]

However, the electrochemical conversion of CO₂ is still a challenging subject. One of the main issues is the fabrication of electrodes that provide productive and efficient transformation of CO₂ at low overpotentials. To this effect, it is important to improve the effectiveness and selectivity of complex electrocatalysts.^[5] Electrocatalysis is an interfacial phenomenon, where the relative ratio of CO₂ and H₂ (H⁺) is dictated by the intrinsic selectivity of surface active sites and the local concentration of reaction compounds involved in the different rate-controlling stages. Therefore, there is an urgent need for understanding the mechanisms involved in order to design more effective electrodes.^[6,7] In this regard, many researchers

focus on the catalyst composition, being copper one of the most studied metals.^[8–11] Besides composition, surface structure and morphology also plays a relevant role in electrode performance. The effect of surface morphology on the CO₂RR to alcohols or hydrocarbons has been studied in the form of Cu-coated nanospikes,^[12] nanowire^[13] or metal-organic frameworks (MOFs,^[14,15] among others. The micro and meso structure of the electrode determines the diffusional gradients under steady-state conditions. Steady-state conditions are the most commonly investigated in CO₂/HCO₃[–] electrolytes because their slow equilibration kinetics leads to the mass transfer limited region. In order to facilitate CO₂ transfer to the catalyst and improve the performance of the electroreduction process, researchers have applied high pressure,^[16] gas diffusion electrodes (GDEs),^[17,18] taking advantage of the higher surface of catalyst accessible to the CO₂, and metal coated ion-exchange membrane electrodes (CCMs).^[19] However, material losses and degradation hinder the durability of the electrodes in continuous flow electrochemical cells for CO₂ reduction.^[7,19,20]

Apart from the electrodes and catalysts, other important factors that may play a significant role in the electrolytic cell are the ion exchange membrane (IEM)^[21,22] and the electrochemical environment.^[5] The most studied configuration in flow reactors are membrane reactors, where the membrane role consists just on the physical barrier that separates the anode and the cathode and facilitates the selective transport of ions between them to close the circuit, while simultaneously attenuating the cross-over in the opposite direction and the re-oxidation of the product.^[23] In order to avoid the challenges of using liquid electrolytes, to improve CO₂ solubility and recovery of liquid products, solid polymer electrolyte membranes were introduced in the design of electrochemical flow reactors.^[7,19,20] The development of alkaline anion-exchange membranes (AAEMs), bipolar membranes and mosaic membranes in opposition to

[a] A. Marcos-Madrado, Dr. C. Casado-Coterillo, Prof. Á. Irabien
Department of Chemical and Biomolecular Engineering,
Universidad de Cantabria,
Av. Los Castros s/n, 39005 Santander, Spain
E-mail: casadoc@unican.es

most conventionally employed cation exchange membranes (CEMs), Nafion 117 (DuPont),^[24–26] is an example of the increasing relevance that the role of the IEM in the electrochemical reaction is gaining in research literature.^[10] Despite the predominance of CEMs, the most widely studied electrochemical environment for CO₂RR is slightly alkaline (almost neutral) rather than acid medium, in order to reduce the influence of the Hydrogen Evolution Reaction (HER) that otherwise competes with CO₂RR. Thus, AAEMs are attiring the attention as to their suitability for this process.^[4,27] Also, high alkaline pH has been observed to influence CO₂ reduction on Cu catalyst surfaces, due to the hydroxide ions role in modulating the catalyst surface and suppressing the HER.^[19] AAEMs work by facilitating the flow of anions (e.g. OH[−]) from the cathode to the anode. In CO₂ electrolyzers working in alkaline conditions, OH[−] ions rapidly react in the presence of CO₂ to form HCO₃[−] and CO₃^{2−} but the lower mobility of the latter ions compared to OH[−] usually inhibit ion transport and reduce CO₂ reduction efficiency.^[19] Thus the anion transport mechanism is expected to be more limiting for CO₂RR with systems using AAEMs than CEMs because the forward reaction of CO₂ to products is encouraged without delivering H⁺ to the cathode. And yet, some of the best performing CO₂ flow cells known today use AAEMs.^[28,29] Through commercial anionic membranes as FAA-3 (Fumatech)^[30] or A-901 (Tokuyama),^[31] the rate of product crossover was proportional to the current density. Aeshala et al. highlighted the improved CO₂RR efficiency of quaternary ammonium groups in anionic solid polymer electrolytes.^[32] Dioxide Materials developed Sustainion®, an AAEM containing imidazolium compounds that improve the performance and selectivity of CO₂RR to CO.^[28,29,33] However, these membrane materials and preparation are usually expensive or highly toxic to health and environment. Thereby, the search for renewable and more economic polymers in membrane preparation is a key factor to ensure the future sustainability of the process.^[34] There, chitosan (CS) is a great alternative in this regard and its use in electrochemical devices has been reviewed,^[35] leading to intensive work, especially in the framework of alkaline fuel cells.^[36] The conductivity and the mechanical stability of CS can be tuned up by blending with low-cost poly(vinyl alcohol) (PVA), and different metal or ion-exchange porous structured fillers embedded in the polymer matrix, for further functionalizing the membrane properties for electrochemical applications, by the Mixed Matrix Membranes (MMM) approach.^[37]

Then, the concept of membrane coated electrocatalysts (MCEC) came across recent literature, as an alternative to improve the stability of electrocatalysts for electrochemical devices, from sensors to fuel cells, as a means of controlling the interfacial phenomenon of electrocatalysis and the local concentration of reaction compounds and catalyst sites involved in the different rate-controlling stages.^[38] Likewise, the encapsulation of metal electrocatalysts in different matrices has been reported to have a significant influence on the CO₂RR selectivity and stability, depending on the nature of the polymer. Protective membrane layers composed of metal oxides^[39,40] have been proposed for HER and Methanol Oxidation Reaction, and conductive polymers^[41–45] have been studied for the CO₂

electroreduction at chemistry laboratories, where the polymer both protects the catalytic layer and boosts the ion transport to the active sites, thus reducing the required over potentials^[42,46] and slightly improving the efficiency of the CO₂ electrochemical reduction in different media. This creates a new field for research that we may call “membrane-coated electrodes (MCEs)”. As an example, polypyrrole (Ppy) coating has been recently observed to increase the stability, conductivity, and catalytic activity of Cu₂O shape structures on paper electrodes in CO₂RR in aqueous electrolyte medium.^[47] With these new MCE structures, new reaction pathways and mechanisms may be possible, and the product selectivity can be tuned up by applying a transport-mediated reaction selectivity and the protective layers controlling the mass and ion transport to the metal electrocatalyst, by anticipating that rapid transport to the electrode and through a thin membrane and analyte pre-concentration in the membrane improve the sensitivity of the system.^[38] Likewise, we believe that the dispersion of metal particles into a conductive polymeric matrix may provide synergies with the specific areas of metal catalyst and thus improve the catalytic efficiency.^[37] For instance, the hydrophilicity and crossover, a major challenge in fuel cells, has been controlled by coating a silica sol-gel derived over-layer to Nafion membranes.^[40]

The improvement on anion conductivity, mechanical resistance and hydrophilic character is desirable for an overall better behavior of the MCE. In this work, GDEs for the electroreduction of CO₂ have been prepared using Cu nanoparticles (NPs) and CS biopolymer solution as binder of the catalytic layer sprayed on carbon paper, instead of Nafion (DuPont) or Fumion (Fumatech). The MCE was prepared by coating a membrane over-layer on top of the new GDE. This membrane over-layer was composed of a CS:PVA equimolar blend filled by different Cu-containing inorganic fillers, whose effect on the physicochemical and mechanical properties, among other features, was correlated with the membrane composition in a previous work.^[48] The aim of the present work is evaluating whether the controlled anion conductivity, mechanical resistance and hydrophilic character of this membrane layer provides catalytic to the MCE in the CO₂RR to other products, and simultaneously provides surface electrode protection in terms of electrode efficiency and stability in an undivided electrochemical cell. As such, the alkaline anion exchange membranes (AAEMs) composed of Cu/CS:PVA, Cu-UZAR-S3/CS:PVA and Cu-Y/CS:PVA mixed matrix membranes (MMMs) were selected as membrane over-layer in this work on account of the permeability, hydrophilicity and conductive and mechanical resistance, respectively. A pure CS:PVA polymer membrane over-layer was also characterized in this work, as well as an uncoated GDE without membrane over-layer were also evaluated for comparison purposes.

Experimental Methods

Preparation of CS:PVA Polymer-Coated Electrodes

The prepared MCEs were composed of three layers, as schematized in the configuration plotted in Figure 1, consisting of a bottom porous carbon paper (Toray TGP-H-60) acting as conductive macro-porous support and gas diffusion layer (GDL), a catalytic layer where the catalytic ink is composed of Cu NPs (60–80 nm Sigma Aldrich, Spain) and CS aqueous solution, prepared from a 1 wt.% solution of CS (coarse ground flakes and powder, 310,000–375,000 Da and 75% deacetylation degree, Sigma Aldrich) as binder, and a membrane over-layer over the GDE. The catalyst:binder mass ratio was 70:30 in all cases. Water was added to the binder as vehicle and the final concentration of solids (Cu+CS) was 3 wt.%. The ink was sonicated for 20 min and air-brushed onto the carbon paper. For the membrane over-layer fabrication, an equimolar blend of CS and PVA (powder, 85,000–120,000 Da and 99+% hydrolyzed, Sigma Aldrich) were stirred for 24 h, from previously prepared aqueous solutions of CS 1 wt.% and PVA 4 wt.%, respectively.^[48] The polymer solution was cast over the GDE (carbon paper+catalytic layer) and left drying overnight at room temperature. When the solvent was evaporated, the solid membrane layer was perfectly fixed and integrated as part of the electrode. Electrodes were then immersed in NaOH 1 M for the activation of the alkaline anion exchange membrane (AAEM) over-layer. The geometric surface area of the electrodes was 10 cm² and its catalytic loading, 1 mg/cm².

Preparation of Mixed Matrix Membrane-Coated Electrodes

The same procedure was followed for the preparation of the mixed matrix MCEs, by adding different Cu-based fillers to the polymeric CS:PVA blend prior to the casting over the catalytic layer. Three fillers were selected from our previous work, on account of their water uptake and water vapor permeability, ion exchange capacity and conductivity, and tensile strength, respectively: commercial Cu NPs, Cu-exchanged on layered stannosilicate UZAR-S3 (Cu-UZAR-S3) or zeolite Y (Cu-Y).^[48] It was expected that the implications observed on the stability of the Cu oxidation state in Cu NPs, Cu-exchanged in layered silicates and Cu-exchanged in zeolites may

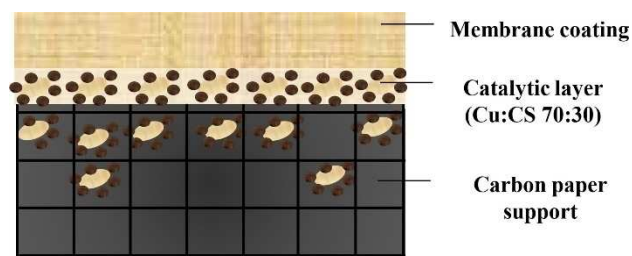


Figure 1. Schematic representation of the MCE (membrane-coated electrode) configuration proposed in this study.

lead to a different catalytic activity of the MCE, and not only due to the Cu additional content. Cu-UZAR-S3 and Cu-Y selected loadings were 10 wt.% of the total solid content of the membrane, as the optimal from the previous work,^[48] while for Cu NPs, the filler loading was kept below 5 wt.% because the addition of higher Cu NPs loadings decreased the solution viscosity so much that the membrane casting upon MCE preparation was very cumbersome. Table 1 enumerates the different electrodes prepared as a function of membrane over-layer composition.

Characterization

The surface morphology and Cu dispersion of the electrodes was carried out by scanning electron microscopy on a FEI Inspect F50 microscope at the Universidad de Zaragoza (Spain). The thicknesses of all the layers of the MCE were measured at several spots over the surface area of each electrode using an IP-65 Mitutoyo digital micrometer (Japan).

Electrochemical Experiments

The electrochemical behavior was first studied by performing cyclic voltammetry (CV) tests on the as-prepared electrodes in Table 1, using a potentiostat (MSTAT4, Arbin Instruments) at a scan rate of 0.1 V/s between 0 and −2 V vs Ag/AgCl until reproducible voltammograms were obtained. An open undivided three electrode cell was employed. Each electrode prepared in this work (Table 1) was tested as working cathode, while glassy carbon was used as counter electrode and Ag/AgCl (KCl saturated) as the reference electrode. An aqueous solution of KOH 1 M was prepared as the electrolyte, bubbled for 30 min with either CO₂ or N₂ prior to the CO₂ saturated and deaerated experiments, respectively. Current densities (*j*) were calculated by normalizing the generated current with the surface area of the cathode.

Experiments at fixed constant potentials were carried out on fresh electrode samples using the same electrochemical cell. The same solution of KOH was employed as electrolyte, saturated with CO₂ before the experiments and continuously aerated during the electro reduction process. Potentials over Ag/AgCl were set at −0.3 V, −0.5 V, −1.0 V and −1.5 V, after the CV observations. The duration of each experiment was 60 min. To determine product composition and concentration, liquid samples were taken and analyzed via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS-QP2010 Ultra, Shimadzu). The efficiency of the electron transfer towards the reduction of CO₂ to products was determined by calculating the Faradaic efficiency (FE) to main products detected for every experiment, using Equation (1).

$$FE(\%) = \frac{znF}{q} \quad (1)$$

Table 1. List of prepared electrodes as a function of membrane coating layer composition.

Electrode description	Support (200 μm)	Catalytic layer (1 mg Cu/cm ²)	Membrane coating composition	Thickness of the membrane layer, <i>b</i> (μm)
No coating	Carbon paper	Cu NPs	–	–
CS:PVA	Carbon paper	Cu NPs	CS:PVA	51 ± 1.71
Cu-UZAR-S3/CS:PVA	Carbon paper	Cu NPs	10Cu-UZAR-S3/CS:PVA	46 ± 1.63
Cu-Y/CS:PVA	Carbon paper	Cu NPs	10Cu-Y/CS:PVA	47 ± 3.77
Cu/CS:PVA	Carbon paper	Cu NPs	5Cu/CS:PVA	44 ± 1.83

where z is the number of exchanged electrons, n is the moles of product generated, F is the Faraday constant (96484.5 C/mol) and q is the total charge applied, in Coulombs.

2. Results and Discussion

2.1. Electrochemical Characterization

Figure 2 plots the CV diagrams obtained. The voltammogram of a Cu plate was included for comparison in Figure 2a. The pH of the KOH 1 M electrolyte solution was 14.07 as-prepared and after aeration with N_2 , while this value descended to 10.5 after

saturation with CO_2 due to partial carbonation of KOH, but this was constant along the voltammetry electrolysis experiment as was the pH. The potential was referred to the reversible hydrogen electrode (RHE) as $E_{vs. RHE} = E_{vs. Ag/AgCl} + 0.197 + 0.059 \text{ pH}_{\text{electrolyte}}$ where $\text{pH}_{\text{electrolyte}}$ was the initial pH of the solution,^[49] in order to compare with literature.

In Figure 2, the reduction activity observed in the red voltammograms (no CO_2) can be only be attributed to the electrode or H_2O reduction (HER) contributions. Aydin et al. reported that at $-0.7 \text{ V vs Ag/AgCl}$, Cu wire presented a reduction peak^[42] as the one appreciated for the Cu plate (Figure 2a) and the uncoated GDE (Figure 2b) in this work at lower overpotentials. A large oxidation activity was appreciated

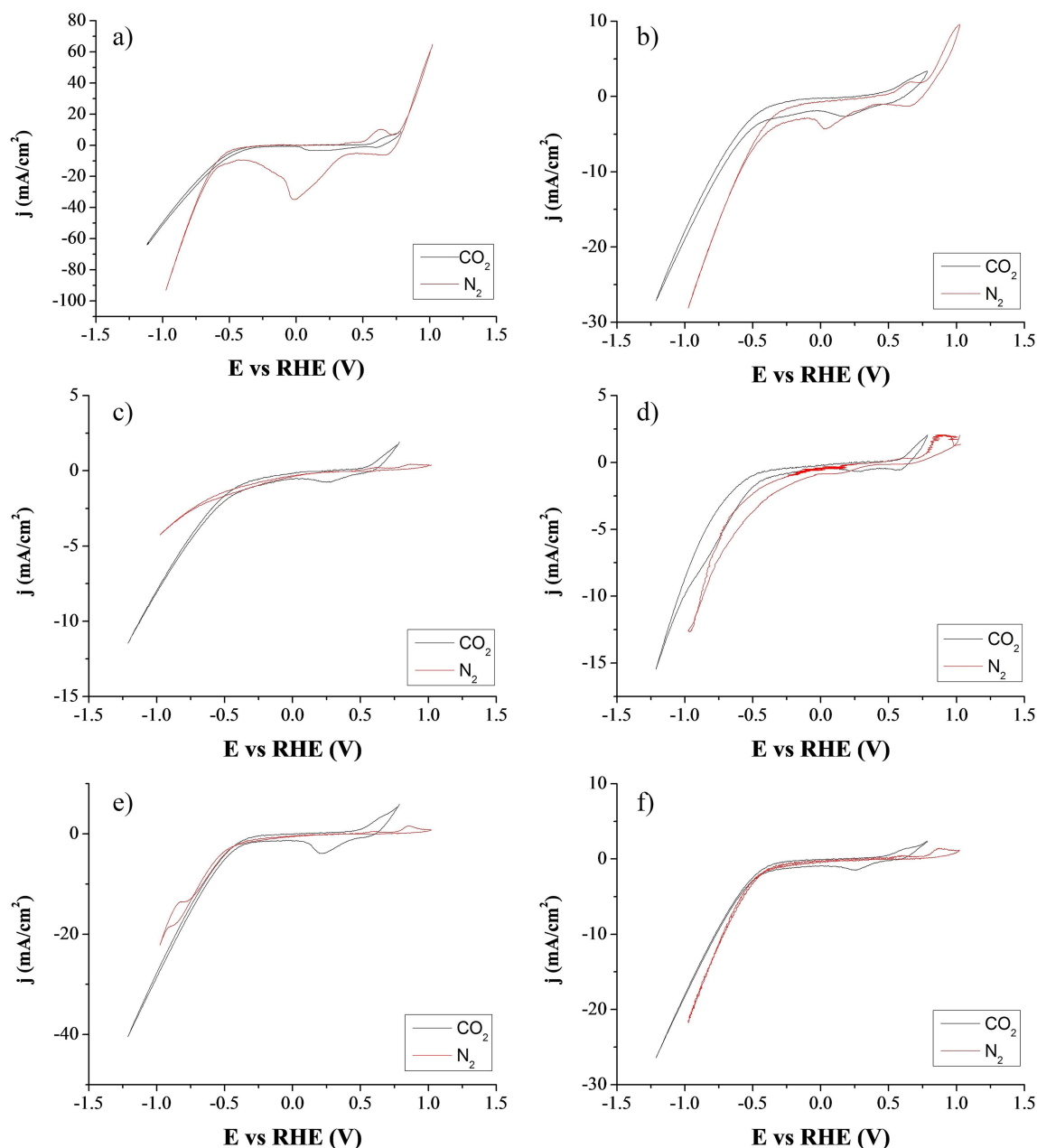


Figure 2. Cyclic voltammetry curves obtained in the electrochemical study in the presence and absence of CO_2 for (a) Cu plate, (b) uncoated GDE, (c) CS:PVA polymer MCE, (d) Cu/CS:PVA MCE, (e) Cu-UZAR-S3/CS:PVA MCE, and (f) Cu-Y/CS:PVA MCE.

in the reverse scan, most remarkable in the Cu plate, which implies that the continuous metal plate electrode was extremely vulnerable to redox reactions during CV.^[49] This oxidation activity was also observed, though less pronounced, in the uncoated CS:PVA/Cu GDE. This may be attributed to the structural differences between the Cu continuous plate and the Cu:CS GDE, although it has been hypothesized that the binding of an ionic polymer, i.e. CS, with the metal ion may slightly protect the Cu NP catalyst in the catalytic layer (Figure 1)^[50] from degradation, which does not occur in the Cu plate. This protection may also slightly reduce the number of active sites available for the reaction, while enhancing the activity of those that are indeed available, compared with the metal plate. In this sense, the MCEs seemed passivated since their voltammograms in Figures 2c–2f do not show those electrode contributions, so it can be expected that the membrane over-layer successfully reduced the degradation of the catalytic layer.^[43] For all the electrodes tested, notorious current reductions were observed at overpotentials higher than -0.5 V vs RHE, where HER is the predominant reaction.^[17,51]

In the CO₂ saturated electrolyte, a reduction peak appeared at 0.25 V vs RHE, attributed to CO₂RR. This reduction activity was more significant for the MCEs with Cu-UZAR-S3/CS:PVA and Cu-Y/CS:PVA MMMs as membrane over-layers, whose voltammograms are represented in Figures 2e and 2f, respectively. Therefore, it could be advanced that the enhanced hydrophilicity, ion exchange capacity and anion conductivity of these membranes observed in our previous work,^[48] may be leading to an improvement of the electrode behavior in CO₂ electrochemical reduction.

2.2. Electrochemical Reduction of CO₂

Electroreduction experiments at constant potentials of -0.3 V, -0.5 V, -1.0 V and -1.5 V vs Ag/AgCl were carried out for 1 h. These potential values were selected in agreement with the different stages observed in the CVs in Figure 2: at -0.3 V, a first reduction process was observed, at -0.5 V, we identified

the CO₂RR reduction process, at -1.0 V, another reduction began, generating a high current density and, finally, at -1.5 V, a great reduction current was involved, primary attributed to HER.

The current density generated at these potentials was stable over the full length of the experiments, as represented in Figure 3a, so steady state conditions were confirmed. Faraday efficiencies (FE) for methanol production along the experiment time are also represented in Figure 3b, observing that they did not suffer from large variations either.

Table 2 presents the main results obtained in the CO₂ electroreduction experiments at -1.0 V and -1.5 V vs Ag/AgCl (-0.18 V and -0.68 V vs RHE, respectively) for the electrodes prepared in this work. Both the uncoated Cu/CS GDE and the MCEs led to methanol as main product, which is attributed to the alkaline environment,^[5] as well as water swelling^[11,48] and surface morphology.^[12] Some Cu-based GDEs from literature also directed to methanol as main product are also reviewed in Table 2 in order to verify that the current densities generated with our working electrodes were of the same order of magnitude as those reported by other researchers in undivided cells at low overpotentials.^[52] For all the electrodes tested in this work, the current densities increased with increasing potential, although the lower potentials (-0.5 V and -0.3 V vs Ag/AgCl) are not included in Table 2 because the current densities generated in those conditions were too low to make the calculations reliable. The decreasing FE to methanol with increasing potential and current density at higher overpotentials can be allocated to the HER as the dominating reaction.^[17,51] The uncoated GDE prepared in this work generated higher current densities and increased methanol production than the pure CS:PVA MCE, with a FE for methanol of 40.11 % and 19.71 %, respectively. These results are attributed to the higher accessibility of CO₂ to the catalyst in the uncoated GDE, and confirmed that the membrane over-layer was posing an additional resistance to transport. This additional step was also observed for the Cu/CS:PVA MCE, with a lower activity than the pure CS:PVA polymer MCE, but it was not observed for the Cu-UZAR-S3/CS:PVA or Cu-Y/CS:PVA MCE. This could be

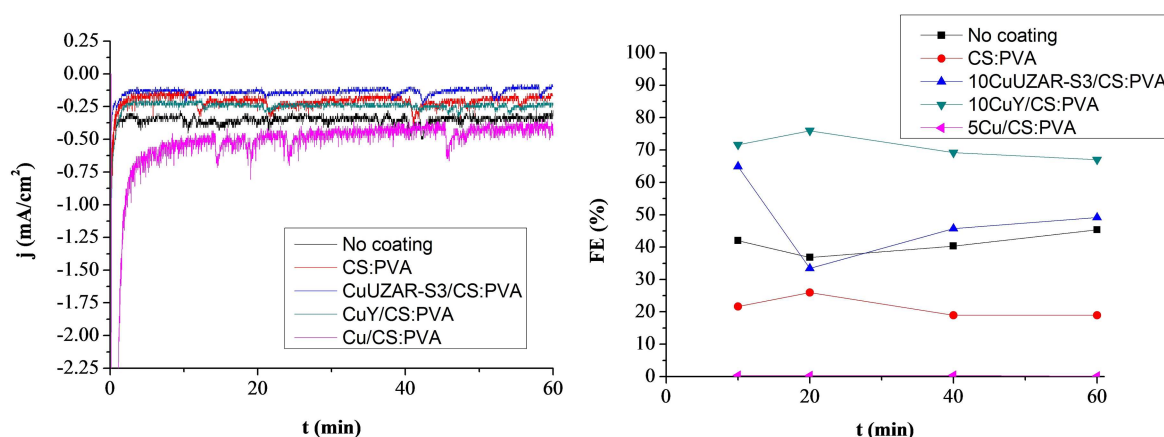
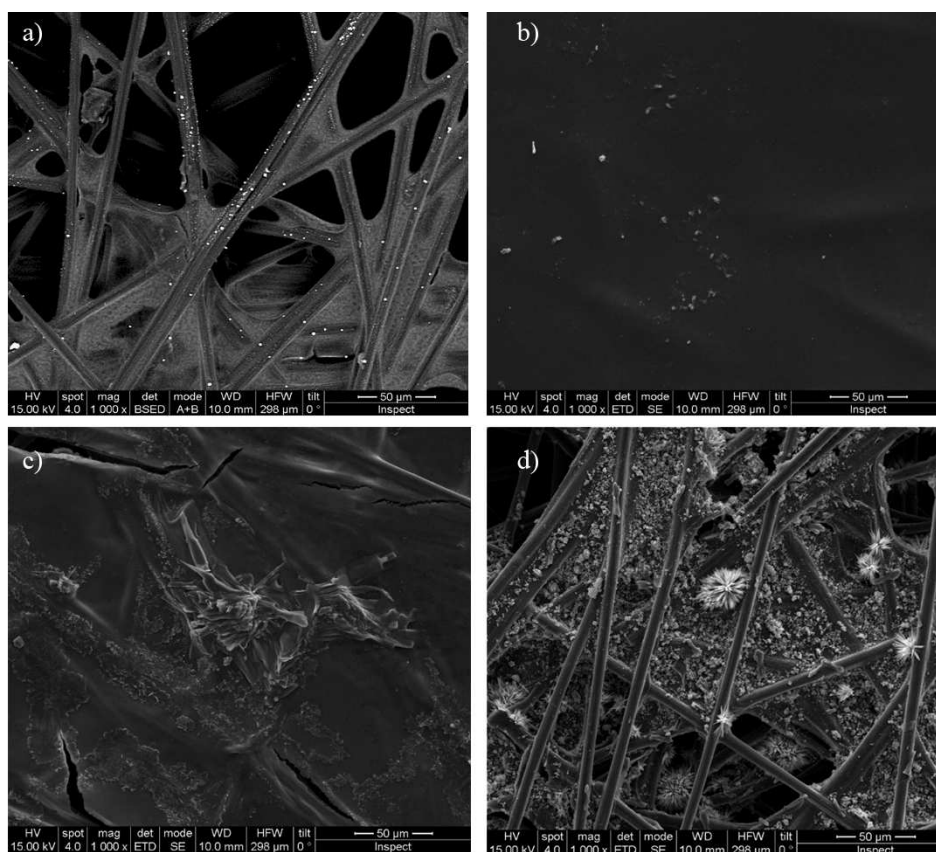


Figure 3. a) Chronoamperometry carried out at -1.0 V for the prepared electrodes and b) FE for methanol at -1.0 V at the times when the samples were taken.

Table 2. The current density and corresponding FE(CH₃OH) under controlled potential electrolysis at -1.0 V and -1.5 V vs. Ag/AgCl (-0.18 V and -0.68 V vs RHE) in different electrodes to methanol.

Electrode	Electrolyte media	E vs RHE (V)	j_{geom} (mA/cm ²)	FE (CH ₃ OH) (%)
Ru-based CCM ^[53]	Gas phase	0.46	0.90	0.93
Cu-TiO ₂ /NG based GDE ^[54]	Near neutral (pH = 6.8)	-0.20	-0.06	19.5
Cu-doped CNTs based GDE ^[55]	Alkaline (pH = 9)	0.28	-4.75	47.4
Cu-Bi MOFs based GDE ^[15]	Near neutral (pH = 6.8)	0.21	-10.0	18.2
Cu ₂ O(ML-OH)/Ppy on paper	Neutral (pH = 7.6)	0.85	0.22	93
Cu/CS:PVA GDE [This work]	Alkaline (pH = 10)	0.18	0.35	40.1
CS:PVA MCE [This work]	Alkaline (pH = 10)	0.68	3.35	1.74
		0.18	0.21	19.7
Cu-UZAR-S3/CS:PVA MCE [This work]	Alkaline (pH = 10)	0.68	1.13	2.06
		0.18	0.14	41.6
Cu-Y/CS:PVA MCE [This work]	Alkaline (pH = 10)	-0.68	1.59	2.22
		-0.18	0.25	68.0
		-0.68	4.86	0.27
Cu/CS:PVA MCE [This work]	Alkaline (pH = 10)	-0.18	0.59	2.98
		-0.68	7.28	0.15

**Figure 4.** SEM images of the MCE prepared in this work: (a) uncoated GDE, (b) CS:PVA MCE, (c) Cu/CS:PVA MCE and (d) Cu-Y/CS:PVA MCE. Magnification is 50 μm .

related to the differences in water uptake, water permeability and anion conductivity among the Cu-UZAR-S3/CS:PVA, Cu-Y/CS:PVA and Cu/CS:PVA MMM over-layers observed previously.^[48]

After the experiments with the uncoated Cu-CS:PVA GDE, material losses were visually noticed that were not observed after the experiments conducted with the MCEs. The Cu content

of the electrodes of the uncoated GDE was 4.38 ± 2 wt.%, 18 ± 7 wt.% for the CS:PVA (Figure 4b) and 21.43 ± 1.6 wt.% for the Cu/CS:PVA (Figure 4c) MCEs. The Cu content decreased for the MCE where the membrane over-layer was composed of the Cu-Y/CS:PVA MMM materials to a value of 13 ± 4 wt.% (Figure 4d). The particular performance of the Cu/CS:PVA MCE could be a consequence of the low viscosity of the Cu CS:PVA polymeric

blend solution causing densification of the membrane over-layer upon casting and solvent evaporation, as well as the largest water transport reported elsewhere.^[48] Therefore, this Cu/CS:PVA membrane layer generated the highest current densities generated of all MCE in Table 2, but the catalyst in metallic form seemed to be less accessible for CO₂ and its ionic forms, so the methanol production dropped, in favor of HER as dominant reaction.^[56]

As Cu in other polymer-coated electrodes studied in the state of Cu(II),^[48] their efficiency towards CO₂ conversion was enhanced by the polymer coating. Aydin et al. observed that coating Cu-derived NPs with conductive polypyrrole over a Nafion 117 membrane, controlled the HER, compared to blank Cu as electrocatalyst, with a FE of 25 % and 20 % towards CH₄ and formate, respectively, thus shifting the product selectivity and catalyst activity.^[42] Grace et al. observed an improvement in the FE of CO₂ to acetic and formic acids by coating Cu₂O NPs electrodes with a polyaniline film,^[57] even at low overpotentials. Ahn et al. reported that the coating of Cu foam electrode surfaces could both activate and stabilize the electrode surface towards different reaction intermediates.^[58] Conductive polypyrrole could also increase the stability of Cu₂O NPs in the CO₂RR to methanol.^[47]

The diffusion layer thickness can be estimated using the Nernst diffusion layer Equation (2),

$$I_{ss} = \frac{nFADC^*}{\delta} \quad (2)$$

where I_{ss} is the steady state current, D is the diffusion coefficient of CO₂ (1.9×10^{-5} cm²/s at room temperature),^[59] C is the dissolved CO₂ (aq) concentration in a fully saturated solution, 0.034 M,^[60] A , the geometric area of the working electrode and δ (cm) the diffusion layer thickness. The value obtained for the uncoated Cu:CS GDE in this work was of the same order of magnitude obtained in literature with other GDEs, so Equation (3), modified for a planar electrode by Billy and Co,^[59] could be applied to calculate the diffusion layer thickness of our MCE, as

$$\delta = 0.68D^{1/3} \left(\frac{1}{b} \right)^{2/3} A^{1/3} v^{-1/3} \quad (3)$$

where v is the estimated average CO₂ flow rate, which in this work is 1 mL/min, and b as the membrane over-layer thickness in Table 1. The values obtained for δ were 196 cm, 264 cm, 241 cm and 230 cm, for the CS:PVA, Cu/CS:PVA, Cu-UZAR-S3/CS:PVA and Cu-Y/CS:PVA MCE, respectively. These values are higher than those reported in literature,^[58,59] though, confirming the additional resistance opposed by the membrane over-layer and expecting the existence of non-idealities when this membrane over-layer is a mixed matrix membrane (MMM),^[61,62] but yet the diffusion layer values correlated with the SEM observations taken of the surface morphologies of the electrodes after the electroreduction experiments, discussed below regarding Figure 4.

Because the CS:PVA MCE showed a better performance than the uncoated GDE prepared in this work, this was first attributed to the protection provided by the membrane over-layer and the CS binding properties in the catalytic layer mentioned earlier.^[58] The encapsulation of a nanoparticulate metal catalyst in a membrane over-layer with OH⁻ functional groups that interact with the catalyst active sites and CO₂-derived reagents can avoid the dissolution of metal NPs and facilitate the membrane fabrication in a mixed matrix containing ions.^[38] The membrane over-layer of the Cu/CS:PVA MCE (Figure 4c) was thinner than that of the CS:PVA MCE (Figure 4b) after the electrolysis experiments. When the CS:PVA matrix of the membrane over-layer contained Cu exchanged in inorganic zeo-type fillers, although the oxidation state, hydrophilic, transport and mechanical properties were more promising than the pure CS:PVA polymer membrane material, as analyzed elsewhere,^[48] Figure 4d reveals that this layer has collapsed into the carbonaceous porous support below, probably due to local decreases of pH in the electrode surface along the experimental run. The CS tends to dissolve in weak acid solutions and the longer stability of the Cu ion active for CO₂RR when exchanged in zeolites and layered silicates as compared to the free metal NPs observed in our previous work may be lowering the local pH of the MCE surface.^[63] Nevertheless, the EDX analysis revealed that both the Cu catalyst from the membrane over-layer and the NPs from the intermediate catalyst layer were present in the pores of the Toray paper, attaining a remarkable FE to methanol of 68.05 % in the case of the Cu-Y/CS:PVA MCE at an over-potential of -0.18 V vs RHE, as was already shown in Table 2. The design and tuning of the MCEs using renewable or low-cost polymer materials for the membrane over-layer and the binder of the catalytic layer can therefore be an attractive strategy toward enhancing the CO₂RR performance in membrane-like reactors needed for large-scale implementation.^[64]

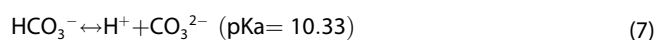
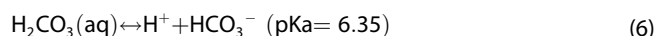
2.3. Commentaries on the Hypothesized CO₂ Reduction Mechanism

The half-reactions we believe that are taking place in the anode and cathode, from analyzing the scarce, but growing, literature on CO₂ reduction in alkaline media, will be presented here in an attempt to start explaining the experimental results described above. The electrolyte in this work was KOH 1 M or 2 M (no differences in CV performance were observed in the laboratory upon increasing the electrolyte concentration, so we focused to 1 M), and taking into account that the solubility of CO₂ in water 0.036 M at STP conditions [Eq. (4)],



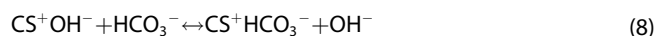
The dissolution of CO₂ in the electrolyte causes an acidification of the media, by Equations (5)–(7), as



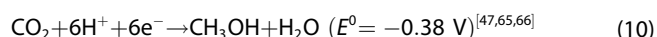


The liquid electrolyte used in this work was thus a solution of KOH 1 M (pH = 14.07), which, after 30 min of bubbling CO_2 , was saturated of CO_2 to a pH of 10.5, and this value was kept constant through the electrochemical experimental runs in the CV open vessel. Thus, we expect a mixture of $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ in the electrolytic solution, which may lead to the formation of methanol, as discussed below.

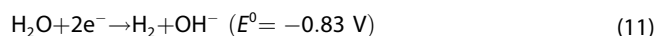
Keeping in mind that the GDE and MCEs studied in this work were activated in NaOH 1 M prior to the CO_2 RR experiments, some of the bicarbonate ions generated are expected to be experiencing an ion exchange process as observed in literature [Eq. (8)],^[47]



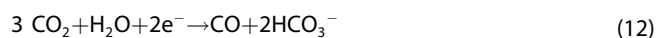
These were the reactions taking place before the CO_2 RR experiments. During the electroreduction process, not only CO_2 RR occurred, but also HER, which competed with the desired former reaction. For nearly neutral pH conditions usually reported in literature (Table 2), the typical half-reactions at the cathode for the production of methanol were proposed as follows [Eq. (9)–(10)]



However, at high pH values in alkaline electrochemical cells as those used in this work, the reaction mechanism that may be taking place at the cathode is that of hydrogen produced from water electrolysis [Eq. (11)],^[67] (for water electrolysis that was competing with CO_2 electrolysis)



Still the information reported in literature about the methanol production mechanism in highly alkaline media is scarce. CO was reported to be an intermediate from CO_2 in most of the possible products, including methanol, and the reaction generally proposed was^[4,23]

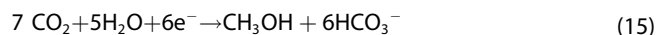


When Cu was used as catalyst in the cathode at pH > 8 in the electrolyte solution, as



The latter species produced in Equations (13)–(14) are unstable and may end up forming CH_3OH .^[68] In the production

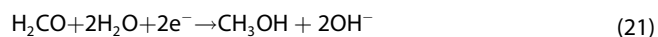
of methanol, 6 electrons are involved in the reaction. Thus, assuming that CO_2 RR in alkaline media generates bicarbonate anions as Equation (12) suggested, the half-reaction at the cathode would result in [Eq. (13)]



Peterson et al. utilized a computational hydrogen model to obtain the pathways of CO_2 RR to HCOOH , CO , CH_4 and CH_3OH on a Cu catalyst.^[8] For CH_3OH , CO was generated as intermediate after a two pairs of $\text{e}^- + \text{H}^+$ transferred to the adsorbed CO_2 , liberating a water molecule. Then, an aldehyde was generated after another pair $\text{e}^- + \text{H}^+$ transferred. The final pair of $\text{e}^- + \text{H}^+$ promoted methanol formation in water-swollen systems.^[11] Periasamy et al. proposed a similar route for MeOH production,^[47] by [Eqs. (14)–(16)]



Assuming the participation of the same intermediates in the CO_2 RR to methanol in a high alkaline media as that employed in this work, the former equations can be replaced by [Eqs. (17)–(19)]



Leading to the overall half-reaction [Eq. (20)],



At the anode, the OER takes place, and the half-reaction in high alkaline media would be [Eq. (21)]



Therefore, the OH^- generated according to Equation (22), compensated the OH^- consumed in Equation (23), thus explaining the constant pH of 10.5 observed throughout the experimental runs in the present work.

3. Conclusions

The design of new membrane-coated electrodes (MCEs) prepared from renewable and low-cost polymers, with Cu catalyst embedded in different forms in the membrane overlayer and as Cu nanoparticles (NPs) in the catalytic layer, where chitosan biopolymer (CS) was also used as binder, by a simple and effective method to ensure the intimate connection

between the ionic biopolymer and the catalyst, as well as enhanced electrode stability in the CO₂ electroreduction towards methanol was studied. The behavior of the MCEs was analyzed in high alkaline media and compared with that of Cu plate and an uncoated gas diffusion (GDE) electrode without membrane over-layer. The membrane over-layer was an alkaline anion exchange membrane (AAEM) with previously tuned hydrophilicity, ion-exchange capacity, anion conductivity, mechanical and permeability properties, based on the mixed matrix membrane (MMM) approach by the addition of inorganic fillers: Cu NPs, Cu-exchanged layered stannosilicate UZAR-S3 and Cu-exchanged zeolite Y in the CS:PVA polymer matrix. The behavior of the MCE enhanced the performance of the uncoated GDE, avoiding material losses and Faradaic Efficiency (FE) towards methanol. The MCE performance measured in a three electrode open electrochemical cell showed promising results in terms of FE towards methanol, with a value of 68.05% in the case of the Cu-Y/CS:PVA MCE. It was expected that these renewable or economic polymers were adequate for membrane coating preparation, and the membrane over-layer kept the conditions of humidity and conductivity along the experiment, thus providing protection and higher stability to the catalyst and electrode. When the membrane over-layer was functionalized by the inclusion of ion-exchangeable inorganic fillers, the physicochemical properties and electrode activity were improved, but the membrane over-layer was partially dissolved upon reaction and entered the pores of the carbonaceous substrate beneath. Further work should be directed to the understanding of the role of the membrane over-layer from the MMM non-idealities,^[62] which agreed with those observed in the electrochemical reduction of CO₂ to CH₃OH, as well as investigating the performance in a continuous flow filter press cell reactor where the closed environment is expected to prevent the local effects affecting the overall performance, as well as allowing us to complete the mass balance by measuring the gas phase. This way, current system limitations, *i.e.* no division between the electrodes, which could cause re-oxidation of methanol at the anode or the low solubility of CO₂ in aqueous solutions, could be overcome.

Nomenclature

Abbreviation Description

AAEM	Alkaline anion exchange membrane
CCM	Catalyst Coated Membrane
CEM	Cation exchange membrane
CO ₂ RR	CO ₂ Reduction Reaction
CS	Chitosan biopolymer
FE	Faradaic Efficiency
GDE	Gas Diffusion Electrode
MCE	Membrane-coated electrode
MCEC	Membrane coated electrocatalyst
MMM	Mixed Matrix Membrane
NP	Nanoparticle
Ppy	Polypyrrole
PVA	Poly vinyl alcohol

RHE	Reversible Hydrogen Electrode
Symbol	
A	working electrode geometric area, cm ²
b	Membrane over-layer thickness in Equation (3)
C	Dissolved CO ₂ concentration in saturated solution, M
D	Diffusion coefficient, cm ² /s, in Equation (29)
δ	Diffusion layer thickness, cm
F	Faraday constant (96484.5 C/mol)
I _{ss}	steady state current in Equation (2)
j	Experimental current density, mA/cm ²
n	Moles of product generated
q	Total charge applied, Coulombs
v	estimated average CO ₂ flow rate, cm/s
z	Number of exchanged electrons

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Science and Universities under project grant CTQ2016-76231-C2-1-R is gratefully acknowledged. A.M.M. also acknowledges the FPI grant no. BES-2017-080795. Prof. Manuel Arruebo (Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza) is also gratefully acknowledged for providing the SEM-EDX measurements. Anonymous reviewers are also deeply thanked for their insightful comments.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: CO₂ electroreduction • membrane-coated electrodes • alkaline medium • methanol • chitosan

- [1] AEMET, "AEMET," 2019.
- [2] NOAA, Trends Atmos. Carbon Dioxide 2019.
- [3] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins, E. Kakaras, *J. Supercrit. Fluids* **2018**, 132, 3–16.
- [4] W. Yang, K. Dastafkan, C. Jia, C. Zhao, *Adv. Mater. Technol.* **2018**, 3, 1–20.
- [5] G. O. Larrazábal, A. J. Martín, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 3933–3944.
- [6] F. Herrera, H. Gómez, R. Schrebler, P. Cury, R. Córdova, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 516, 23–30.
- [7] B. Endrődi, G. Bencsik, F. Darvas, R. Jones, K. Rajeshwar, C. Janáky, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, 62, 133–154.
- [8] A. A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1311–1315.
- [9] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7050–7059.
- [10] S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, I. Chorkendorff, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 7610–7672.
- [11] S. Xu, E. A. Carter, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 6631–6669.

- [12] Y. Song, R. Peng, D. K. Hensley, P. V. Bonnesen, L. Liang, Z. Wu, H. M. Meyer, M. Chi, C. Ma, B. G. Sumpter, A. J. Rondinone, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 6055–6061.
- [13] P. Huang, S. Ci, G. Wang, J. Jia, J. Xu, Z. Wen, *J. CO₂ Util.* **2017**, *20*, 27–33.
- [14] M. Peng, S. Ci, P. Shao, P. Cai, Z. Wen, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 3232–3236.
- [15] J. Albo, M. Perfecto-Irigaray, G. Beobide, A. Irabien, *J. CO₂ Util.* **2019**, *33*, 157–165.
- [16] H. Deng, D. Wang, R. Wang, X. Xie, Y. Yin, Q. Du, K. Jiao, *Appl. Energy* **2016**, *183*, 1272–1278.
- [17] W. Lee, Y. E. Kim, M. H. Youn, S. K. Jeong, K. T. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6883–6887; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6999–7003.
- [18] P. Kang, S. Zhang, T. J. Meyer, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8709–8713; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8853–8857.
- [19] C. Dinh, T. Burdyny, G. Kibria, A. Seifitokaldani, C. M. Gabardo, F. P. G. de Arquer, A. Kiani, J. P. Edwards, P. De Luna, O. S. Bushuyev, *Science* (80-.). **2018**, *787*, 783–787.
- [20] D. M. Weekes, D. A. Salvatore, A. Reyes, A. Huang, C. P. Berlinguette, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 910–918.
- [21] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu, *J. Membr. Sci.* **2017**, *522*, 267–291.
- [22] C. Delacourt, P. L. Ridgway, J. B. Kerr, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *155*, B42.
- [23] I. Merino-García, E. Alvarez-Guerra, J. Albo, A. Irabien, *Chem. Eng. J.* **2016**, *305*, 104–120.
- [24] H. P. Yang, S. Qin, H. Wang, J. X. Lu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 5144–5148.
- [25] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, L. García-Cruz, V. Montiel, A. Irabien, *J. CO₂ Util.* **2019**, *34*, 12–19.
- [26] J. Qiu, J. Tang, J. Shen, C. Wu, M. Qian, Z. He, J. Chen, S. Shuang, *Electrochim. Acta* **2016**, *203*, 99–108.
- [27] Z. Yin, H. Peng, X. Wei, H. Zhou, J. Gong, M. Huai, X. Li, G. Wang, J. Lu, L. Zhuang, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *10.1039/C9*, 0–19.
- [28] R. B. Kutz, Q. Chen, H. Yang, S. D. Sajjad, Z. Liu, I. R. Masel, *Energy Technol.* **2017**, *5*, 929–936.
- [29] H. Yang, J. J. Kaczur, S. D. Sajjad, R. I. Masel, *J. CO₂ Util.* **2017**, *20*, 208–217.
- [30] S. Ma, M. Sadakiyo, R. Luo, M. Heima, M. Yamauchi, P. J. A. Kenis, *J. Power Sources* **2016**, *301*, 219–228.
- [31] J. Qi, N. Benipal, H. Wang, D. J. Chadderdon, Y. Jiang, W. Wei, Y. H. Hu, W. Li, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1147–1150.
- [32] L. M. Aeshala, R. G. Uppaluri, A. Verma, *J. CO₂ Util.* **2013**, *3–4*, 49–55.
- [33] S. Ren, D. Joulié, D. Salvatore, K. Torbensen, M. Wang, M. Robert, C. P. Berlinguette, *Science* (80-.). **2019**, *365*, 367–369.
- [34] L. García-Cruz, C. Casado-Coterillo, J. Iniesta, V. Montiel, A. Irabien, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 1–10.
- [35] J. Ma, Y. Sahai, *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 955–975.
- [36] Y. Wan, B. Peppley, K. A. M. Creber, V. T. Bui, E. Halliop, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 183–187.
- [37] L. García-Cruz, C. Casado-Coterillo, J. Iniesta, V. Montiel, A. Irabien, *J. Membr. Sci.* **2016**, *498*, 395–407.
- [38] D. V. Esposito, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 457–465.
- [39] N. Y. Labrador, E. L. Songcuan, C. De Silva, H. Chen, S. J. Kurdziel, R. K. Ramachandran, C. Detavernier, D. V. Esposito, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1767–1778.
- [40] Y. Lin, H. Li, C. Liu, W. Xing, X. Ji, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 904–908.
- [41] T. R. O'Toole, T. J. Meyer, B. P. Sullivan, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 574–576.
- [42] R. Aydin, H. Ö. Dog̃an, F. Köleli, *Appl. Catal. B* **2013**, *140–141*, 478–482.
- [43] S. Ponnuram, C. M. Yun, I. V. Chernyshova, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 74–82.
- [44] Y. Hori, H. Ito, K. Okano, K. Nagasu, S. Sato, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2651–2657.
- [45] M. Berggren, G. G. Malliaras, *Science* (80-.). **2019**, *364*, 233–234.
- [46] S. Ponnuram, C. M. Yun, I. V. Chernyshova, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 74–82.
- [47] A. P. Periasamy, R. Ravindranath, S. M. Senthil Kumar, W. P. Wu, T. R. Jian, H. T. Chang, *Nanoscale* **2018**, *10*, 11869–11880.
- [48] A. Marcos-Madrado, C. Casado-Coterillo, L. García-Cruz, J. Iniesta, L. Simonelli, V. Sebastián, M. Encabo-Berzosa, M. Arruebo, A. Irabien, *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*, 913.
- [49] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7050–7059.
- [50] A. J. Varma, S. V. Deshpande, J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 77–93.
- [51] J. Li, K. Chang, H. Zhang, M. He, W. A. Goddard, J. G. Chen, M. J. Cheng, Q. Lu, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4709–4718.
- [52] W. Lv, J. Bei, R. Zhang, W. Wang, F. Kong, L. Wang, W. Wang, *ACS Omega* **2017**, *2*, 2561–2567.
- [53] D. Sebastián, A. Palella, V. Baglio, L. Spadaro, S. Siracusano, P. Negro, F. Niccoli, A. S. Aricò, *Electrochim. Acta* **2017**, *241*, 28–40.
- [54] J. Yuan, M. P. Yang, Q. L. Hu, S. M. Li, H. Wang, J. X. Lu, *J. CO₂ Util.* **2018**, *24*, 334–340.
- [55] B. C. Marepally, C. Ampelli, C. Genovese, F. Tavella, L. Veyre, E. A. Quadrelli, S. Perathoner, G. Centi, *J. CO₂ Util.* **2017**, *21*, 534–542.
- [56] J. Albo, A. Sáez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, *Appl. Catal. B* **2015**, *176–177*, 709–717.
- [57] A. N. Grace, S. Y. Choi, M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, D. H. Chu, Y. Yoon, S. C. Nam, S. K. Jeong, *Appl. Energy* **2014**, *120*, 85–94.
- [58] S. Ahn, R. J. Wakeham, J. A. Rudd, A. R. Lewis, S. Alexander, E. Andreoli, K. Klyukin, V. Alexandrov, F. Carla, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4132–4142.
- [59] J. T. Billy, A. C. Co, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8467–8479.
- [60] N. Gupta, M. Gattrell, B. MacDougall, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 161–172.
- [61] H. Zhang, R. Guo, J. Zhang, X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 43031–43039.
- [62] C. Casado-Coterillo, A. Fernández-Barquín, S. Valencia, A. Irabien, *Membranes (Basel)*. **2018**, *8*, DOI 10.3390/membranes8020032.
- [63] Y. Hori, in *Mod. Asp. Electrochem.* (Eds.: C. G. Vayenas, R. E. White), Springer, New York, **2008**, pp. 89–189.
- [64] O. G. Sánchez, Y. Y. Birdja, M. Bulut, J. Vaes, T. Breugelmans, D. Pant, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2019**, *16*, 47–56.
- [65] W. Yang, K. Dastafkan, C. Jia, C. Zhao, *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1–20.
- [66] E. S. C. Tsang, L. Ye, W. Zheng, H. W. Man, *Energy Technol.* **2018**, *119–190*.
- [67] C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, K. S. Lackner, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 1–23.
- [68] A. Palacios-Padrós, F. Caballero-Briones, I. Díez-Pérez, F. Sanz, *Electrochim. Acta* **2013**, *111*, 837–845.

Manuscript received: September 17, 2019

Revised manuscript received: October 4, 2019

Accepted manuscript online: October 8, 2019

Nomenclatura

Nomenclatura

Tabla N1. Siglas y acrónimos de materiales, técnicas y conceptos mencionados en esta tesis.

Abreviatura	Explicación
AEM	Membrana de intercambio aniónico
AM-4	Titanosilicato laminar
BEA	Zeolita Beta
CC	Cambio climático
CCS	Captura y almacenaje de CO ₂
CCU	Captura y utilización de CO ₂
CEM	Membrana de intercambio catiónico
CL	Capa catalítica
CO ₂ R	(Electro) reducción de CO ₂
CS	Quitosano
CV	Voltametría cíclica
e ⁻	Electrón
EDX	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
GDE	Electrodo de difusión de gas
GDL	Capa de difusión de gas
GHG	Gases de efecto invernadero
GW	Calentamiento global

H ⁺	Protón
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
IEM	Membrana de intercambio iónico
MCE	Electrodo recubierto de membrana
MEA	Ensamblaje membrana-electrodo
MOR	Zeolita Mordenita
NPs	Nanopartículas
OER	Reacción de evolución de oxígeno
PFSA	Ácido perfluorosulfónico
PTFE	Politetrafluoroetileno (Teflón)
PVA	Alcohol polivinílico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA-DTA	Análisis termogravimétrico-análisis de diferencial térmico
UZAR-S3	Estañosilicato laminar
XANES	Espectroscopía de absorción de rayos X (cerca del borde de la estructura)
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
Y	Zeolita Y

Tabla N2. Símbolos y unidades de las propiedades y parámetros utilizados en esta tesis.

Símbolo	Variable	Unidades
A	Área geométrica (membrana o electrodo)	cm^2
b	Longitud característica para el cálculo de la capa de difusión	cm
C	Concentración de producto	mg/L
C^*	Concentración de CO_2 en una disolución acuosa completamente saturada	mol/L
C_A	Concentración de producto en el compartimento A en los experimentos de difusión	mg/L
C_{A0}	Concentración inicial de producto en el compartimento A en los experimentos de difusión	mg/L
C_{B0}	Concentración inicial de producto en el compartimento B en los experimentos de difusión	mg/L
C_{NaOH}	Concentración de la disolución de NaOH empleada en las valoraciones	mol/L
D	Coeficiente de difusividad	cm^2/s
δ	Espesor de la capa límite de difusión	cm
e	Alargamiento a rotura	%
E^0	Potencial estándar de reacción	V
E_A	Potencial medido en el ánodo	V
E_C	Potencial medido en el cátodo	V
E_{cell}	Potencial total medido en el reactor	V

E_{cell}^0	Potencial teórico de reactor	V
EE	Eficiencia energética	%
F	Constante de Faraday	C/mol
FE	Eficiencia de Faraday	%
i	Intensidad de corriente	mA
i_{ss}	Intensidad en estado estacionario	mA
IEC	Capacidad de intercambio iónico	mmol/g
j	Densidad de corriente	mA/cm ²
L	Espesor	cm
m_1	Masa 1 extraída del TGA	g
m_2	Masa 2 extraída del TGA	g
M_w	Masa molar	g/mol
n	Número de moles de producto	mol
Δp	Incremento de presión en los experimentos de permeación de vapor	kPa
q	Carga aplicada al reactor	C
Q	Caudal volumétrico	mL/min
r	Tasa de producción molar	μmol/m ² s
R	Resistencia	Ω
R_p	Resistencia a la transferencia de carga	Ω
R_s	Resistencia total de los medios electrolíticos	Ω
σ	Conductividad	mS/cm

t	Tiempo	min
T_1	Temperatura 1 extraída del TGA	°C
T_2	Temperatura 2 extraída del TGA	°C
TS	Tensión de rotura	N/mm ²
V_{NaOH}	Volumen consumido de la solución de NaOH en la valoración de la disolución de HCl tras el intercambio iónico	mL
V_{NaOH_i}	Volumen consumido de la solución de NaOH en la valoración de la disolución fresca de HCl	mL
m_{seco}	Masa de membrana en seco	g
$m_{húmedo}$	Masa de membrana húmeda	g
WC	Contenido de agua de la membrana	% en masa
WU	Capacidad de retención de agua	% en masa
WVP	Permeabilidad de vapor de agua	g·mm/kPa·m ² ·h
$WVTR$	Tasa de transmisión de vapor de agua	g/m ² h
Z_{real}	Componente real de la impedancia	Ω
Z_{im}	Componente imaginario de la impedancia	Ω

Anexos

Anexos

A1. Detalles del análisis de varianza

A continuación, se presentan las Tablas del ANOVA referentes a los efectos de los factores experimentales en el resto de las propiedades de las membranas estudiadas, que completan las **Tablas 2.8-2.11**. Tablas extraídas de la información suplementaria del artículo

Tabla A.1. ANOVA para la variable *IEC* (mmol/g).

Factor	SS	Df	MS	F	p-value
<i>Main effects</i>					
A: Type of filler	0.032	5	0.006	0.556	0.742
B: Filler loading	0.029	1	0.029	2.555	0.251
C: Cu content	0.008	1	0.008	0.733	0.482
<i>Interactions:</i>					
A · B	0.021	5	0.004	0.367	0.842
B · C	0.0	1	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.0	0.991
Residuals	0.023	2	0.011		
Total	0.116	19			

Tabla A.2. ANOVA para la variable conductividad (mS/cm).

Factor	SS	Df	MS	F	p-value
<i>Main effects</i>					
A: Type of filler	0.125	5	0.025	0.205	0.933
B: Filler loading	0.071	1	0.071	0.581	0.526
C: Cu content	0.002	1	0.002	0.015	0.914
<i>Interactions</i>					
A · B	0.062	5	0.012	0.102	0.981
B · C	0.098	1	0.098	0.806	0.464
Residuals	0.244	2	0.130		
Total	0.645	19			

Tabla A.3. ANOVA para la variable *WVP* (g/mm² h kPa).

Factor	SS	Df	MS	F	p-value
<i>Main effects</i>					
A: Type of filler	2.364	5	0.473	1.622	0.424
B: Filler loading	0.105	1	0.105	0.361	0.609
C: Cu content	0.156	1	0.156	0.533	0.541
<i>Interactions</i>					
A · B	0.349	5	0.270	0.926	0.593
B · C	0.183	1	0.183	0.629	0.511
Residuals	0.583	2	0.292		
Total	3.905	19			

Las **Ecuaciones A.1-A.4** se corresponden con el modelo de regresión lineal para determinar la relación entre las variables en la preparación de las membranas (tipo de relleno, carga de relleno y contenido de Cu) en sus propiedades. La **Figura 2.7** muestra la relación primaria entre el *WU*, *WVP* y el espesor y las variables experimentales, mientras que el resto de las variables dependen de forma secundaria de la siguiente forma:

$$\text{IEC} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = 1,35 - 10,04 m_r - 0,034 \text{ Cu} + 0,34 \sigma - 0,02 \text{ WU} + 0,54 m_r \cdot \text{Cu} + 0,16 m_r \cdot \text{WU} \quad (\text{A.1})$$

$$\sigma \left(\frac{\text{mS}}{\text{cm}} \right) = -9,28 + 5,82 m_r + 1,07 \text{ Cu} - 1,25 m_r \cdot L + 3,95 m_r \cdot \text{Cu} + 0,12 \text{ WU} + 5,82 \text{ IEC} - 1,15 m_r \cdot \text{WU} - 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ Cu} \cdot \text{WU} - 2,53 \text{ Cu} \cdot \text{IEC} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{TS} \left(\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right) = 87,66 - 99,29 m_r - 24,40 \text{ Cu} - 676,36 L + 8612,99 m_r \cdot L + 213,85 m_r \cdot \text{Cu} \quad (\text{A.3})$$

$$e(\%) = 14,82 + 545,84 m_r + 49,18 \text{ Cu} - 54330,10 m_r \cdot L - 340,75 m_r \cdot \text{Cu} \quad (\text{A.4})$$

donde m_r es la carga de relleno y Cu el contenido de Cu.

A2. Detalles de los métodos analíticos

La fase gas a la salida del reactor se analizó con un microGC (INFICON 3000, Agilent Technologies) equipado con las siguientes columnas:

- A) 10 m Molsieve/3 m Plot U, 1.0 μL Backflush Injector, gas portador: Argon (Ar).
- B) 12 m Plot Q/1 m Plot Q, 1.0 μL Backflush, gas portador: Helio (He).
- C) 10 m OV-1 2.0 μm thick/1.2 m Stabilwax 1.0 μL Backflush Injector, gas portador: He.
- D) 14 m Stabilwax/1.2 m Stabilwax, 1.0 μL Backflush Injector, gas portador: He.

La columna (A), o canal del tamiz molecular, permite identificar los siguientes gases: H_2 , O_2 y N_2 , así como potenciales productos de la CO_2R como CO y CH_4 . En el análisis de la fase gas procedente del compartimento catódico, únicamente se detectó H_2 , como subproducto no deseado del proceso electroquímico. En los experimentos en los que se analizó la corriente a la salida del compartimento anódico, solo apareció O_2 , como resultado de la OER en el ánodo.

La columna (B), o canal Plot Q, sirve para el análisis de CO_2 y de C_2H_4 . Las otras dos columnas son para el análisis de compuestos volátiles y de compuestos polares, respectivamente, pero en ninguna de ellas se identificaron productos de interés.

La temperatura de las columnas se estableció en 60 $^\circ\text{C}$ y la presión en 25 psi. La **Tabla A.4** muestra los tiempos de retención de los gases de interés en estas condiciones.

Tabla A.4. Tiempos de retención de cada gas en su respectiva columna.

Compuesto	Tiempo de retención (s)	Columna
H_2	30-33	A
CH_4	70-78	A
CO	80-86	A
CO_2	45-50	B
C_2H_4	62-70	B

El área obtenido para cada compuesto en los tiempos de retención detallados permitió el cálculo de la concentración de cada gas en porcentaje volumétrico, mediante las siguientes curvas de calibrado:

$$\% \text{ vol. H}_2 = 2 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Área} \quad (\text{A.5})$$

$$\% \text{ vol. CH}_4 = 3 \cdot 10^{-14} \cdot \text{Área}^2 + 5 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Área} \quad (\text{A.6})$$

$$\% \text{ vol. CO} = 2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Área} \quad (\text{A.7})$$

$$\% \text{ vol. CO}_2 = 6 \cdot 10^{-17} \cdot \text{Área}^2 + 9 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Área} \quad (\text{A.8})$$

$$\% \text{ vol. C}_2\text{H}_4 = 9 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Área} \quad (\text{A.9})$$

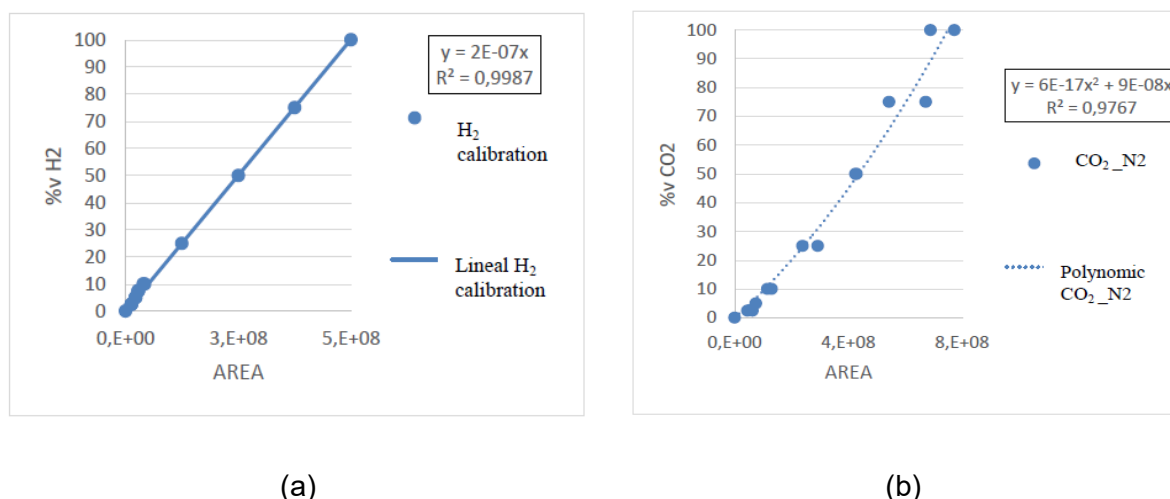


Figura A.1. Curvas de calibrado obtenidas par (a) H₂ y (b) CO₂.

A3. Comunicaciones en congresos

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., Albo, J., Irabien, Á. Sustainable catalytic mixed matrix membranes for the electro-reduction of CO₂. 4th International Symposium on the Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry. 9–11 julio 2018. Bilbao (España), Comunicación oral.

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., García-Cruz, L., Iniesta, J., Irabien, Á. Preparation and identification of optimum synthesis conditions for a novel anion-exchange membrane. Euromembrane 2018. 9–13 julio 2018. Valencia (España). Comunicación póster.

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. New membrane coated electrodes resistant in alkaline media for the electro reduction of CO₂. XXXVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ). 26–30 mayo 2019. San Sebastián (España). Comunicación oral.

Marcos-Madrado, A., Sebastián, V., Arruebo, M., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Mixed matrix membrane coated electrodes for CO₂ electroreduction in alkaline media. 3rd International Congress of Chemical Engineering (ICCE). 19–21 junio 2019. Comunicación oral.

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Transformación por vía electroquímica de CO₂: desarrollo de electrodos de membrana sostenibles para electro-reducción de CO₂. V Workshop de la Red E3TECH. 28–31 octubre 2020. Conferencia telemática. Comunicación oral.

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Study of alcohol difusión through comercial anion exchange membranes for CO₂ electrolyzers. 14th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. 16–20 noviembre 2020. Conferencia telemática. Comunicación oral.

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Development of Membrane Coated Electrodes for CO₂ electroreduction. 17th Network of Young Membrains Meeting (NYM). 3–4 diciembre 2020. Conferencia telemática. Comunicación oral.

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. The role of Anion Exchange Membranes for CO₂ electroreduction in alkaline media. Euromembrane 2021. 28 noviembre–02 diciembre 2021. Copenhagen (Dinamarca). Comunicación oral.

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. The role of Anion Exchange Membranes for CO₂ electroreduction in alkaline media. 6th International Symposium on “Green and Smart Technologies for a Sustainable Society”. 09–10 diciembre 2021. Conferencia telemática. Comunicación oral.

Marcos-Madrado, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Role of chitosan-based anion exchange membranes in CO₂ electroreduction reactions. XXXVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ). 27–30 junio 2022. Granada (España). Resumen aceptado para comunicación oral.

