

Autor:

Kevin Fernández Caso

Directores:

Dr. Manuel Álvarez Guerra

Dr. Guillermo Díaz Sainz

Tesis Doctoral

ACOPLAMIENTO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE GLICEROL CON LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO₂ A FORMIATO DE MANERA CONTINUA

PhD Thesis

COUPLING OF THE GLYCEROL OXIDATION REACTION WITH THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO₂ TO FORMATE IN CONTINUOUS MODE



Escuela de **Doctorado**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

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

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor

Acoplamiento de la reacción de oxidación de glicerol con la reducción electroquímica de CO₂ a formiato de manera continua

*Coupling of the glycerol oxidation reaction with the electrochemical
reduction of CO₂ to formate in continuous mode*

Realizada por:

Kevin Fernández Caso

Directores de Tesis:

Dr. Manuel Álvarez Guerra

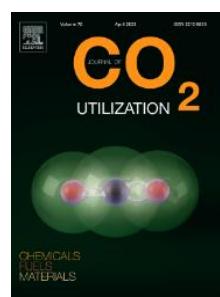
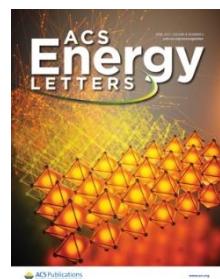
Dr. Guillermo Díaz Sainz

Santander, 2024

Esta Tesis Doctoral se presenta como un resumen de trabajos previamente publicados en revistas científicas internacionales incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*, siguiendo la normativa existente en el Programa de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos de la Universidad de Cantabria para la elaboración de Tesis Doctorales por compendio de artículos previamente publicados. Además, durante la realización de la presente Tesis Doctoral se ha realizado una estancia internacional de tres meses de duración (del 2 de Septiembre al 2 de Diciembre de 2023) en el Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier (Francia) bajo la supervisión del Prof. Mikhael Bechelany. A continuación, se listan las contribuciones científicas que componen la presente Tesis Doctoral:

A) Artículos en revistas científicas:

1. Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate. *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 1992–2024. Índice de impacto: 19,3. Q1 y D1. Energy & Fuels: 8/173.
2. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous Carbon Dioxide Electroreduction to Formate Coupled with the Single-Pass Glycerol Oxidation to High Value-Added Products. *J. CO₂ Util.* **2023**, 70, 102431. Índice de impacto: 7,2. Q1. Chemical Engineering: 19/171.
3. Fernández-Caso, K.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. *Chem. Eng. Journal*, **2024**, 15, 147908. Índice de impacto: 13,3. Q1 y D1. Chemical Engineering: 7/171.
4. Fernández-Caso, K.; Hagheh-Kavousi, Z.; Holade, Y.; Cornu, Y.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Bechelany, M. Low nickel loading carbon microfibers fabricated by electrospinning for the glycerol electrosynthesis coupled with the continuous gas-phase CO₂ reduction reaction towards formate. Pendiente de publicación.



B) Comunicaciones en congresos:

1. Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Trade-offs in process performance for continuous electroreduction of CO₂ to formic acid and formate: assessment of the state of the art, XXXVIII Reunión Bienal RSEQ 2022, 27-30 Junio 2022, Granada (España). ISBN: 978-84-09-42159-6. Comunicación póster.
2. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Ávila-Bolívar, B.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Acoplamiento de la reacción de oxidación del glicerol al proceso de conversión electroquímica de CO₂ a formiato en continuo: influencia del caudal y de la densidad de corriente, XLII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (42 GERSEQ 2022), 6-8 Julio 2022, Santander (España). ISBN: 978-84-09-42511-2. Comunicación oral.
3. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Acoplamiento de la valorización electroquímica de CO₂ a formiato con la oxidación de glicerol en modo continuo, IV Congreso Aportando valor al CO₂, 10-11 Mayo 2023, Bilbao (España). Comunicación póster.
4. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Continuous CO₂ electroreduction towards formate coupled with glycerol electrooxidation: comparative assessment with oxygen evolution reaction, 15th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, 30 de Mayo – 2 Junio 2023, Barcelona (España). Comunicación oral.
5. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Single-pass production of high-value-added carbon products by coupling the glycerol oxidation to the continuous CO₂ electroreduction to formate, World Congress of Chemical Engineering, 4-8 Junio 2023, Buenos Aires (Argentina). Comunicación póster.



6. Fernández-Caso, K.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous gas-phase CO₂ electrocatalytic reduction to formate coupled with the glycerol oxidation reaction, XXXIX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, 25-29 Junio 2023, Zaragoza (España). Comunicación póster.



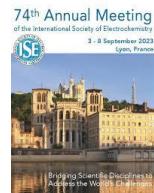
7. Fernández-Caso, K.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Conversión electroquímica de CO₂ a formiato en continuo acoplada a la reacción de oxidación de glicerol empleando espumas basadas en níquel-cobalto. XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2023, Ciudad Real (España). Comunicación oral.



8. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous electrocatalytic reduction of CO₂ to formate: comparative study of the influence of the oxidation reaction. XXV Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, 30 Agosto - 1 Septiembre 2023, Coimbra (Portugal). Comunicación oral.



9. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Continuous CO₂ Electroreduction to Formate Coupled with Single-pass Glycerol Electrooxidation to High Value-added Products. 74th Annual ISE Meeting, 3-8 Septiembre 2023, Lyon (Francia). Comunicación oral.



10. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Acoplamiento de la valorización de electroquímica de CO₂ a formiato con la oxidación de glicerol en modo continuo, XXI Congreso Chileno de Ingeniería Química, 13-16 Noviembre 2023, Santiago de Chile (Chile). Comunicación póster.



-
11. Fernández-Caso, K.; Abarca-González, J.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Improving trade-offs in the figures of merit by coupling the single-pass glycerol oxidation using Ni-Co foams with the continuous gas-phase electroreduction of CO₂ to formate, International Symposium in Chemical Reaction Engineering, 16-19 Junio 2024, Turku (Finlandia). Comunicación póster.



International
Symposia on
Chemical
Reaction
Engineering

12. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Molera, M.; Andreu, T.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous electrochemical CO₂ reduction to formate: advancements in coupling the glycerol oxidation reaction with anodes of different nature, XLIV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2024, Bilbao (España). Comunicación póster.



13. Fernández-Caso, K.; Hagheh, Z.; Holade, Y.; Cornu, D.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Bechelany, M. Fabrication of ultra-low-nickel loading carbon nanofibers for catalyzing Glycerol Oxidation paired to continuous gas-phase CO₂ electroreduction to formate, XLIV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2024, Bilbao (España). Comunicación oral.



14. Molera, M.; Fernández-Caso, K.; Amazian, M.; Díaz-Sainz, G.; Solla-Gullón, J.; Álvarez-Guerra, M.; Andreu, T. Selective glycerol oxidation with gold indium electrocatalysts, XLIV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2024, Bilbao (España). Comunicación oral.



15. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Abarca-González, J.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous glycerol oxidation reaction coupled with gas-phase electrocatalytic reduction of CO₂ to formate, 18th International Congress on Catalysis, 14-19 Julio 2024, Lyon (Francia). Comunicación oral.

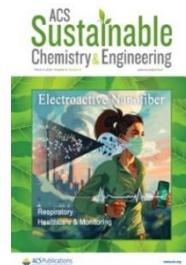


-
16. Fernández-Caso, K.; Hagheh, Z.; Holade, Y; Cornu, D.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A; Bechelany, M. Development of Low-Nickel loading Carbon Nanofibers for catalyzing Glycerol Oxidation coupled with continuous Gas-Phase CO₂ electroreduction to formate, 5th International Symposium on Catalysis for clean energy and sustainable chemistry, 21-23 Julio 2024, Bilbao (España). Comunicación oral.



Además, durante el periodo de Tesis Doctoral, el candidato ha participado como co-autor en los siguientes artículos en revistas científicas:

1. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Lagarteira, T.; Delgado, S.; Alvarez-Guerra, M.; Mendes, A.; Irabien, A. Coupling Continuous CO₂ Electroreduction to Formate with Efficient Ni-Based Anodes. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11 (1), 109171. Índice de impacto: 7,4. Q1. Chemical Engineering: 18/171.
2. Peña-Rodríguez, A.; Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M; Montiel, V.; Solla-Gullón, J. Single-pass electrooxidation of glycerol on bismuth-modified platinum electrodes as an anodic process coupled to the continuous CO₂ electroreduction towards formate. *ACS Sust. Chem. & Eng.*, **2024**, 12 (9), 3671-3679. Índice de impacto: 7,1. Q1. Chemical Engineering: 21/171.



Esta Tesis Doctoral ha sido desarrollada 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. Además, este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto PID2019-108136RB-C31 (MICIU/AEI /10.13039/501100011033) “Optimización de captura de CO₂ con membranas y procesos de utilización para acoplar la electrovalorización de CO₂ a oxidaciones relevantes bajo criterios de sostenibilidad” y a través del proyecto “Plan complementario en el área de energía e hidrógeno renovable” financiado por la Comunidad Autónoma de Cantabria y la Unión Europea Next GenerationEU/PRTR.

Kevin Fernández Caso, investigador contratado en el proyecto PID2019-108136RB-C31 (MICIU/AEI /10.13039/501100011033), ha realizado esta Tesis Doctoral en una de las líneas de investigación de este proyecto enmarcada en el acoplamiento de una reacción de oxidación relevante a la electrovalorización de CO₂ a formiato en modo continuo.

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

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que han contribuido y colaborado en la realización de este trabajo. Esta Tesis también es fruto de su esfuerzo.

En primer lugar, agradezco enormemente a mis directores de Tesis, el Dr. Manuel Álvarez y el Dr. Guillermo Díaz Sainz, quienes han sido fundamentales para la correcta ejecución de este trabajo. A Manuel, le agradezco la confianza depositada a lo largo de estos años y su incansable labor de supervisión. A Guillermo, mi agradecimiento por su invaluable ayuda, orientación y supervisión constante durante este tiempo.

Al Prof. Dr. Mikhael Bechelany, agradezco la oportunidad de realizar una estancia de investigación en la Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier bajo su supervisión. También agradezco a Haitham, Eneko, Amira, Téo, Bilal y los demás compañeros del grupo de investigación en Montpellier por su ayuda y por hacerme la estancia más llevadera. A mi compañero de piso, Nicolò por ser mi buen amigo italiano, igracias a ti se preparar unos buenos espaguetis a la carbonara!

Destaco la contribución de todos los profesores del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, en especial a la Prof. Dr. Ángel Irabien por unirme al grupo de investigación DePRO. Agradezco también a los técnicos de laboratorio y al Personal de Administración y Servicios del Departamento por su labor y ayuda diaria. En especial a Mingo que siempre sabe sacar una sonrisa, hasta en los malos momentos.

A Andrea, José Antonio, Aitor, Sara e Iván, mis compañeros excepcionales de laboratorio, les agradezco su constante apoyo y consejos. Sin vosotros, esta experiencia no habría sido la misma.

A mis compañeros de despacho, a Iván, Jonathan, Beatriz y José Antonio, les agradezco por los momentos compartidos y la colaboración.

A las personas de grado y máster que he supervisado en laboratorio, en especial a Mario Coz y Ángel Herrero por su dedicación y constancia, ¡hacéis un gran trabajo que es de mucha ayuda!

A mis amigos de Bezana, gracias por los momentos vividos. A mis amigos, en especial a Andrea, Guillermo, Lydia, Germán, Gonzalo y Bárcena, les agradezco su paciencia y los buenos momentos pasados a su lado. En particular, a mi pareja Andrea, quien me da buenos consejos y la cual considero un ejemplo de constancia y sacrificio, iparte de mi tesis va por ti!

A mis amigos de la carrera, Bruno, Edu, Christian, Luis, Rafa, Federico, Paula, Javito y Zorrilla, les agradezco por las risas, el apoyo y la paciencia.

A Víctor, Nahum, Eric, Fabian, Elena, Tamara, Estela, Belén, Gonzalo, gracias a vosotros las comidas y el café han sido más llevaderos.

Agradecimientos

Finalmente, agradezco enormemente a mis padres por su apoyo y amor a lo largo de mi vida, especialmente desde el día que decidí iniciar la carrera de Ingeniería Química. En especial a mi madre, porque gracias a ella he tirado siempre para adelante, ¡en parte esta Tesis es tuya mamá! A mi hermana Melanie y a Pablo, gracias por su constante apoyo y buenos consejos.

Muchas gracias a todos, ya que cada uno ha contribuido a esta Tesis de manera significativa.

ÍNDICE

Índice

RESUMEN.....	xix
ABSTRACT.....	xxiii
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO.....	3
1.1. Conversión electroquímica del CO ₂ como forma de mitigar el cambio climático.....	3
1.2. Reducción electrocatalítica del CO ₂ a diferentes productos.....	3
1.3. Ácido fórmico o formiato como productos de interés.....	5
1.3.1. Interés del ácido fórmico o formiato y su producción actual.....	5
1.3.2. Revisión del estado del arte de la electrorreducción continua de CO ₂ a formiato y ácido fórmico.....	7
1.4. Reacciones de oxidación emparejadas a la reducción electroquímica de CO ₂	12
1.4.1. Reacción de evolución de oxígeno como reacción anódica más común.....	12
1.4.2. Reacciones de oxidación alternativas a la evolución de oxígeno emparejadas a la electrorreducción de CO ₂	13
1.4.3. La oxidación del glicerol como reacción interés en el ánodo.....	18
1.5. Antecedentes en el grupo de investigación DePRO de la Universidad de Cantabria.....	22
1.6. Hipótesis, objetivos y estructura de la tesis.....	26
1.7. Referencias del capítulo 1.....	28
CAPÍTULO 2. DESARROLLO.....	49
2.1. Metodología y materiales empleados.....	49
2.1.1. Sistema experimental para la co-valorización electroquímica de CO ₂ y del glicerol.....	49
2.1.2. Fabricación del cátodo para la electrorreducción de CO ₂	54
2.1.3. Fabricación del ánodo para la electro oxidación de glicerol.....	56
2.1.4. Caracterización físico-química y electroquímica.....	59
2.1.5. Técnicas analíticas empleadas para cuantificar los diferentes productos.....	62
2.1.6. Figuras de mérito para cuantificar el rendimiento del sistema acoplado.....	63
2.2. Resultados.....	66
2.2.1. Compromisos alcanzados entre las diferentes figuras de mérito para la producción electroquímica continua de formiato y ácido fórmico a partir de CO ₂ y perspectivas futuras.....	66
2.2.2. Estudio de la electrorreducción de CO ₂ a formiato en fase líquida: acoplamiento de la oxidación de glicerol con ánodos particulados de platino.....	79
2.2.3. Estudio de la influencia de las suspensiones de bismuto en el anolito: distribución de los productos de oxidación del glicerol y comparación con los ánodos particulados de platino.....	92

2.2.4. Estudio de la electrorreducción de CO ₂ a formiato en fase líquida: acoplamiento de la oxidación de glicerol con ánodos de espumas de níquel-cobalto. Comparación con ánodos particulados de platino.....	98
2.2.5. Estudio de la electrorreducción de CO ₂ a formiato en fase gas: acoplamiento de la oxidación de glicerol con ánodos de espumas de níquel-cobalto. Comparación con los ánodos particulados de platino.....	104
2.2.6. Microfibras de níquel como catalizador para la reacción de oxidación del glicerol: acoplamiento con la valorización continua de CO ₂ a formiato en fase gas.....	108
2.2.7. Estudio de la electrorreducción de CO ₂ a formiato en fase líquida: acoplamiento de la oxidación del glicerol con ánodos de espuma de oro y oro-indio.....	116
2.2.8. Comparación de los rendimientos en la electrorreducción de CO ₂ a formiato mediante los diferentes dispositivos electroquímicos acoplados.....	119
2.3. Nomenclatura del capítulo 2.....	129
2.4. Referencias del capítulo 2.....	131
CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.....	143
3.1. Conclusiones.....	143
3.2. Trabajo futuro.....	148
CHAPTER 3. CONCLUSIONS AND FUTURE WORK.....	151
3.1. Conclusions.....	151
3.2. Future work.....	156
CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CÍENTIFICOS / SCIENTIFIC ARTICLES.....	161
4.1. Kevin Fernández-Caso, Guillermo Díaz-Sainz, Manuel Álvarez-Guerra, Angel Irabien. 2023. Electroreduction of CO ₂ : advances in the continuous production of formic acid and formate. ACS Energy Letters. 8, 1992–2024.....	161
4.2. Kevin Fernández-Caso, Ailen Peña-Rodríguez, Jose Solla-Gullón, Vicente Montiel, Guillermo Díaz-Sainz, Manuel Álvarez-Guerra, Angel Irabien. 2023. Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products. Journal of CO ₂ Utilization. 70, 102431.....	197
4.3. Kevin Fernández-Caso, Martí Molera, Teresa Andreu, Jose Solla-Gullón, Vicente Montiel, Guillermo Díaz-Sainz, Manuel Álvarez-Guerra, Angel Irabien. 2024. Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO ₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. Chemical Engineering Journal. 480, 147908.....	227
ANEXO A. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	261
A.1. Difusión de resultados de la presente Tesis Doctoral.....	261
A.1.1. Listado de artículos científicos que forman el cuerpo de la Tesis Doctoral.....	261
A.1.2. Comunicaciones a congresos directamente relacionados con el trabajo de la Tesis Doctoral	262
A.2. Otra producción científica.....	265

A.2.1. Artículos científicos	265
A.2.2. Comunicaciones a congresos	266



RESUMEN

ABSTRACT



RESUMEN

En la actualidad, la captura y utilización (CCUs, por sus siglas en inglés) de dióxido de carbono (CO_2), se destaca como una de las opciones más prometedoras para reducir las emisiones de este gas a la atmósfera. Dentro de las estrategias de utilización, la reducción electroquímica de CO_2 está recibiendo una gran atención ya que permite almacenar los excedentes de fuentes de energía renovable e intermitente, como la energía solar o eólica, en forma de productos con valor añadido. En particular, se ha despertado un gran interés en la obtención de ácido fórmico (HCOOH) o formiato (HCOO^-) debido a su utilidad como materia prima en diversos procesos industriales convencionales, así como su potencial uso como reactivo de partida en pilas de combustible y como molécula portadora de hidrógeno.

En este contexto, una de las principales líneas del grupo de investigación "Desarrollo de Procesos Químicos y Control de contaminantes" (DePRO) del Dpto. de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria se centra en el desarrollo de procesos continuos para la conversión electroquímica de CO_2 hacia HCOOH o HCOO^- . En particular, los esfuerzos recientes del grupo DePRO se han enfocado en la mejora del cátodo, mediante el uso de nuevos catalizadores o nuevas configuraciones de electrodos con diferentes tipos de alimentaciones catódicas. Mientras tanto, en el ánodo se ha llevado a cabo simultáneamente la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés), de escaso interés económico.

Antes de este trabajo de Tesis Doctoral, estudios tecno-económicos apuntaban a que el acoplamiento de la reducción electroquímica de CO_2 con electro-oxidaciones relevantes como la del glicerol (GOR, por sus siglas en inglés) puede llegar a tener claros beneficios desde un punto de vista económico y ambiental. Sin embargo, la viabilidad de ese acoplamiento había sido escasamente estudiada de forma experimental. El glicerol es un subproducto de la reacción de transterificación para la producción de biodiesel. En este sentido, el gran excedente de glicerol puede valorizarse a otros productos de valor añadido, mejorando así la sostenibilidad tecno-económica de las biorrefinerías. Concretamente, la co-valorización continua del CO_2 y del glicerol resultaría muy atractiva al permitir la co-producción de productos de valor añadido tanto en el cátodo como en el ánodo. Entre los productos de valor añadido que pueden obtenerse de la oxidación del glicerol en medio alcalino se encuentran el formiato, el glicolato (GLYA), el lactato (LAC), el mesoxalato (MOX), el tartronato (TAR), el glicerato (GLYA), el gliceraldehido (GLAD) y la dihidroxiacetona (DHA), entre otros.

Esta Tesis Doctoral, en línea con lo mencionado anteriormente, tiene como objetivo estudiar por primera vez el acoplamiento de la GOR de un solo paso a procesos continuos para la conversión electroquímica de CO_2 a formiato. De forma innovadora, esta Tesis Doctoral demuestra experimentalmente que es viable desarrollar la electrorreducción del CO_2 a formiato acoplada con la GOR para la producción de productos de alto valor agregado, operando ambas semirreacciones en modo continuo con un solo paso de los reactivos a través de la celda electroquímica.

En primer lugar, se analizó de forma exhaustiva el estado del arte de la electrorreducción continua de CO₂ hacia HCOOH/HCOO⁻, estudiando la configuración de reactor electroquímico (con o sin membrana separadora de compartimentos), el tipo de alimentación al cátodo, el tipo de catalizador y configuración del cátodo y el tipo de ánodo y reacción de oxidación llevada a cabo. Además, con el objetivo de establecer los avances en el empleo de este tipo dispositivos electroquímicos, se realizó una evaluación comparativa y cuantitativa de todas las aproximaciones que habían llevado a cabo la conversión electroquímica en continuo de CO₂ hacia ácido HCOOH/HCOO⁻, en términos de las diferentes figuras de mérito usadas para evaluar el rendimiento (incluyendo la concentración del producto objetivo, eficiencias Faradaicas, velocidades de producción y consumos energéticos), un aspecto que no se había abordado previamente en la literatura. El análisis muestra que, aunque se han logrado avances notables en la producción continua de HCOOH/HCOO⁻, la optimización integral de todas las figuras de mérito sigue siendo un reto. El estudio realizado también confirma claramente que la mayoría de los estudios sobre electrorreducción continua de CO₂ a HCOOH/HCOO⁻ se habían centrado en el cátodo, dejando el ánodo para la evolución del oxígeno, reforzando que existen amplias oportunidades para mejorar el ánodo, mediante el acoplamiento de reacciones de oxidación de interés, como la oxidación selectiva del glicerol.

En segundo lugar, el estudio de la viabilidad de acoplamiento de la GOR se comenzó utilizando un electrodo particulado comercial de Pt para catalizar la GOR, mientras se realizaba la electrorreducción de CO₂ a formiato empleando una alimentación líquida en el cátodo de Bi en un reactor de tipo filtro-prensa con un solo paso de los reactivos. Este trabajo representa una novedad significativa en la literatura, ya que, al momento de su publicación, no había estudios que hubieran llevado a cabo el acoplamiento de la electrorreducción del CO₂ a formiato con la GOR hacia productos con más de 1 carbono, operando en modo continuo. Se demostró que las producciones de formiato en el cátodo eran similares a las obtenidas con la OER bajo las mismas condiciones de operación. En el ánodo, la GOR generaba diversos productos de valor agregado, principalmente formiato, además de otros como el GLYC, LAC, MOX, DHA, GLAD, entre otros. Al aumentar el caudal de anolito, se modificó la distribución de productos, mejorando las velocidades de producción de DHA ($196 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Aunque los resultados fueron prometedores, los voltajes de celda y los consumos energéticos del dispositivo electroquímico acoplado fueron más altos que los del sistema con la OER.

Posteriormente, en el contexto de estudios en colaboración con la Universidad de Alicante (UA), los avances se centraron en la modificación de ánodos particulados de Pt con átomos de bismuto, mediante la adición de partículas de Bi₂O₃ en el anolito, para estudiar su influencia en la distribución de productos de la GOR en el reactor de tipo filtro-prensa, así como posibles cambios en las figuras de mérito del cátodo para la producción de formiato en fase líquida. Con densidades de corriente de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se mejoraron los consumos energéticos hasta en un 30 % mediante

la reducción de los potenciales anódicos en un 38 %, incrementando además las producciones de DHA hasta en un 45 %, respecto del sistema que empleaba un electrodo particulado de Pt.

En el marco de proyectos coordinados con la UA y la Universidad de Barcelona (UB), se estudió el acoplamiento de la GOR empleando como electrocatalizadores otros materiales soportados en substratos metálicos porosos, como espumas de níquel-cobalto, modificando la configuración de celda mediante el ensamblaje de este ánodo con la membrana de intercambio catiónico. Estos ánodos porosos basados en substratos de espuma de níquel ensamblados con la membrana permitieron reducir la resistencia óhmica y, por ende, disminuir los potenciales anódicos. Estas espumas de Níquel-Cobalto se acoplaron a la electrorreducción de CO₂ tanto usando alimentación líquida al cátodo (permitiendo así comparar los resultados con los ánodos particulados de Pt) como empleando alimentación en fase gas en el cátodo. En esta última configuración, se desarrolló un ensamblaje membrana electrodo (MEA, por sus siglas en inglés), que permitió obtener concentraciones de formiato de hasta 359 g·L⁻¹ a partir de CO₂ en el cátodo, mientras se lograban velocidades de producción de DHA de hasta 434 μmol·m⁻²·s⁻¹ en el ánodo. El reactor MEA desarrollado para la electrorreducción de CO₂ a formiato en fase gas y la GOR en el ánodo representaba un sistema totalmente innovador en la literatura hasta ese momento. Además, el sistema desarrollado permitió obtener uno de los mejores compromisos entre las diferentes figuras de mérito del proceso, superando aproximaciones que utilizaban reacciones anódicas como la OER o la oxidación de hidrógeno.

Los ánodos porosos utilizados anteriormente, basados en sustratos de espuma de níquel, se fabrican con altas cargas de catalizador metálico mediante electrodeposición. En este sentido, durante la estancia predoctoral en la Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier, bajo la supervisión del Prof. Mikhael Bechelany, se sintetizaron catalizadores con contenido ultra bajo en metales abundantes como el níquel, utilizando la técnica de electro hilado para llevar a cabo la GOR (con nanopartículas de níquel soportadas sobre microfibras de carbono, Ni-CMFs). Este material se caracterizó en celda no dividida de tres electrodos y luego se utilizó en ánodos particulados ensamblados en configuración MEA en el reactor filtro-prensa para co-valorizar el CO₂ y el glicerol de forma continua. El reactor, alimentado con CO₂ humidificado, es capaz de producir eficientemente productos oxidados del glicerol como el lactato a concentraciones de 0,144 g·L⁻¹ así como soluciones de formiato de hasta 100 g·L⁻¹ a partir de CO₂. Estos resultados obtenidos con Ni-CMFs resultaron muy prometedores obteniendo potenciales anódicos similares a los registrados por las espumas de Ni-Co a pesar de tener cargas metálicas de Ni inferiores (50 μg·cm⁻² frente a los casi 8 mg·cm⁻² de las espumas de Ni-Co) e incluso superando el rendimiento obtenido con el mismo sistema, pero con ánodos particulados basados en metales nobles como el Pt.

Por último, también en colaboración con la UA y la UB, se realizaron pruebas para evaluar la posibilidad de utilizar espumas de oro y oro-indio como ánodos para catalizar la GOR de un solo

paso y la electrorreducción continua de CO₂ a formiato. Se compararon los efectos de ambos materiales en la distribución de productos de oxidación de la GOR. Con la espuma de oro-indio, se alcanzaron concentraciones de DHA de hasta 0,77 g·L⁻¹ y de formiato de hasta 6,21 g·L⁻¹ en el cátodo. A 200 mA·cm⁻², las concentraciones de formiato aumentaron hasta 16 g·L⁻¹, logrando eficiencias Faradaicas superiores al 60 % para productos de tres carbonos en la GOR, mejorando todas las figuras de mérito del ánodo reportadas hasta el momento.

Esta Tesis Doctoral muestra resultados muy prometedores al acoplar la GOR con la electrorreducción de CO₂ continua hacia formiato, sin afectar negativamente las figuras de mérito del cátodo. Adicionalmente, la GOR de un solo paso produce compuestos con uno, dos o tres carbonos, permitiendo obtener productos de alto valor añadido en ambos compartimentos del reactor de tipo filtro-prensa. Sin embargo, se requiere seguir dedicando esfuerzos de investigación para mejorar la selectividad de la GOR hacia los productos de valor añadido deseados, especialmente operando a densidades de corriente elevadas.

ABSTRACT

Currently, carbon dioxide (CO_2) capture and utilization (CCU) is emerging as one of the most promising options for reducing emissions of this gas into the atmosphere. Among the utilization strategies, the electrochemical reduction of CO_2 is receiving significant attention as it allows for the storage of excess renewable and intermittent energy sources, such as solar or wind energy, in the form of value-added products. In particular, there has been significant interest in producing formic acid (HCOOH) or formate (HCOO^-) due to its usefulness as a raw material in various conventional industrial processes, as well as its potential use as a starting reagent in fuel cells and as a hydrogen carrier molecule.

In this context, one of the main research lines of the "Development of Chemical Processes and Pollution Control" (DePRO) group of the Department of Chemical and Biomolecular Engineering at the University of Cantabria focuses on developing continuous processes for the electrochemical conversion of CO_2 to HCOOH or HCOO^- . Specifically, recent efforts of the DePRO group have focused on improving the cathode by using new catalysts or new electrode configurations with different types of cathodic feeds. Meanwhile, the oxygen evolution reaction (OER) has been simultaneously carried out at the anode, which has limited economic interest.

Prior to this doctoral thesis work, techno-economic studies indicated that coupling the electrochemical reduction of CO_2 with relevant electro-oxidations, such as glycerol oxidation (GOR), could have clear economic and environmental benefits. However, the viability of this coupling had been scarcely studied experimentally. Glycerol is a by-product of the transesterification reaction for biodiesel production. In this regard, the large surplus of glycerol can be valorized into other value-added products, thus improving the techno-economic sustainability of biorefineries. Specifically, the continuous co-valorization of CO_2 and glycerol would be highly attractive as it allows the co-production of value-added products at both the cathode and the anode. Among the value-added products that can be obtained from glycerol oxidation in an alkaline medium are formate, glycolate (GLYA), lactate (LAC), mesoxalate (MOX), tartronate (TAR), glycerate (GLYA), glyceraldehyde (GLAD), and dihydroxyacetone (DHA), among others.

This doctoral thesis aims to study, for the first time, the coupling of single-pass GOR to continuous processes for the electrochemical conversion of CO_2 to formate. Innovatively, this doctoral thesis experimentally demonstrates the viability of developing the electroreduction of CO_2 to formate coupled with GOR for the production of high value-added products, operating both half-reactions in a continuous mode with a single pass of the reactants through the electrochemical cell.

Firstly, an exhaustive analysis of the state of the art of continuous CO_2 electroreduction to $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ was carried out, studying the configuration of the electrochemical reactor (with or without a membrane separating compartments), the type of feed to the cathode, the type of

Abstract

catalyst and configuration of the cathode, and the type of anode and oxidation reaction carried out. Additionally, to establish advances in the use of such electrochemical devices, a comparative and quantitative evaluation of all approaches that had carried out the continuous electrochemical conversion of CO₂ to HCOOH/HCOO⁻ were conducted, in terms of the different figures of merit used to evaluate performance (including the concentration of the target product, Faradaic efficiencies, production rates, and energy consumption), an aspect that had not been previously addressed in the literature. The analysis shows that, although notable advances have been achieved in the continuous production of HCOOH/HCOO⁻, the comprehensive optimization of all figures of merit remains a challenge. The study also confirms that most studies on the continuous electroreduction of CO₂ to HCOOH/HCOO⁻ have focused on the cathode, leaving the anode for oxygen evolution, indicating ample opportunities to improve the anode by coupling oxidation reactions of interest, such as the selective oxidation of glycerol.

Secondly, the feasibility study of coupling GOR began using a commercial particulate Pt electrode to catalyze GOR, while the electroreduction of CO₂ to formate was carried out using a liquid feed on the Bi cathode in a filter-press type reactor with a single pass of the reactants. This work represents a significant novelty in the literature, as, at the time of its publication, there were no studies that had carried out the coupling of CO₂ electroreduction to formate with GOR to produce products with more than one carbon, operating in continuous mode. It was demonstrated that the formate production at the cathode was similar to that obtained with OER under the same operating conditions. At the anode, GOR generated various high value-added products, mainly formate, along with others such as GLYC, LAC, MOX, DHA, GLAD, among others. By increasing the anolyte flow rate, the product distribution was modified, improving the production rates of DHA (196 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Although the results were promising, the cell voltages and energy consumption of the coupled electrochemical device were higher than those of the system with OER.

Subsequently, in the context of collaborative studies with the University of Alicante (UA), advancements focused on modifying Pt particulate anodes with bismuth atoms by adding Bi₂O₃ particles to the anolyte to study their influence on the product distribution of GOR in the filter-press type reactor, as well as possible changes in the cathode figures of merit for liquid phase formate production. With current densities of 90 mA·cm⁻², energy consumption was improved by up to 30% through a 38% reduction in anodic potentials, also increasing DHA production by up to 45% compared to the system using a Pt particulate electrode.

Within the framework of coordinated projects with the UA and the University of Barcelona (UB), the coupling of GOR was studied using other materials supported on porous metal substrates as electrocatalysts, such as nickel-cobalt foams, modifying the cell configuration by assembling this anode with the cation exchange membrane. These porous anodes based on nickel foam substrates assembled with the membrane allowed for the reduction of ohmic resistance and,

therefore, a decrease in anodic potentials. These Nickel-Cobalt foams were coupled to CO₂ electroreduction using both liquid feed to the cathode (allowing comparison with the Pt particulate anodes) and gas phase feed to the cathode. In the latter configuration, a membrane electrode assembly (MEA) was developed, which enabled formate concentrations of up to 359 g·L⁻¹ from CO₂ at the cathode, while achieving DHA production rates of up to 434 μmol·m⁻²·s⁻¹ at the anode. The MEA reactor developed for gas phase CO₂ electroreduction to formate and GOR at the anode represented a completely innovative system in the literature up to that point. Moreover, the developed system achieved one of the best compromises between the different figures of merit of the process, surpassing approaches that used anodic reactions such as OER or hydrogen oxidation.

The previously used porous anodes, based on nickel foam substrates, were fabricated with high metal catalyst loads through electrodeposition. In this regard, during the predoctoral stay at the European Institute of Membranes at the University of Montpellier, under the supervision of Prof. Mikhael Bechelany, catalysts with ultra-low metal content, such as nickel, were synthesized using the electrospinning technique to carry out GOR (with nickel nanoparticles supported on carbon microfibers, Ni-CMFs). This material was characterized in an undivided cell with three electrodes and then used in particulate anodes assembled in MEA configuration in the filter-press reactor to continuously co Valorize CO₂ and glycerol. The reactor, fed with humidified CO₂, is capable of efficiently producing oxidized glycerol products such as lactate at concentrations of 0.144 g·L⁻¹ as well as formate solutions of up to 100 g·L⁻¹ from CO₂. These results obtained with Ni-CMFs were very promising, achieving anodic potentials similar to those recorded by Ni-Co foams despite having lower Ni metal loads (50 μg·cm⁻² compared to almost 8 mg·cm⁻² for Ni-Co foams) and even surpassing the performance obtained with the same system but with noble metal-based particulate anodes like Pt.

Lastly, in collaboration with UA and UB, tests were conducted to evaluate the potential use of gold and gold-indium foams as anodes to catalyze single-pass GOR and the continuous electroreduction of CO₂ to formate. The effects of both materials on the product distribution of GOR oxidation were compared. Using the gold-indium foam, DHA concentrations of up to 0.77 g·L⁻¹ and formate concentrations of up to 6.21 g·L⁻¹ at the cathode were achieved. At 200 mA·cm⁻², formate concentrations increased to 16 g·L⁻¹, achieving Faradaic efficiencies greater than 60% for three-carbon products in GOR, improving all the figures of merit for the anode reported to date.

This doctoral thesis presents very promising results by coupling GOR with the continuous electroreduction of CO₂ to formate, without negatively impacting the cathode figures of merit. Additionally, the single-pass GOR produces compounds with one, two, or three carbons, allowing for the production of high value-added products in both compartments of the filter-press type

Abstract

reactor. However, further research efforts are needed to improve the selectivity of GOR towards the desired value-added products, especially when operating at high current densities.

PLANTEAMIENTO

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO

1.1. Conversión electroquímica del CO₂ como forma de mitigar el cambio climático

Uno de los principales logros de la 28^a Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP28), en Emiratos Árabes Unidos, fue el compromiso de limitar el aumento de temperatura global a 1,5 °C (COP28, 2023). Este incremento se atribuye principalmente al crecimiento de las concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, observándose que actualmente alcanzan los 422 ppm (US Department of Commerce, 2024).

Por ende, es crucial reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera para mitigar el cambio climático (Girardin et al., 2021; Mcglade and Elkins, 2015). Se han establecido diferentes estrategias para reducir las emisiones de CO₂, como pueden ser (i) la mejora de la eficiencia energética de los procesos; (ii) el empleo de combustibles no fósiles; (iii) o el desarrollo de procesos de captura, utilización y almacenamiento de CO₂ (CCUS, por sus siglas en inglés) (Dziejarski et al., 2023; Hong, 2022). Se ha prestado especial atención a las estrategias de captura y utilización de CO₂ (CCU, por sus siglas en inglés) ya que pueden capturar el CO₂ de las corrientes gaseosas y convertirlo en productos de valor añadido (Lv et al., 2023; Mertens et al. 2023). Dentro de las tecnologías de utilización de CO₂, se enmarcan las de transformación biológica y química (Kamkeng et al., 2021). En particular, dentro los procesos de valorización química del CO₂ pueden encontrarse los de reformado, hidrogenación, carboxilación, mineralización, vía electroquímica, fotoquímica y catalítica asistida por plasma (Kamkeng et al., 2021). En particular, entre las diferentes vías de utilización por vía química, la conversión electroquímica de CO₂ es especialmente interesante ya que opera bajo condiciones moderadas de presión y temperatura (Brien et al., 2024), y permite almacenar excedentes energéticos de fuentes de energía renovable (como la solar o la eólica), garantizando así que el producto sintetizado a partir del CO₂ sea de origen verde (An et al., 2021; Ma et al., 2021).

1.2. Reducción electrocatalítica del CO₂ a diferentes productos

Para que la reducción electroquímica del CO₂ (ERCO₂) hacia el producto deseado tenga lugar, debe generarse una diferencia de potencial entre el cátodo o electrodo de trabajo y el ánodo o contraelectrodo. Por una parte, la semirreacción de oxidación tiene lugar en la superficie de un ánodo, generando electrones. Esta semirreacción comúnmente ha correspondido a la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés). En condiciones ácidas (Ec. 1.1), la reacción opera mediante la oxidación de dos moléculas de agua (H₂O) para producir cuatro protones (H⁺) y una molécula de oxígeno (O₂), cediendo en total cuatro electrones (Gong and Dai, 2015). En condiciones básicas (Ec. 1.2), la oxidación de los aniones hidróxido (OH⁻) se sitúa en primer

plano, transformándose en H_2O y O_2 con la misma cantidad de electrones involucrados (Gong and Dai, 2015).



En esta Tesis Doctoral, como luego se explicará con más detalle, se hará especial énfasis en el estudio y acoplamiento de la ERCO_2 con la reacción de oxidación de glicerol (GOR, por sus siglas en inglés), de mayor interés, lo que resulta de gran novedad ya que ha sido un aspecto escasamente estudiado en la literatura.

Por otra parte, la semirreacción de interés de reducción de CO_2 al producto deseado tiene lugar sobre la superficie del cátodo. Como se muestra en la Figura 1.1, puede existir un elemento separador de los compartimentos catódicos y anódicos con el objetivo de evitar la re-oxidación del producto reducido formado sobre la superficie del ánodo.

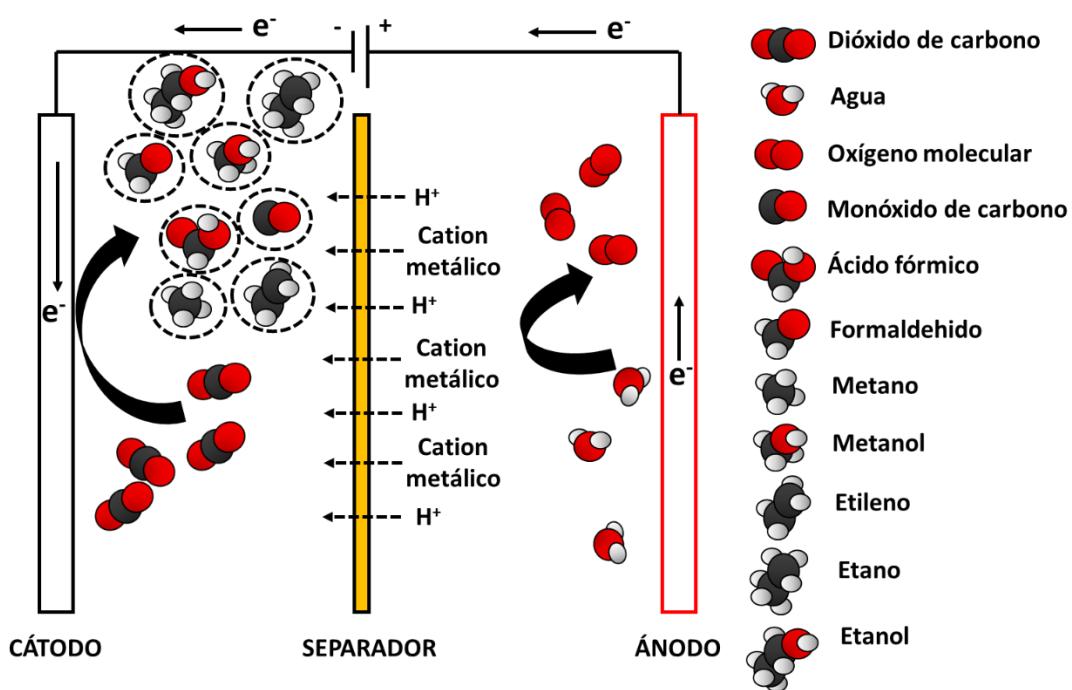


Figura 1.1. Esquema de una celda electroquímica donde tiene lugar la ERCO_2 a posibles productos de alto valor añadido. Figura adaptada de la referencia de Zhang et al. (Zhang et al., 2017).

El CO_2 puede convertirse a diferentes productos reducidos esencialmente en función del catalizador empleado en el cátodo. Por ejemplo, los catalizadores basados en materiales como la plata (Ag) (Cofell et al., 2022; Seifitokaldani et al., 2018) o el oro (Au) (Verma et al., 2017; Zhao et al., 2018) son preferentemente selectivos a la producción de monóxido de carbono (CO). Además, materiales en base cobre (Cu) se han mostrado selectivos hacia la producción de

hidrocarburos como el etileno (C_2H_4) (Dinh et al., 2018; García de Arquer et al., 2020), o alcoholes, como el metanol (CH_3OH) (Gonglach et al., 2019; Hengpan Yang et al., 2019) o etanol (C_2H_5OH) (Barecka et al., 2023; Karapinar et al. 2019). Por último, catalizadores metálicos basados en metales del bloque p (Li et al., 2023) como el estaño (Sn) (Ren et al., 2023; Shaikh et al., 2023), el bismuto (Bi) (An et al., 2021; Liang et al., 2023) o el indio (In) (Cheng et al., 2023; Wu et al., 2024) han demostrado ser más eficaces para la producción de ácido fórmico ($HCOOH$) o formiato ($HCOO^-$). Los productos resultantes de la reducción del CO_2 en el cátodo no solo están determinados por el tipo de catalizador utilizado, sino también por los potenciales suministrados (Tabla 1.1) así como los tipos de electrolitos empleados.

Tabla 1.1. Semirreacciones de reducción de CO_2 con sus correspondientes potenciales electroquímicos teóricos para la formación de cada producto a partir del CO_2 en condiciones neutras de pH.

Possible semirreacción de reducción de CO_2	Potencial de electrodo (vs. SHE*) a pH 7
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH(l)$	-0,61
$CO_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow HCOO^-(l) + OH^-(aq)$	-0,43
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO(g) + H_2O(l)$	-0,53
$CO_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow CO(g) + 2OH^-(aq)$	-0,52
$CO_2(g) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow HCHO(l) + H_2O(l)$	-0,48
$CO_2(g) + 3H_2O(l) + 4e^- \rightarrow HCHO(l) + 4OH^-(aq)$	-0,89
$CO_2(g) + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH(l) + H_2O(l)$	-0,38
$CO_2(g) + 5H_2O(l) + 6e^- \rightarrow CH_3OH(l) + 6OH^-(aq)$	-0,81
$CO_2(g) + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4(g) + 2H_2O(l)$	-0,24
$CO_2(g) + 6H_2O(l) + 8e^- \rightarrow CH_4(g) + 8OH^-(aq)$	-0,25
$2CO_2(g) + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4(g) + 4H_2O(l)$	0,06
$2CO_2(g) + 8H_2O(l) + 12e^- \rightarrow C_2H_4(g) + 12OH^-(aq)$	-0,34
$2CO_2(g) + 12H^+ + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH(g) + 3H_2O(l)$	0,08
$2CO_2(g) + 9H_2O(l) + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH(g) + 12OH^-(aq)$	-0,33

*SHE: Electrodo estándar de hidrógeno

1.3. Ácido fórmico o formiato como productos de interés

1.3.1. Interés del ácido fórmico o formiato y su producción actual

De entre los diferentes productos obtenidos de la reducción del CO_2 , caben destacar el $HCOOH$ o $HCOO^-$ debido a que el mercado global de $HCOOH$ fue de alrededor de 750.000 toneladas en 2022 y se espera que aumente a 1.300.000 toneladas para 2035, condicionado en parte por sus posibles aplicaciones emergentes en el futuro ("Formic Acid Market Size, Growth | Industry Reports To 2035"). En diciembre de 2023, el precio del $HCOOH$ en los Estados Unidos fue de 852 USD por tonelada ("Formic Acid Prices, Price, Pricing, News | ChemAnalyst"), mientras que los principales formiatos alcalinos, como el formiato de sodio ($HCOONa$) y el formiato de calcio ($(HCOO)_2Ca$), tuvieron un valor estimado de 444 y 534 USD por tonelada, respectivamente ("Calcium Formate Prices, Price, Pricing, News | ChemAnalyst"; "Sodium formate Price and Market Analysis - ECHEMI").

Estos compuestos pueden usarse como precursores para la producción de otros productos químicos de alto valor y materias primas para combustibles (Irabien et al., 2018). Además, se utilizan como materias primas en diferentes industrias, como la preservación de forraje, aditivos en alimentos para animales, acabado textil, agentes anticongelantes, e intermediarios en las industrias química y farmacéutica (Irabien et al., 2018). El HCOONa también puede utilizarse como tratamiento más eficaz y respetuoso con el medio ambiente para carreteras resbaladizas (heladas) que las sales (Du, Lan, Humphreys, & Tao, 2017), así como en diversas aplicaciones, como la producción de hidrogenosulfato de sodio (NaHSO_4) o la generación del propio HCOOH (Du et al., 2017). Además, el HCOONa puede emplearse directamente en procesos de curtido de cuero e impresión, como aditivo alimentario y como estabilizador de enzimas en detergentes ("Sodium Formate | Solvents | Hydrite.com"). Además, el $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ también se puede aplicar en el curtido de cuero, como aditivo para cemento, en el tratamiento de forraje, en la generación de gas y desulfuración de gases de combustión, en explosivos de seguridad y como agente deshielo, entre otros (GOE, 2015).

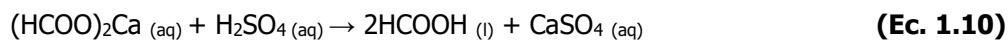
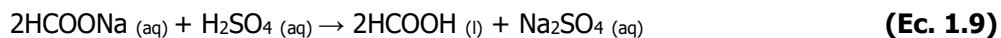
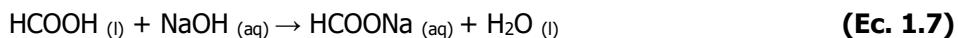
Entre las aplicaciones emergentes, se están considerando al HCOO^- y al HCOOH como reactivos iniciales para celdas de combustible en dispositivos portátiles pequeños (Du et al., 2024; Jalowiecka et al., 2022; Zhang et al., 2023). Además, el HCOOH es un material prometedor para el almacenamiento químico de hidrógeno (H_2) debido a su alta densidad de almacenamiento (53 g $\text{H}_2\cdot\text{L}^{-1}$) (Chatterjee et al., 2021). En este sentido, con el objetivo de emplear el HCOOH como transportador químico del H_2 , se están obteniendo resultados prometedores en el uso de catalizadores para la descomposición de HCOOH en CO_2 y H_2 puro (Carrales-Alvarado et al., 2021; Tedsree et al., 2011).

Actualmente, la producción de HCOOH se basa en procesos termoquímicos de carbonilación de CH_3OH y oxidación de hidrocarburos (Bulushev and Ross, 2018; Dutta et al., 2022, Hietala et al., 2016; Rumayor et al., 2019). Las plantas convencionales sintetizan principalmente HCOOH mediante la hidrólisis de formiato de metilo (HCOOCH_3) en un proceso que involucra dos etapas: (i) la carbonilación en fase líquida de CH_3OH con CO para formar HCOOCH_3 en presencia de un catalizador básico como metóxido de sodio (CH_3NaO) o potasio (CH_3KO) (Ec. 1.3) y (ii) la hidrólisis de CH_3OOCH a HCOOH y CH_3OH (Ec. 1.4), donde el CH_3OH liberado en la segunda etapa se devuelve a la primera etapa (Hietala et al., 2016).



Otra ruta para la producción de HCOOH implica la formación del ácido a partir de sus sales. Las principales sales de HCOO^- (HCOONa y $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$) están disponibles industrialmente como subproductos de la producción de alcoholes polihídricos. Por ejemplo, el pentaeritritol

$(C(CH_2OH)_4)$ se produce mediante la reacción entre formaldehído (HCHO) y acetaldehído (CH_3CHO) en condiciones alcalinas (Ec. 1.5). En consecuencia, $(HOCH_2)_3CCHO$ reacciona con HCHO por reordenamiento de Cannizzaro (Ec. 1.6) para dar $C(CH_2OH)_4$ y HCOOH, que inevitablemente se convierte en la correspondiente sal de $HCOO^-$ (Ec. 1.7 y Ec. 1.8) debido a la presencia de un medio básico (Hietala et al., 2016; Werle et al., 2008). La formación del HCOOH a partir de sales de $HCOO^-$ implica un paso final adicional de acidólisis (Ec. 1.9 y Ec. 1.10), que requiere la adición de un reactivo químico como ácido sulfúrico (H_2SO_4) o ácido fosfórico (H_3PO_4) y la consecuente e inevitable co-producción de sales (Hietala et al., 2016).



El HCOOH producido puede ser purificado a diferentes concentraciones comerciales para varios usos, principalmente mediante procesos de separación basados en destilación intensiva en energía, como destilación azeotrópica o extractiva, entre otros (Hietala et al., 2016). En este sentido, explorar la producción de HCOOH y $HCOO^-$ a través de alternativas a las rutas convencionales, y especialmente la posibilidad de obtener estos productos mediante la valorización electroquímica de CO_2 , resulta muy atractiva, y por ello, va a ser la reacción de interés en el compartimento catódico en la presente Tesis Doctoral.

1.3.2. Revisión del estado del arte de la electrorreducción continua de CO_2 a formiato y ácido fórmico

En esta sección se presenta una evaluación exhaustiva sobre la electrorreducción continua de CO_2 para producir $HCOO^-$ y HCOOH (desde 2005 hasta 2023), considerando aspectos como la configuración del reactor electroquímico y la(s) membrana(s) implementada(s) en dicho sistema, la naturaleza y configuración del cátodo, y los tipos de alimentación en el compartimento catódico.

La mayoría de los estudios se han realizado en celdas tipo H (Ávila-Bolívar et al., 2019; 2022), operando en modo discontinuo, para probar nuevos catalizadores y electrolitos, (Ma et al., 2021; Weekes et al., 2018). Sin embargo, los sistemas electroquímicos que operan en modo continuo son más atractivos comercialmente y superan las limitaciones del transporte del CO_2 (Ma et al., 2021; Nicholls et al., 2020; Weekes et al., 2018). En este sentido, tal y como se muestra en la

Figura 1.2, se observa una tendencia creciente en los últimos años hacia el uso de reactores electroquímicos continuos para la reducción de CO₂ hacia HCOO⁻ o HCOOH.

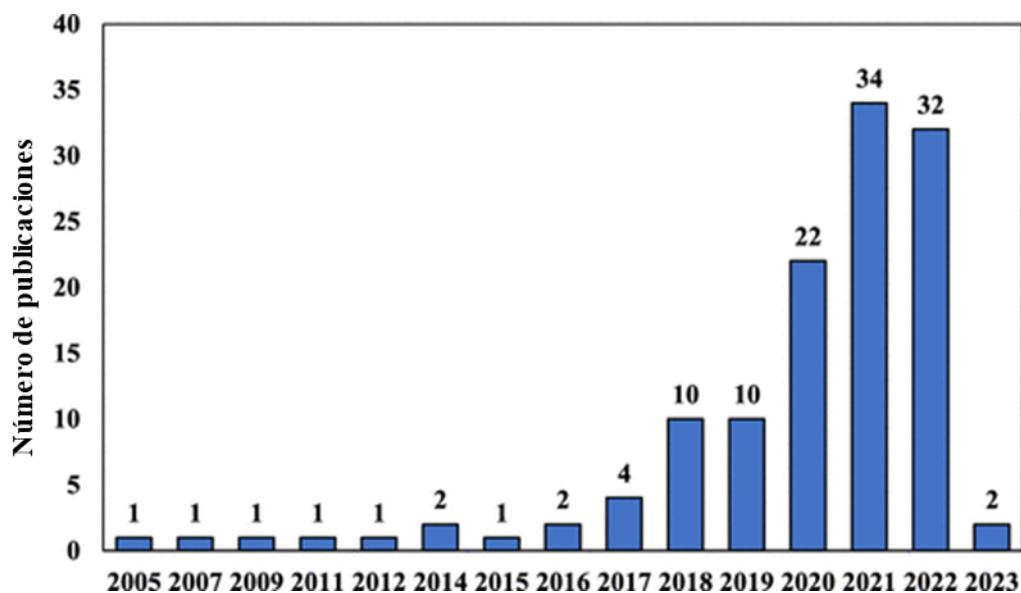


Figure 1.2. Número de artículos publicados por año para la ERCO₂ continua hacia HCOO⁻ o HCOOH. Se han utilizado los estudios publicados hasta 2023 en Scopus y Web of Science™.

En las etapas iniciales de esta Tesis Doctoral, se llevó a cabo un análisis exhaustivo de la literatura sobre la ERCO₂ para producir HCOO⁻ o HCOOH en modo continuo, cuyos resultados se presentaron en un artículo de revisión publicado en la revista ACS Energy Letters (Fernández-Caso et al., 2023).

Teniendo en cuenta esto, se ha decidido discutir en mayor profundidad sobre los aspectos clave en la implementación, puesta a punto y operación de las celdas de flujo empleadas para la conversión electroquímica continua de CO₂ hacia HCOO⁻ y HCOOH, destacando: (i) la configuración del reactor y el tipo de membrana(s) empleada(s); (ii) el tipo de catalizador y configuración del cátodo empleada; y (iii) el tipo de alimentación empleada en el compartimento catódico. Finalmente, y en base a la principal novedad de esta Tesis Doctoral, se ha discutido en mayor profundidad el tipo de ánodo empleado para llevar a cabo la correspondiente reacción de oxidación, tal y como puede verse en la sección 1.4.

1.3.2.1. Configuración del reactor electroquímico y membrana(s) empleada(s)

La mayoría de trabajos reportados (cerca del 90 %) en la revisión del estado del arte se han enfocado en la implementación de reactores de dos compartimentos (Díaz-Sainz et al., 2020; Gong et al., 2019; Grigioni et al., 2021), separados por una membrana polimérica de intercambio iónico (Figura 1.3a). Es importante destacar que todos los porcentajes fueron estimados en Enero

de 2023, fecha de publicación de dicha revisión (Fernández-Caso et al., 2023). Gran parte de los trabajos reportados (63 % de los reactores de dos compartimentos) optaron por el empleo de membranas de intercambio catiónico (CEM, por sus siglas en inglés) (De Mot et al., 2020; Li et al., 2021; Merino-García et al., 2021) basadas en componentes sólidos que generalmente constan de un armazón compuesto por diversos materiales poliméricos que contienen ácido sulfónico, ácido fosfórico, sulfonamida o grupos azoles (Ran et al., 2017). Dada la naturaleza aniónica del HCOO^- , se reduce la difusión de este producto al compartimento anódico, evitando así su re-oxidación en la superficie del ánodo. No obstante, se ha visto que cada vez más reactores de flujo que emplean membranas de intercambio aniónico (AEM, por sus siglas en inglés) (31 % de los reactores de dos compartimentos) (Grigioni et al., 2021; García de Arquer et al., 2018). Estos electrolitos poliméricos conducen aniones, ya que suelen contener grupos cargados positivamente unidos covalentemente a un armazón polimérico (Varcoe et al., 2014), permitiendo operar a densidades de corriente de hasta casi $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Zelocualtecatl Montiel et al., 2022). Además, se ha visto que hay ciertos trabajos que han implementado membranas bipolares (BPM, por sus siglas en inglés) que constan de una estructura de intercambio iónico en capas, compuesta por una capa selectiva de cationes (con cargas negativas fijas) y una capa selectiva de aniones (con cargas positivas fijas) (Xu, 2005).

Por otra parte, se ha detectado recientemente en la literatura un aumento en el uso de reactores de tres compartimentos, los cuales permiten obtener HCOOH en el compartimento central. Como puede verse en la Figura 1.3b, este tipo de reactores emplean dos membranas, una de intercambio aniónico (que separa al cátodo del compartimento central) y otra de intercambio catiónico (que separa al compartimento central del ánodo). En el compartimento central puede emplearse tanto un copolímero (Fan et al., 2020; Xia et al., 2019) como una resina de intercambio iónico (Yang et al., 2017, 2020).

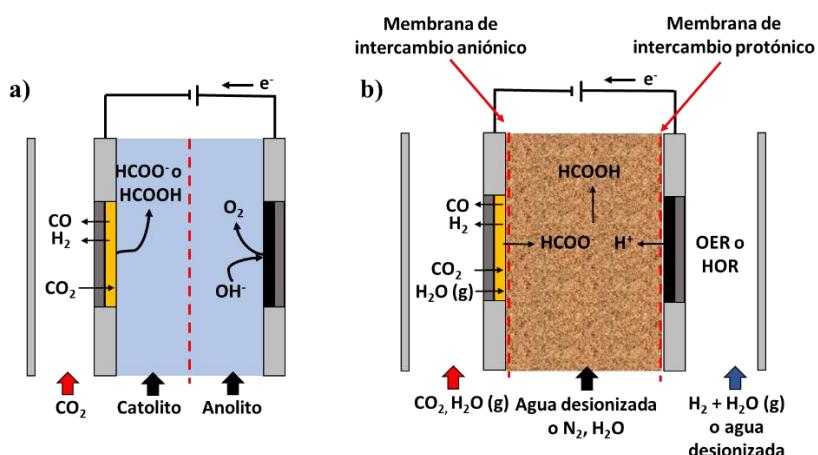


Figura 1.3. Esquema de los reactores de flujo de **a)** dos compartimentos empleado para la producción continua de HCOO^- o HCOOH o de **b)** tres compartimentos empleado para la

producción continua de HCOOH. La línea roja discontinua representa el elemento separador de compartimentos, que por lo normal suele ser una membrana de intercambio iónico.

La bibliografía revisada también revela que algunos trabajos no han empleado ningún elemento separador de compartimentos, conformando reactores de flujo no divididos. En particular, dos trabajos (Lu et al., 2016, 2017) emplearon reactores microfluídicos que permitían evitar el mezclado de las líneas de flujo de electrolito (con dos electrolitos diferentes) debido a que operaban en condiciones de flujo laminar.

1.3.2.2. Configuración y catalizador del cátodo empleado

El análisis bibliográfico revela que un pequeño porcentaje de aproximaciones (5 % del total de trabajos reportados) han empleado placas metálicas recubiertas de materiales como el plomo (Pb) (Alvarez-Guerra et al., 2012) o el Sn (Alvarez-Guerra et al., 2014; Proietto et al., 2018) para llevar a cabo la ERCO₂ continua. Esta configuración de electrodos presenta áreas interfaciales reducidas, además que el CO₂ tiene que ir disuelto en el propio electrolito (reduciendo la concentración de CO₂ cerca del catalizador), haciendo que la operación a altas densidades de corriente se vea dificultada (Alvarez-Guerra et al., 2012; 2014; Del Castillo et al., 2015).

Otras aproximaciones han usado catalizadores (en forma de nanopartículas) basados en Bi (Díaz-Sainz et al., 2020b) y Sn (Díaz-Sainz et al., 2020a; Lee et al., 2018) soportados sobre la propia membrana de intercambio catiónico que actúa como separador, formando el denominado electrodo de membrana recubierto de catalizador (CCME, por sus siglas en inglés).

Los catalizadores más empleados son los basados en Sn o Bi, principalmente en forma de nanomateriales como SnO₂ (Del Castillo et al., 2017; Merino-García et al., 2021) o Bi₂O₃ (Gong et al., 2019; Jiang et al., 2022). Se está observando un creciente uso de catalizadores basados en In, particularmente en sus óxidos (In₂O₃) (Chen et al., 2023; Wang et al., 2023; Wang et al., 2022). Además, se ha observado un aumento reciente en la utilización de aleaciones bimetálicas como Bi-Cu (Azenha et al., 2022; Zhang et al., 2022), Bi-Sn (Peng et al., 2022; Wu et al., 2021), Ag-In (Zhang et al., 2022), zinc (Zn)-In (Wang et al., 2020), Bi-antimonio (Sb) (Ávila-Bolívar et al., 2022; Yang et al., 2022), entre otras, así como de catalizadores trimetálicos basados en Bi-Sn-Sb (Ávila-Bolívar et al., 2022), y la combinación de catalizadores metálicos como la mezcla de nanopartículas basadas en Sn y Bi) (Wang et al., 2021). Por último, materiales basados en carbono y dopados con nitrógeno o boro también ha sido empleados como catalizadores (Ghosh et al., 2019, 2020). La mayoría de trabajos reportados en el artículo de revisión depositaron los catalizadores descritos en este párrafo sobre un substrato comercial carbonoso (papel de carbono o telas de carbono) con diferentes grados de hidrofobicidad (mediante el tratamiento con politetrafluoroetileno (PTFE)) conformando el denominado electrodo de difusión de gases (GDE, por sus siglas en inglés). Recientemente, se han llevado a cabo notables avances en el ensamblaje

del GDE (cátodo) con la membrana que actúa como electrolito sólido polimérico (Ge et al., 2022; Zhang et al., 2023), conformando un semi ensamblaje membrana-electrodo (Half-MEA, por sus siglas en inglés, donde únicamente el cátodo es ensamblado con la membrana, figura 1.4a) o un ensamblaje total membrana-electrodo (MEA, por sus siglas en inglés, si el cátodo, el ánodo y la membrana han sido conjuntamente ensamblados, figura 1.4b). La mayoría de las aproximaciones que han empleado una configuración MEA lo han hecho alimentando CO₂ humidificado en el compartimento catódico (De Mot et al., 2020; Díaz-Sainz et al., 2021; Li et al., 2021).

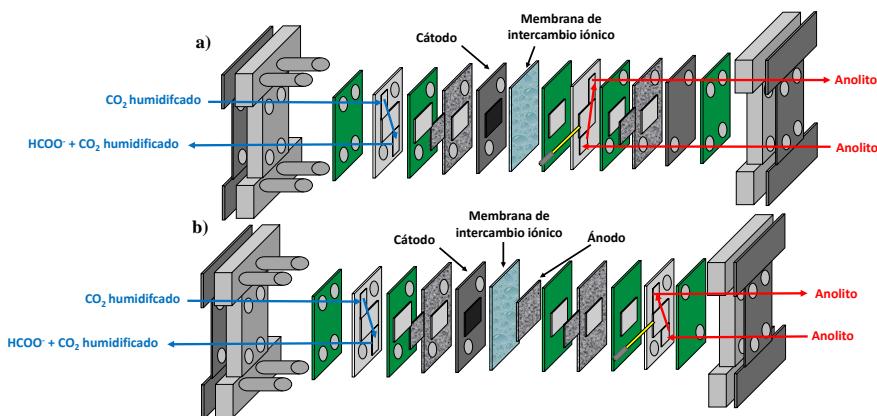


Figura 1.4. Diagrama de un reactor para la conversión electroquímica continua de CO₂ a HCOO⁻ o HCOOH que puede ser **a)** un semi ensamblaje membrana-electrodo (half-MEA) donde solo el cátodo está ensamblado con la membrana de intercambio iónico o **b)** un ensamblaje membrana-electrodo completo (MEA) donde tanto el cátodo como el ánodo están ensamblados con la membrana de intercambio iónico.

1.3.2.3. Tipo de alimentación empleada en el compartimento catódico

El tipo de alimentación empleado en el cátodo también ha sido evaluado, observándose que la mayoría de los trabajos optaron por el empleo de electrolitos líquidos (catolito) (Díaz-Sainz et al. 2019, 2023). Concretamente, se han empleado catolitos basados en sales como las de bicarbonato de potasio (KHCO₃) (Kong et al., 2019; Lei et al., 2018; Wang et al., 2017) para incrementar la solubilidad del CO₂ en el medio acuoso, o por hidróxido de potasio (KOH) (Liu et al., 2022; Zhang et al., 2022), donde se sabe que la reacción de reducción de CO₂ es más favorable respecto a la de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) (Hernández-Aldave and Andreoli, 2020). Algunas aproximaciones han empleado electrolitos ácidos para mejorar la eficiencia en la conversión de CO₂, y evitar la formación de bicarbonatos (Lu et al., 2016, 2017).

Recientemente, algunas aproximaciones han centrado los esfuerzos en el empleo de alimentaciones de CO₂ humidificadas (sin el empleo de disoluciones acuosas), lo que permite aumentar las concentraciones del producto objetivo (Díaz-Sainz et al., 2021; Lee et al., 2018) y reducir las limitaciones asociadas a la baja solubilidad del CO₂ en los medios acuosos (Lee et al., 2018; Lin et al., 2020).

En esta sección, se observa que la mayoría de los esfuerzos recientes en la conversión electroquímica continua de CO₂ a HCOO⁻ o HCOOH se han enfocado en mejorar el rendimiento del cátodo. Esto se ha logrado principalmente mediante la introducción de nuevos electrocatalizadores y variaciones en las configuraciones físicas de los electrodos. Además, se han implementado diferentes configuraciones de reactores con diversas alimentaciones catódicas, mientras, en general, se llevaba a cabo simultáneamente la OER en el ánodo en la mayoría de los estudios reportados hasta ese momento. A continuación, se analiza en detalle la discusión sobre los principales electrocatalizadores empleados para la reacción anódica y su configuración específica de ánodo.

1.4. Reacciones de oxidación emparejadas a la reducción electroquímica de CO₂

En esta sección se centra en el análisis de las diferentes contra-reacciones llevadas a cabo en el ánodo mientras se lleva a cabo la ERCO₂ en el cátodo.

1.4.1. Reacción de evolución de oxígeno como reacción anódica más común

En general, la OER es la contra-reacción más implementada en el compartimiento anódico de las diferentes configuraciones de reactores para la ERCO₂ continua a HCOO⁻ y HCOOH. Varios estudios han llevado a cabo la OER mediante la oxidación de disoluciones acuosas como KOH, KHCO₃, sulfato de potasio (K₂SO₄), H₂SO₄ y agua desionizada, para generar electrones que se conducen a través del circuito externo al cátodo del reactor electroquímico.

Los electrodos de platino (Pt) con diferentes configuraciones físicas (hilos, láminas, mallas y gasas) han sido ampliamente utilizados como ánodos para catalizar la OER durante la ERCO₂ continua a HCOO⁻ y HCOOH (Fan et al., 2020; Natsui et al., 2018; Thijs et al., 2021). Sin embargo, aunque el Pt es altamente conductor, su disponibilidad y coste limitan su implementación a gran escala (Vij et al., 2017).

Además, los ánodos dimensionalmente estables (DSAs, por sus siglas en inglés) son ampliamente utilizados para la OER (Innocent et al., 2009; Irtem et al., 2016; Proietto et al., 2018). Hay varios tipos de DSAs con diferentes catalizadores y configuraciones. Los electrodos comerciales suelen ser placas metálicas recubiertas con óxido de iridio (IV) (IrO₂) - óxidos de tántalo (V) (Ta₂O₅), conocidos por su rendimiento en la OER (Coria et al., 2016; Scialdone et al., 2009). Algunos estudios emplean dos DSAs interconectados para duplicar el área del ánodo y aumentar la producción de electrones (Lou et al., 2021; Park and Shin, 2021). Aunque son muy estables, tienen una baja área superficial que limita la transferencia de masa.

Varios estudios recientes han utilizado electrodos particulados como ánodos, que ofrecen mayor área superficial activa que las placas DSA (Gong et al., 2019; Lu et al., 2017; Wang et al., 2019). Estos electrodos se basan en materiales como IrO₂, Pt y rutenio (Ru). Sin embargo, pueden degradarse en condiciones alcalinas debido a la interacción entre el aglutinante y el anolito, lo que afecta a su actividad y estabilidad. Por ello, la selección del aglutinante y su proporción en la tinta catalítica son críticos (Díaz-Sainz et al., 2023). En este contexto, en un estudio reciente publicado en la revista *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Kevin Fernández Caso participó en el estudio experimental sobre la aplicación de ánodos particulados de óxido de níquel (II) (NiO) para la reducción electroquímica continua de CO₂ hacia HCOO⁻ (Díaz-Sainz et al., 2023). Los resultados arrojaron resultados positivos obteniendo rendimientos similares a los que se alcanzaron con el ánodo comercial DSA, compuesto por una mezcla de metales basados en Pt e Ir (DSA/O₂, por sus siglas en inglés) (Díaz-Sainz et al., 2019).

Las densidades de corriente máximas para ánodos basados en Pt, DSAs y ánodos particulados no superan los 500 mA·cm⁻², tal y como pudo verse en el artículo de revisión (Fernández-Caso et al., 2023). Sin embargo, las espumas de Ni operan a densidades de corriente más altas (Chen et al., 2020; De Mot et al., 2020; Wang et al., 2021) debido a su porosidad intrínseca, que mejora el transporte de masa de las especies involucradas en la OER (Lu and Zhao, 2015). También se han empleado diferentes materiales catalíticos electrodepositados sobre este tipo de substratos. Por ejemplo, Xing et al. (Xing et al., 2021) utilizaron una espuma de níquel-hierro como contra-electrodo. Además, otros estudios han utilizado espumas de Ni en configuración MEA (Chen et al., 2020; De Mot et al., 2020; Wang et al., 2021), con reactores de dos compartimentos con alimentación de CO₂ humidificado en el lado del cátodo, operando a densidades de corriente relativamente altas de 100 y 258 mA·cm⁻², respectivamente (De Mot et al., 2020; Wang et al., 2021).

Sin embargo, la principal limitación al combinar la OER con la ERCO₂ radica en el bajo precio del oxígeno en el mercado y el alto potencial de la celda asociado (Na et al., 2019). Esto demuestra que otras reacciones de oxidación de mayor interés que la OER pueden mejorar el proceso de ERCO₂ y/o producir otros productos de valor agregado en el compartimento anódico A. Continuación, se van a analizar algunas aproximaciones que lograron emparejar la ERCO₂ con reacciones de oxidación alternativas a la OER.

1.4.2. Reacciones de oxidación alternativas a la evolución de oxígeno emparejadas a la electrorreducción de CO₂

Al inicio de este Tesis Doctoral, se reportaron pocos trabajos que lograban acoplar una reacción de oxidación alternativa a la OER en el ánodo mientras se llevaba a cabo la ERCO₂ en el cátodo. En este sentido, algunos estudios se centraron en estudiar contra-reacciones de sacrificio alternativas a la OER para reducir los voltajes absolutos de celda mediante la reacción de

oxidación del hidrógeno (HOR, por sus siglas en inglés) o bien producir energía eléctrica a partir de la oxidación de una lámina de aluminio.

Por un lado, tres estudios (Fan et al., 2020; Xia et al., 2019; Yang et al. 2017) llevaron a cabo la HOR mediante el empleo de un electrodo particulado de Pt en un reactor de tres compartimentos. Para diferentes condiciones de operación, Yang et al. (Yang et al. 2017) también emplearon un electrodo particulado de Pt para llevar a cabo la HOR en el lado del ánodo de un reactor de tres compartimentos con la consiguiente reducción de los voltajes absolutos de celda (1,83 V), y registrando un bajo consumo energético de $119 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$. La generación de protones en la HOR promueve la formación de HCOOH en el compartimento central del reactor (Figura 1.3b). Aunque la HOR en el compartimento del ánodo puede reducir el voltaje del reactor, el alto coste de la alimentación de H_2 puede aumentar significativamente el coste operativo del proceso (Yang et al. 2020).

Por otro lado, Ding et al.(Ding et al., 2020) utilizaron una lámina de aluminio como electrodo para la valorización simultánea de CO_2 y la generación de energía. Este electrodo, en condiciones alcalinas (KOH 1,0 M) oxida el aluminio a Al(OH)_4^- y genera energía eléctrica. Para lograr una eficiencia faradaica del 100%, 1 gramo de aluminio tiene la capacidad teórica de convertir 1,24 litros de CO_2 en 2,45 gramos de HCOOH, liberando 5 kWh de energía eléctrica.

Por lo tanto, resulta interesante investigar la integración de una reacción anódica relevante de mayor interés con la ERCO₂, como han señalado recientes publicaciones (Na et al., 2019; Rumayor et al., 2021; Verma et al., 2019). Además, esta aproximación podría conducir a la generación de productos oxidados con valor añadido, ofreciendo así oportunidades adicionales de beneficio económico (Li et al., 2022; Rumayor et al., 2021).

La Tabla 1.2 compila los trabajos que al inicio de esta Tesis Doctoral llevaron a cabo reacciones anódicas de interés alternativas a la OER así como sus principales características. En primer lugar, Sabatino et al. (Sabatino et al., 2017) llevaron a cabo la ERCO₂ a HCOO⁻ con la oxidación simultánea de la disolución de naranja ácido 7 (colorante azoico persistente a procesos biológicos convencionales) utilizando diamante dopado con boro (BDD, por siglas en inglés) como contraelectrodo. Además, Wang et al. (Wang et al., 2018) emplearon un ánodo de grafito recubierto con óxido de cobalto (Co_3O_4) para la oxidación de naranja metilo, logrando eficiencias prometedoras de eliminación de la demanda química de oxígeno en el compartimento del ánodo de hasta un 30%. Por otro lado, Bevilacqua et al. (Bevilacqua et al., 2014) acoplaron la reacción de oxidación del etanol a la electrólisis de CO_2 , reduciendo los voltajes de celda absolutos y, por lo tanto, los consumos energéticos (de 130 a 77 kWh por kg de mezcla de productos de hidrocarburos), en comparación con la operación potencial con la OER. Además, Wu et al. (Wu et al., 2021) implementaron un reactor electroquímico continuo en el cual se co-generó HCOO⁻ en ambos compartimentos a partir de CO_2 (cátodo) y CH_3OH (ánodo), logrando resultados

prometedores en términos de consumo de energía de 90 kWh por kmol de HCOO⁻. De manera similar, Zhang et al. (Zhang et al., 2022) co-producieron eficientemente HCOO⁻ tanto a partir de la reducción de CO₂ como de las reacciones de oxidación de metanol durante períodos prolongados (>30 h) a voltajes absolutos de celda de 2,6 V. Li et al. (Li et al., 2022) obtuvieron bajos voltajes absolutos de celda de 0,86 V a densidades de corriente de 100 mA·cm⁻² al acoplar la reacción de oxidación de formaldehído a la reducción continua de CO₂ para la co-producción de HCOO⁻ en una celda de flujo.

A pesar de los interesantes avances obtenidos en el acoplamiento de reacciones de oxidación de alcoholes (CH₃OH y CH₃CH₂OH), compuestos orgánicos persistentes y formaldehido, con la ERCO₂, algunos estudios avalan el interés en la oxidación electroquímica de un subproducto como el glicerol. Este glicerol se produce durante la fabricación del biodiesel y puede ser valorizado a diversos productos de alto valor añadido (Rumayor et al., 2021; Verma et al., 2019).

Tabla 1.2. Estudios reportados sobre la reducción electroquímica de CO₂ a HCOO⁻/HCOOH con diferentes reacciones de oxidación de interés resaltan: **(i)** el ánodo y **(ii)** el cátodo empleado; **(iii)** la alimentación del ánodo; **(iv)** la alimentación del cátodo; **(v)** la configuración de celda empleada; **(vi)** los principales productos de reducción del CO₂ y **(vii)** de oxidación obtenidos; **(viii)** el voltaje absoluto de celda registrado; y **(ix)** la densidad de corriente de salida obtenida.

					Principales productos		Figuras de mérito		
Ánodo	Cátodo	Alimentación del ánodo	Alimentación del cátodo	Configuración de celda	Cátodo	Ánodo	Voltaje absoluto de celda (V)	Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	Referencia
BDD	Placa de Sn	Na ₂ SO ₄ (0,1 M) + Naranja ácido 7 (150 mg)	Na ₂ SO ₄ (0,1 M)	Celda discontinua dividida	HCOOH	HCOOH, ácido oxálico y CO ₂	(-)	33	(Sabatino et al., 2017)
Electrodo de grafito recubierto por Co ₃ O ₄	Sn/CNT-GDE	KHCO ₃ (0,5 M) + Naranja de metilo (10 mg)	KHCO ₃ (0,5 M)	Celda de flujo de dos compartimentos separada por CEM	HCOOH	CO ₂ , y H ₂ O	(-)	34	(Wang et al., 2018)
Nanopartículas de Pd soportadas sobre un substrato de Ti	CuPc-GDE	KOH (4,0 M) + CH ₃ CH ₂ OH (2,1 M)	CO ₂ puro	Celda de flujo semicontinua separada por una AEM	HCOO ⁻ , CH ₄ , C ₂ H ₄ y H ₂	Acetato	1,65	10	(Bevilacqua et al., 2014)
Ni(OH) ₂ sobre espuma de Ni	Bi-GDE	KOH (1,0 M) + CH ₃ OH (0,5 M)	KOH (1,0 M)	Celda de flujo de dos compartimentos separada por AEM	HCOO ⁻	HCOO ⁻	1,53	117	(Wu et al., 2021)
Ánodo de np-Ni ₃ P	InSN-GDE	KOH (1,0 M) + CH ₃ OH (0,5 M)	KHCO ₃ (0,5 M)	Celda electroquímica de dos electrodos	HCOO ⁻	HCOO ⁻	3,20	176	(Zhang et al., 2022)
Cu ₂ O sobre una espuma de Cu	BiOCl-GDE	KOH (1,0 M) + CH ₂ O (0,1 M)	CO ₂ humidificado	Celda de flujo MEA de dos compartimentos separada por una BPM	HCOO ⁻	HCOO ⁻	0,86	100	(Li et al., 2022)

Ni-Co on Ni foam	Bi-GDE	KOH (1,0 M) + Glicerol (0,1 M)	KHCO ₃ (0,5 M)	Reactor de dos compartimentos separado por una CEM	HCOO ⁻	HCOO ⁻	1,90	22	(Pei et al., 2022)
CoP on Ni foam	AgBOC-GDE	KOH (1,0 M) + Glicerol (0,1 M)	CO ₂ -saturado en 0,5 M KHCO ₃	Reactor de dos compartimentos separado por una AEM	HCOO ⁻	HCOO ⁻	2,00	50	(Guo et al., 2022)
AEM - Membrana de intercambio aniónico BDD – Diamante dopado con boro BPM – Membrana bipolar CEM - Membrana de intercambio catiónico CNT – nanotubos de carbono MEA – Ensamblaje membrana-electrodo N - nanofilamentos									

En este contexto, al inicio de esta Tesis Doctoral, solo se habían realizado dos estudios (Pei et al., 2022; Guo et al., 2022) sobre el acoplamiento de la GOR en el ánodo (orientada a la producción selectiva de HCOO^-) junto con la ERCO_2 en el cátodo (Tabla 1.2). Sin embargo, como se discutirá en la siguiente sección, la GOR es una reacción muy interesante, aunque su acoplamiento en un modo de operación continuo con la reducción electroquímica de CO_2 hacia HCOO^- o HCOOH apenas se había abordado en la literatura (con la excepción de Guo et al., 2022). Además, ninguno de estos trabajos (Pei et al., 2022; Guo et al., 2022) llevó a cabo un análisis más profundo de cómo se distribuían los diferentes productos de oxidación de la GOR mediante el estudio de la influencia de ciertas variables críticas del ánodo, al mismo tiempo que se llevaba a cabo la ERCO_2 continua hacia HCOO^- en el cátodo.

1.4.3. La oxidación del glicerol como reacción interés en el ánodo

El glicerol crudo se genera mediante la reacción de transesterificación de triglicéridos con CH_3OH o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, produciendo biodiésel y bioglicerol como subproducto principal, aproximadamente el 10 % en peso (Walgode et al., 2021). Esto implica que una planta que produce 8 L de biodiésel, generará aproximadamente 1 kg de glicerol, totalizando unas 11.500 toneladas de glicerol al año en una planta de 113.550 m³ (Yang et al., 2012). La pureza del glicerol varía entre el 40 % y el 88 % en peso en el flujo de salida del proceso de transesterificación. Dado el aumento previsto en la producción de biodiésel, se espera un excedente de glicerol crudo, lo que subraya la necesidad de valorizar este subproducto en productos de alto valor añadido de 3 carbonos para mejorar la viabilidad económica y ambiental de la industria del biodiésel.

Existen diferentes rutas para valorizar químicamente el glicerol, y entre ellas, la oxidación catalítica selectiva del glicerol a productos de alto valor añadido ha demostrado rendimientos eficientes. Se han investigado ampliamente enfoques basados en procesos de conversión bio-, termo-, electro-, foto-catalíticos (Habe et al., 2009; Liu et al., 2020; Liu et al., 2019; Zhang et al., 2019). Entre los diferentes productos de oxidación del glicerol de mayor valor añadido se encuentran la dihidroxiacetona (DHA), el gliceraldehído (GLAD), el ácido glicérico (GLYA), el ácido tartrónico (TAR) y el ácido láctico (LAC).

Los principales intermedios de esta reacción de oxidación son el DHA y el GLAD, donde el primero se forma a partir de la oxidación del grupo hidroxilo secundario del glicerol, mientras que el GLAD se obtiene por oxidación del grupo hidroxilo primario. A partir de estos productos intermedios pueden obtenerse otros compuestos oxidados, principalmente ácidos orgánicos como GLYA, TAR, ácido hidroxipirúvico (HPA) y ácido glicólico (GLYC).

Desde una perspectiva económica, el DHA y el TAR son productos de oxidación de alto valor añadido con un precio de mercado que ronda cerca de los 150 USD (Vo et al., 2022) y 400 USD por kg (Li et al., 2022), respectivamente, frente a los 0,66 USD por kg del glicerol. El mercado

mundial de DHA fue de unas 2000 toneladas·año⁻¹ en 2010 (Katryniok et al., 2011), siendo uno de los productos de oxidación de glicerol más atractivos debido a su gran demanda en la industria cosmética o principal compuesto activo en lociones bronceadoras de la piel.

Actualmente, el DHA se produce por biofermentación de glicerol de la *Gluconobacter oxidans* en un reactor alimentado por lotes de dos etapas con bajas productividades de 2,9 g_{DHA}·L⁻¹·h⁻¹ debido a los largos tiempos de fermentación (alrededor de 77 h) (Bagheri et al., 2015; Garcia et al., 2017; Hu et al., 2010). Por último, también se puede obtener de la GOR otro producto valioso más oxidado de un carbono que presenta una demanda de mercado al alza, como el HCOOH o el HCOO⁻ (Du et al., 2017), tal y como puede verse en la sección 1.3.1.

De manera interesante, enfoques tecno-económicos recientes avalan que la GOR, acoplada al proceso de ERCO₂, puede conllevar excelentes beneficios potenciales tanto desde el punto de vista ambiental como económico (Verma et al., 2019; Rumayor et al., 2021). En primer lugar, Verma et al.(Verma et al., 2019) investigaron la reacción GOR acoplada a la reducción electroquímica de CO₂, evidenciando beneficios potenciales como la reducción del consumo eléctrico en hasta un 53% en comparación con la OER. Además, Rumayor et al. (Rumayor et al. 2021) demostraron que la co-producción de HCOO⁻ a partir de CO₂ en el cátodo y DHA a partir de GOR en el ánodo puede ser económicamente factible. Según este análisis, se requieren concentraciones de DHA superiores al 1,5% en peso en el ánodo en desarrollos a corto y medio plazo para lograr un escenario de descarbonización positivo en la producción integrada de DHA y HCOO⁻, en comparación con la ruta tradicional.

El paso subsiguiente de purificación de DHA podría implicar una penalización en el consumo de energía, representando el 74% del valor de la huella de carbono para la viabilidad del sistema electroquímico acoplado, siendo el principal punto crítico de este novedoso enfoque de descarbonización (Rumayor et al. 2021).

Aunque la GOR ha sido exhaustivamente estudiada en combinación con la HER (De Paula et al., 2015; Houache et al., 2020; Liu et al., 2020; Vo et al., 2022; Zhang et al., 2014; Zhou et al., 2019), antes de llevar a cabo esta Tesis Doctoral, existían pocos trabajos que acoplaran la GOR con la ERCO₂ en el cátodo (Guo et al., 2022; Houache. et al., 2020; Khan et al., 2022; Pei et al., 2022; Wang et al., 2022) (ver Tabla 1.3). En este sentido, Wang et al. (Wang et al., 2022) y Houache et al. (Houache et al., 2020) obtuvieron CO a partir de CO₂ en el cátodo, oxidando simultáneamente glicerol a HCOO⁻ en el ánodo mediante una configuración de reactor de flujo de dos compartimentos. Khan et al. (Khan et al., 2022) llevaron a cabo la reacción de reducción de CO₂ para obtener un producto gaseoso como el etileno (empleando un catalizador a base de Cu sobre un sustrato de PTFE), mientras que la GOR tenía lugar en el ánodo para producir diferentes productos como HCOO⁻, GLYC, entre otros. Por otro lado, Pei et al.(Pei et al., 2022) desarrollaron el proceso de ERCO₂ a HCOO⁻, llevando a cabo la oxidación de glicerol en el ánodo de manera discontinua, logrando resultados prometedores en términos de eficiencia energética en la

Planteamiento

conversión de electricidad a HCOO^- (110%). Otra aproximación prometedora, llevada a cabo por Guo y sus colaboradores (Guo et al., 2022), permitió la co-producción de HCOO^- tanto en el cátodo (a partir de la ERCO_2) como en el ánodo (a partir de la GOR) con un ahorro de energía de 91 kWh por kmol de HCOO^- (comparado con los 247 kWh por kmol de HCOO^- obtenidos con la OER) en un reactor de flujo equipado con una membrana de intercambio aniónico. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 1.3, antes del comienzo de la presente Tesis Doctoral, no se había abordado la ERCO_2 a HCOO^- en modo continuo en el cátodo, acoplada con la GOR hacia productos de alto valor añadido de 3 carbonos en el ánodo.

Tabla 1.3. Trabajos reportados que llevaron a cabo la GOR en el ánodo acoplados a la reducción electroquímica de CO₂ en el cátodo hacia diferentes productos de acuerdo al **(i)** ánodo y al **(ii)** cátodo empleados; **(iii)** la composición del anolito **(iv)** y del catolito empleados; **(v)** la configuración de celda empleada; **(vi)** los principales productos detectados en el cátodo y **(vii)** en el ánodo; así como **(viii)** los voltajes de celda asociados **(ix)** a una densidad de corriente suministrada.

Ánodo	Cátodo				Principales productos		Figuras de mérito		Referencia
		Alimentación del ánodo	Alimentación del cátodo	Configuración de celda	Cátodo	Ánodo	Voltaje absoluto de celda (V)	Densidad de corriente (mA·cm⁻²)	
Ni-Co sobre espuma de Ni	Bi-GDE	KOH (1,0 M) + Glicerol (0,1 M)	KHCO ₃ (0,5 M)	Reactor de dos compartimentos separado por una CEM	HCOO ⁻	HCOO ⁻	1,90	22	(Pei et al., 2022)
CoP sobre espuma de Ni	AgBOC-GDE	KOH (1,0 M) + Glicerol (0,1 M)	CO ₂ -saturado en 0,5 M KHCO ₃	Reactor de dos compartimentos separado por una AEM	HCOO ⁻	HCOO ⁻	2,00	50	(Guo et al., 2022)
Co-Se sobre tela de carbono	Ni-GDE	KOH (2,0 M) + Glicerol (2,0 M)	KHCO ₃ (2,0 M)	Reactor de flujo de dos compartimentos separados por una CEM	CO	HCOO ⁻	2,20	11	(Wang et al., 2022)
Ni-Au/C-GDE	Ag-GDE	KOH (2,0 M) + Glicerol (2,0 M)	KOH (2,0 M)	Reactor de flujo de dos compartimentos separado por una AEM	CO	HCOO ⁻	1,55	(-)	(Houache et al., 2020)
Au-ND sobre espuma de Ni	Cu sobre un substrato de PTFE	KOH (3,0 M) + Glicerol (-)	K ₂ SO ₄ (1,0 M)	Reactor de flujo de dos compartimentos separado por un BPM	C ₂ H ₄	GLYC y HCOO ⁻	4,40	225	(Khan et al., 2022)

AEM – Membrana de intercambio aniónico
 BPM – Membrana bipolar
 CEM – Membrana de intercambio catiónico
 GDE – Electrodo de Difusión de Gases
 NF – Espuma de níquel
 PTFE - Politetrafluoroetileno
 (-) valores no reportados

1.5. Antecedentes en el grupo de investigación DePRO de la Universidad de Cantabria

Esta Tesis Doctoral ha sido desarrollada en el grupo de investigación Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes (DePRO), liderado por el Prof. Angel Irabien, perteneciente al Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. A lo largo de más de una década, el grupo ha dedicado considerables esfuerzos para avanzar en la eficiencia de la conversión electroquímica de CO_2 a HCOO^- en un modo continuo, mediante la utilización de diversos materiales y configuraciones de cátodo en un reactor de tipo filtro prensa.

En una etapa inicial, la investigación se enfocó en emplear placas planas de Pb y Sn como cátodos en el reactor de tipo filtro prensa, siguiendo la configuración presentada en la Figura 1.5, según los trabajos (Alvarez-Guerra et al., 2012, 2014). Posteriormente, se llevó a cabo un análisis comparativo de los resultados obtenidos con estas placas, revelando un desempeño superior en términos de velocidades de producción y Eficiencias Faradaicas al utilizar las placas de Sn. Sin embargo, se observó consistentemente un rendimiento moderado, atribuido a la limitada superficie electrocatalítica de la placa de electrodo y a restricciones en la transferencia de materia.

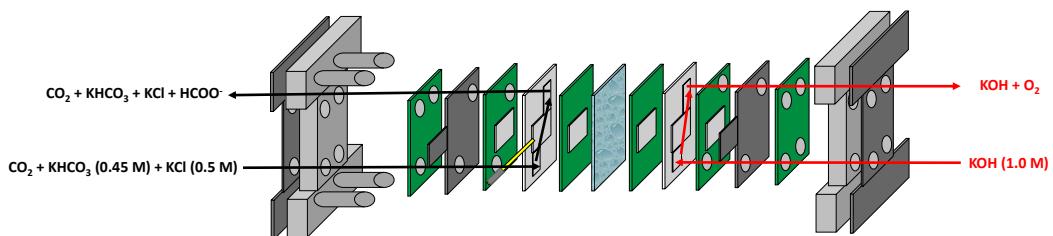


Figura 1.5. Configuración del reactor electroquímico empleando una placa plana como cátodo.
Adaptada de la referencia (Alvarez-Guerra et al., 2012).

En respuesta, el grupo DePRO dirigió sus esfuerzos a través de la Tesis Doctoral de Andrés del Castillo Martín hacia la mejora de la configuración del cátodo mediante la utilización de materiales basados en Sn. El objetivo era aumentar la superficie catalítica y mejorar la transferencia de materia en el electrodo. Para lograrlo, se exploró una configuración de electrodo que involucraba la deposición directa de catalizadores de estaño con diferentes tamaños medios de partícula: 150 μm (Del Castillo et al., 2014) y 150 nm (Del Castillo et al., 2015), sobre un soporte carbonoso.

En concordancia con las investigaciones previas, se abordó el estudio del proceso de ERCO_2 a HCOO^- utilizando catalizadores de Sn (15 nm) en forma de GDEs. La configuración de la celda correspondiente se muestra en la Figura 1.6. La característica distintiva de estos electrodos, en comparación con los desarrollados previamente, fue la incorporación de una capa microporosa, que facilita la difusión del CO_2 a través del propio electrodo, permitiendo operar a mayores

densidades de corriente con eficiencias más elevadas en comparación con las configuraciones anteriores (Del Castillo et al., 2017).

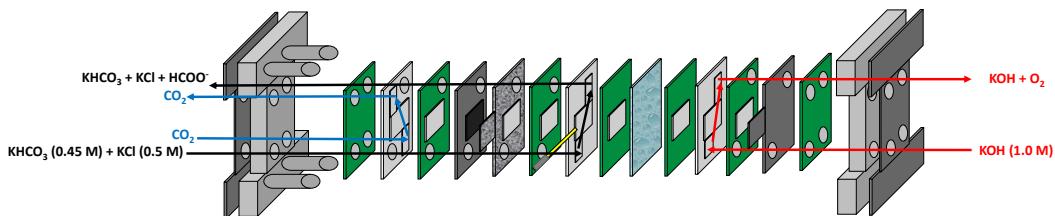


Figura 1.6. Configuración de reactor electroquímico utilizando electrodos de difusión de gases como cátodo con alimentación líquida en el compartimento catódico, empleada por Andrés del Castillo (con nanopartículas de Sn soportadas sobre carbono, tamaño de partícula promedio de 15 nm) (Del Castillo et al., 2017) y Guillermo Díaz Sainz (Díaz-Sainz et al., 2019) (con nanopartículas de Bi soportadas sobre carbono, tamaño de partícula promedio de 9.3 nm).

Posteriormente, la Tesis Doctoral de Guillermo Díaz Sainz se centró en el desarrollo de nuevas configuraciones de cátodo y reactor empleando corrientes humidificadas de CO₂ con el objetivo de obtener formiato con altas eficiencias y de forma continua. También se enfocaron los esfuerzos iniciales en el testeo de catalizadores basados en Bi para llevar a cabo la ERCO₂ a HCOO⁻ de manera continua mediante el empleo de un GDE y una alimentación líquida en el compartimento catódico, tal y como puede verse en la Figura 1.6. En la configuración de celda de la Figura 1.7 empleó la membrana (que actúa como separador de compartimentos) como substrato del catalizador catódico, alimentando el CO₂ de forma humidificada. Con esta configuración se lograba incrementar la concentración de HCOO⁻ (hasta 43,20 g·L⁻¹) respecto a las aproximaciones previas con alimentación líquida en el compartimento catódico.

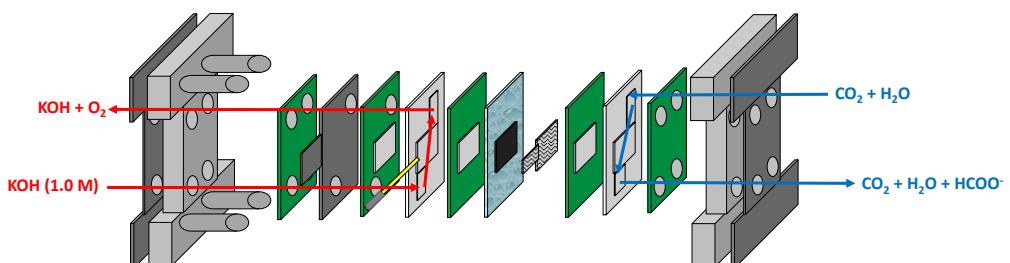


Figura 1.7. Configuración de reactor electroquímico que la membrana de intercambio catiónico como soporte del catalizador con alimentación gaseosa en el compartimento catódico, empleada por Guillermo Díaz Sainz (con nanopartículas de Sn soportadas sobre carbono, tamaño de partícula promedio de 15 nm (Díaz-Sainz et al., 2020a) y con nanopartículas de Bi soportadas sobre carbono, tamaño de partícula promedio de 9,3 nm (Díaz-Sainz et al., 2020b)).

Finalmente, se implementó una configuración de reactor donde se ensambló el GDE de Bi (Bi-GDE) con la membrana, también denominada medio ensamblaje membrana-electrodo (half-MEA, por sus siglas en inglés), y tal como puede verse en la Figura 1.8. Con la alimentación de CO₂ humidificado y el empleo de una membrana de intercambio catiónico se incrementaron aún más

Planteamiento

las concentraciones de HCOO^- (hasta $337 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Díaz-Sainz et al., 2021). Cambiando la membrana por otra de intercambio aniónica, se reducían las concentraciones de HCOO^- , pero se lograba incrementar la operación a densidades de corriente de hasta 600 mA cm^{-2} (Díaz-Sainz et al., 2022). En un estudio reciente realizado por Díaz-Sainz et al. (Díaz-Sainz et al. 2023) y donde Kevin Fernández Caso participó en el estudio experimental, se examinó la ERCO_2 continua en fase líquida en la superficie del Bi-GDE (ver Figura 1.6), usando electrodos particulados basados en Ni para llevar a cabo la OER.

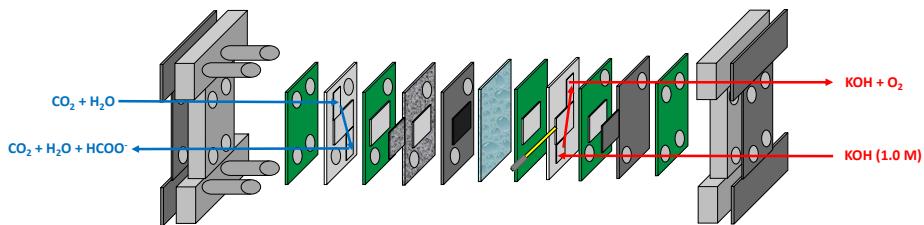


Figura 1.8. Configuración de reactor electroquímico empleando un ensamblaje de cátodo y membrana (denominado semi ensamblaje membrana-electrodo (half-MEA)) con alimentación gaseosa en el compartimento catódico, empleada en la Tesis Doctoral de Guillermo Díaz Sainz (con nanopartículas de Bi soportadas sobre carbono, tamaño de partícula promedio de 9,3 nm y membranas de intercambio catiónico (Díaz-Sainz et al., 2021) o membranas de intercambio aniónico (Díaz-Sainz et al., 2022)).

La Tabla 1.4 resume los principales resultados obtenidos en los diferentes estudios llevados a cabo en el grupo de investigación DePRO antes del comienzo de la presente Tesis Doctoral, empleando catalizadores de distinta naturaleza, en distinta configuración de cátodo, con diferentes alimentaciones en el compartimento catódico, configuración de reactor electroquímico y tipo de membrana de intercambio iónico mientras en todos ellos se llevaba a cabo la OER en el compartimento anódico.

Tabla 1.4. Principales resultados obtenidos en el grupo de investigación DePRO en el campo de la ERCO_2 a HCOO^- en función de la naturaleza del catalizador y de la configuración del electrodo antes del comienzo de esta Tesis Doctoral. Todos estos resultados han llevado a cabo la OER como contra-reacción.

Ánodo empleado para la OER	Catalizador del cátodo	Configuración de cátodo	Concentración de HCOO^- [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Densidad de corriente [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Eficiencia Faradaica hacia HCOO^- [%]	Consumo energético [$\text{kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$]	Referencias
DSA/ O_2	Pb	Placa Plana	0,13	12	40	(-)	(Alvarez-Guerra et al., 2012)
	Sn	Placa Plana	0,15	22	70	615	(Alvarez-Guerra et al., 2014)
	Sn (150 μm)	Particulado	1,35	40	70	(-)	(Del Castillo et al., 2014)
	Sn (150 nm)	Particulado	1,96	150	53	532	(Del Castillo et al., 2015b)
	Sn (15 nm)	GDE	16,90	200	42	545	(Del Castillo et al., 2017)
	Sn (15 nm)	CCME	19,20	45	49	244	(Díaz-Sainz et al., 2020a)
	Bi (9,3 nm)	GDE	18,00	200	45	535	(Díaz-Sainz et al., 2019)
	Bi (9,3 nm)	CCME	43,20	200	43	434	(Díaz-Sainz et al., 2020b)
	Bi (9,3 nm)	Half-MEA	337,00	45	89	189	(Díaz-Sainz et al., 2021)
	Sn (2 nm)	GDE	27,00	300	45	752	(Merino-García et al., 2021)
	Bi (9,3 nm)	Half-MEA	10,80	600	74	342	(Díaz-Sainz et al., 2022)
Particulado de NiO	Bi (9,3 nm)	GDE	13,73	150	45	595	(Díaz-Sainz et al., 2023)

1.6. Hipótesis, objetivos y estructura de la tesis

Teniendo en cuenta los antecedentes del grupo, la Tabla 1.4 permite comprobar que la mayor parte de los esfuerzos previos del grupo de DePRO han ido enfocados a la mejora del cátodo para producir HCOO^- de modo continuo, mientras la OER tenía lugar con un DSA/ O_2 o un ánodo particulado basado en Ni. De forma innovadora, esta Tesis Doctoral plantea como hipótesis que es posible acoplar la ERCO_2 hacia HCOO^- con la oxidación de glicerol a productos de alto valor añadido, operando en modo continuo, alcanzándose combinaciones de figuras de mérito relevantes en términos de velocidades de producción, Eficiencias Faradaicas, concentraciones de HCOO^- y consumos energéticos del proceso.

Esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en el contexto de los proyectos de investigación PID2019-108136RB-C31 (AEI/10.13039/501100011033) titulados "Optimización de captura de CO_2 con membranas y procesos de utilización para acoplar la electrovalorización de CO_2 a oxidaciones relevantes bajo criterios de sostenibilidad" y "Plan complementario en el área de energía e hidrógeno renovable", subvencionados por el Ministerio de Ciencia e Innovación, la Comunidad Autónoma de Cantabria y la Unión Europea Next GenerationEU/PRTR, liderados por la Prof. Aurora Garea, el Dr. Manuel Alvarez-Guerra y el Prof. Dr. Alfredo Ortiz-Sainz todos pertenecientes al Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria.

El objetivo central de esta Tesis Doctoral es avanzar en el desarrollo de procesos continuos para la ERCO_2 en HCOO^- acoplados con una reacción de oxidación de interés como es la GOR, en lugar de la OER típicamente usada. Además, se busca obtener eficientemente formiato en el cátodo, mientras se lleva a cabo la reacción de oxidación del glicerol de un solo paso en el ánodo para la obtención de diferentes productos bajo diferentes condiciones de operación, favoreciendo en la medida de lo posible la formación de productos de alto valor añadido de 3 carbonos (como por ejemplo la DHA). Para lograr este propósito general, se establecen una serie de Objetivos Específicos (OE):

OE1: Analizar de forma exhaustiva el estado del arte sobre la ERCO_2 continua hacia HCOO^- o HCOOH , clasificando todos los principales elementos que conforman las celdas de flujo, además de reportar y calcular las figuras de mérito empleadas para evaluar el rendimiento de este tipo de procesos. El objetivo es realizar un análisis comparativo cuantitativo de las aproximaciones previas para la conversión electroquímica en continuo de CO_2 a HCOO^- o HCOOH , así como establecer los principales hitos y objetivos para su implementación a mayor escala.

OE2: Estudiar la viabilidad de acoplar la GOR usando catalizadores anódicos comerciales basados en nanopartículas de Pt soportados sobre carbono en forma de electrodos particulados, con la ERCO_2 continua a HCOO^- en fase líquida en el Bi-GDE del reactor de tipo filtro prensa. El empleo de este tipo de ánodos junto al análisis de la influencia de ciertas variables de operación del

ánodo (como el caudal de anolito o la densidad de corriente) permitirán estudiar la distribución de los diferentes productos de la GOR en el ánodo, así como ver el efecto sobre la producción de HCOO^- a partir de CO_2 en el cátodo. Para cumplir este objetivo, será necesario previamente poner a punto diferentes métodos analíticos necesarios para cuantificar la concentración de glicerol y sus productos de oxidación, con el fin de evaluar el rendimiento de la reacción en el ánodo.

OE3: Testear la viabilidad de usar suspensiones saturadas de Bi_2O_3 en la disolución del anolito con el objetivo de catalizar la GOR con ánodos particulados de Pt modificados con átomos de bismuto. Este estudio permitirá estudiar el efecto de la adición de Bi sobre la distribución de productos oxidados del glicerol (y compararlo con los ánodos particulados de Pt del OE2), así como ver la influencia en el rendimiento del Bi-GDE en la formación de HCOO^- .

OE4: Estudiar el empleo de espumas basadas en materiales de Ni-Co (metales que no son nobles) como ánodos para catalizar la GOR, ensamblando dicho electrodo con la membrana de intercambio catiónico con el objetivo de reducir la resistencia óhmica. Todo ello mientras se lleva a cabo la reducción electroquímica continua de CO_2 hacia HCOO^- en la superficie del Bi-GDE en fase líquida. Estos resultados se compararán con los obtenidos con los ánodos particulados de Pt (OE2).

OE5: Poner a punto una configuración MEA para trabajar en fase gas en el Bi-GDE mientras se lleva a cabo la GOR de un solo paso sobre las espumas de Ni-Co. Todo ello con el objetivo de incrementar las concentraciones de HCOO^- en el cátodo a niveles relevantes, llevándose de forma simultánea la formación de productos de alto valor añadido (C3) a partir del glicerol en el ánodo de espuma de Ni-Co.

OE6: Preparar electrocatalizadores anódicos para oxidar glicerol mediante técnicas de electro hilado y deposición atómica en el marco de la estancia de investigación en el Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier. Siguiendo esta metodología el objetivo es preparar microfibra de Ni (con bajo contenido de Ni < 5 % en peso) que puedan emplearse para catalizar la GOR a diferentes productos de valor agregado mientras se lleva a cabo la reducción de CO_2 a HCOO^- en fase gas en el Bi-GDE del reactor MEA desarrollado para este fin. El rendimiento de las microfibra de Ni se comparará con los resultados obtenidos con las espumas basadas en materiales de Ni-Co (OE5) bajo las mismas condiciones de operación.

OE7: Testear espumas basadas en materiales de oro y oro-indio para catalizar la oxidación de glicerol mientras se lleva a cabo la conversión electroquímica del CO_2 hacia HCOO^- en el Bi-GDE en fase líquida. Los resultados obtenidos se compararán como una primera aproximación con los ánodos particulados de Pt (OE2), los electrodos particulados de Pt modificados con Bi (OE3) y las espumas de Ni-Co (OE4).

1.7. Referencias del capítulo 1

Alvarez-Guerra, M., Del Castillo, A., Irabien, A. (2014). Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(4), 692–701. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.002>

Alvarez-Guerra, M., Quintanilla, S., Irabien, A. (2012). Conversion of carbon dioxide into formate using a continuous electrochemical reduction process in a lead cathode. *Chemical Engineering Journal*, 207–208, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.099>

An, X., Li, S., Hao, X., Xie, Z., Du, X., Wang, Z., Hao, X., Abudula, A., Guan, G. (2021). Common strategies for improving the performances of tin and bismuth-based catalysts in the electrocatalytic reduction of CO₂ to formic acid/formate. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143, 110952. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.110952>

Ávila-Bolívar, B., García-Cruz, L., Montiel, V., & Solla-Gullón, J. (2019). Electrochemical reduction of CO₂ to formate on easily prepared carbon-supported Bi nanoparticles. *Molecules*, 24(11), 2032. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES24112032>

Ávila-Bolívar, B., Montiel, V., Solla-Gullon, J. (2022). Electrochemical reduction of CO₂ to formate on nanoparticulated Bi-Sn-Sb electrodes. *ChemElectroChem*, 9(9), e202200272. <https://doi.org/10.1002/celc.202200272>

Azenha, C., Mateos-Pedrero, C., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A., Mendes, A. (2022). Binary copper-bismuth catalyst for electrochemical reduction of CO₂: study on surface properties and catalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 445, 136575. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136575>

Bagheri, S., Julkapli, N. M., Yehye, W. A. (2015). Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.031>

Barecka, M. H., DS Dameni, P., Zakir Muhamad, M., Ager, J. W., Lapkin, A. A. (2023). Energy-Efficient Ethanol Concentration Method for Scalable CO₂ Electrolysis. *ACS Energy Letters*, 8(7), 3214–3220. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c00973>

Bevilacqua, M., Filippi, J., Lavacchi, A., Marchionni, A., Miller, H. A., Oberhauser, W., Vesselli, E., Vizza, F. (2014). Energy Savings in the Conversion of CO₂ to Fuels using an Electrolytic Device. *Energy Technology*, 2(6), 522–525. <https://doi.org/10.1002/ente.201402014>

Brien, C. P. O., Miao, R. K., Zeraati, A. S., Lee, G., Sargent, E. H., Sinton, D. (2024). CO₂ Electrolyzers. Chemical Reviews, 124(7), 3648–3693.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00206>

Bulushev, D. A., Ross, J. R. H. (2018). Towards Sustainable Production of Formic Acid. ChemSusChem, 11(5), 821–836. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702075>

Calcium Formate Prices, Price, Pricing, News | ChemAnalyst. Retrieved November 7, 2022, from <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/calcium-formate-1234>

Carrales-Alvarado, D. H., López-Olmos, C., Dongil, A. B., Kubacka, A., Guerrero-Ruiz, A., Rodríguez-Ramos, I. (2021). Effect of N-doping and carbon nanostructures on NiCu particles for hydrogen production from formic acid. Applied Catalysis B: Environmental, 298, 120604.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120604>

Chatterjee, S., Dutta, I., Lum, Y., Lai, Z., Huang, K. W. (2021). Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: Power to formic acid. Energy and Environmental Science, 14(3), 1194–1246. <https://doi.org/10.1039/d0ee03011b>

Chen, Y., Vise, A., Klein, W. E., Cetinbas, F. C., Myers, D. J., Smith, W. A., Deutsch, T. G., Neyerlin, K. C. (2020). A Robust, Scalable Platform for the Electrochemical Conversion of CO₂ to Formate: Identifying Pathways to Higher Energy Efficiencies. ACS Energy Letters, 5(6), 1825–1833.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00860>

Chen, Z., Zhang, D., Zhao, Y., Jia, D., Zhang, H., Liu, L., He, X. (2023). Indium oxide induced electron-deficient indium hollow nanotubes for stable electroreduction of CO₂ at industrial current densities. Chemical Engineering Journal, 464(2023), 142573.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142573>

Cheng, Q., Huang, M., Ye, Q., Deng, B., Dong, F. (2023). Indium-based electrocatalysts for CO₂ reduction to C1 products. Chinese Chemical Letters, 35(6), 109112.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.109112>

Chiou, Y.-J., Juchniewicz, K., Kupiec, K. R., Mikolajczuk-Zychora, A., Mierzwa, B., Lin, H.-M., Borodzinski, A. (2021). Pd Nanoparticle Size Effect of Anodic Catalysts on Direct Formic Acid Fuel Cell Initial Performance: Development of a Mathematical Model and Comparison with Experimental Results. ChemElectroChem, 8(17), 3348–3359.
<https://doi.org/10.1002/celc.202100719>

Planteamiento

Cofell, E. R., Park, Z., Nwabara, U. O., Harris, L. C., Bhargava, S. S., Gewirth, A. A., Kenis, P. J. A. (2022). Potential Cycling of Silver Cathodes in an Alkaline CO₂ Flow Electrolyzer for Accelerated Stress Testing and Carbonate Inhibition. *ACS Applied Energy Materials*, 5(10), 12013–12021.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01308>

Coria, G., Sirés, I., Brillas, E., Nava, J. L. (2016). Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes. *Chemical Engineering Journal*, 304, 817–825. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.07.012>

De Mot, B., Ramdin, M., Hereijgers, J., Vlugt, T. J. H., Breugelmans, T. (2020). Direct Water Injection in Catholyte-Free Zero-Gap Carbon Dioxide Electrolyzers. *ChemElectroChem*, 7(18), 3839–3843. <https://doi.org/10.1002/celc.202000961>

De Paula, J., Déborah Nascimento, Linares, J. J. (2015). Influence of the anolyte feed conditions on the performance of an alkaline glycerol electroreforming reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(7), 689–700. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0848-6>

Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A. (2014). Continuous electroreduction of CO₂ to formate using Sn gas diffusion electrodes. *Chemical Engineers AIChE J*, 60, 3557–3564. <https://doi.org/10.1002/aic.14544>

Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., Sáez, A., Montiel, V., Irabien, A. (2015). Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. *Applied Energy*, 157, 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.012>

Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., Sáez, A., Montiel, V., Irabien, A. (2017). Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate. *Journal of CO₂ Utilization*, 18, 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.021>

Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., García-Cruz, L., Montiel, V., Irabien, A. (2019). CO₂ electroreduction to formate: Continuous single-pass operation in a filter-press reactor at high current densities using Bi gas diffusion electrodes. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.035>

Díaz-Sainz, G. (2021). Utilización de CO₂ por vía electroquímica: desarrollo de un proceso en continuo para la obtención de formiato con alta eficiencia. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.

Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Ávila-Bolívar, B., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Irabien, A. (2021). Improving trade-offs in the figures of merit of gas-phase single-pass continuous CO₂ electrocatalytic reduction to formate. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126965. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126965>

Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A. (2022). Continuous electroreduction of CO₂ towards formate in gas-phase operation at high current densities with an anion exchange membrane. *Journal of CO₂ Utilization*, 56(2), 101822. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101822>

Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., García-Cruz, L., Montiel, V., Irabien, A. (2020a). Catalyst coated membrane electrodes for the gas phase CO₂ electroreduction to formate. *Catalysis Today*, 346, 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.073>

Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., García-Cruz, L., Montiel, V., Irabien, A. (2020b). Gas-liquid-solid reaction system for CO₂ electroreduction to formate without using supporting electrolyte. *AIChE Journal*, 66(9), e16299. <https://doi.org/10.1002/aic.16299>

Díaz-Sainz, G., Fernández-Caso, K., Lagarteira, T., Delgado, S., Alvarez-Guerra, M., Mendes, A., Irabien, A. (2023). Coupling continuous CO₂ electroreduction to formate with efficient Ni-based anodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109171. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.109171>

Ding, P., Zhang, J., Han, N., Zhou, Y., Jia, L., Li, Y. (2020). Simultaneous power generation and CO₂ valorization by aqueous Al-CO₂ batteries using nanostructured Bi₂S₃ as the cathode electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(25), 12385–12390. <https://doi.org/10.1039/d0ta03761c>

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., Sargent, E. H. (2018). CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, 360(6390), 783–787. <https://doi.org/10.1126/science.aas9100>

Du, D., Lan, R., Humphreys, J., Tao, S. (2017). Progress in inorganic cathode catalysts for electrochemical conversion of carbon dioxide into formate or formic acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47, 661–678. <https://doi.org/10.1007/s10800-017-1078-x>

Du, Y., Miyanishi, S., Kuroki, H., Anilkumar, G. M., Yamaguchi, T. (2024). Development of durable anion-exchange membranes using polyfluorene-based electrolytes and pore-filling method for

Planteamiento

direct formate fuel cells. Journal of Power Sources, 594(2024), 233962.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233962>

Dutta, I., Chatterjee, S., Cheng, H., Parsapur, R. K., Liu, Z., Li, Z., Ye, E., Kawanami, H., Low, J. S. C., Lai, Z., Loh, X. J., Huang, K. W. (2022). Formic Acid to Power towards Low-Carbon Economy. Advanced Energy Materials, 2103799, 1–17. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103799>

Dziejarski, B., Krzyńska, R., Andersson, K. (2023). Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. Fuel, 342(2023), 127776. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127776>

Fan, L., Xia, C., Zhu, P., Lu, Y., Wang, H. (2020). Electrochemical CO₂ reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor. Nature Communications, 11(1), 3633. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17403-1>

Fan, M., Prabhudev, S., Garbarino, S., Qiao, J., Botton, G. A., Harrington, D. A., Tavares, A. C., & Guay, D. (2020). Uncovering the nature of electroactive sites in nano architected dendritic Bi for highly efficient CO₂ electroreduction to formate. Applied Catalysis B: Environmental, 274, 119031. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119031>

Fang, W., Guo, W., Lu, R., Yan, Y., Liu, X., Wu, D., Li, F. M., Zhou, Y., He, C., Xia, C., Niu, H., Wang, S., Liu, Y., Mao, Y., Zhang, C., You, B., Pang, Y., Duan, L., Yang, X., Song, F., Zhai, T., Wang, G., Guo, X., Tan, B., Yao, T., Wang, Z., Xia, B. Y. (2024). Durable CO₂ conversion in the proton-exchange membrane system. Nature, 626(7997), 86–91. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06917-5>

Fernández-Caso, K., Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A. (2023). Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate. ACS Energy Letters, 8, 1992–2024. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c00489>

Fernández-Caso, K., Molera, M., Andreu, T., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Díaz-Sainz, G., Álvarez-Guerra, M., Irabien, A. (2024). Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. Chemical Engineering Journal, 480(2024), 147908. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147908>

Formic Acid Market Size, Growth | Industry Reports To 2035. Retrieved Febrary 28, 2024, from <https://www.chemanalyst.com/industry-report/formic-acid-market-688>

Formic Acid Prices, Price, Pricing, News | ChemAnalyst. Retrieved March 14, 2024, from <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/formic-acid-1242>

Garcia, A. C., Birdja, Y. Y., Tremiliosi-Filho, G., Koper, M. T. M. (2017). Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals. *Journal of Catalysis*, 346, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.013>

García de Arquer, F. P., Dinh, C. T., Ozden, A., Wicks, J., McCallum, C., Kirmani, A. R., Nam, D. H., Gabardo, C., Seifitokaldani, A., Wang, X., Li, Y. C., Li, F., Edwards, J., Richter, L. J., Thorpe, S. J., Sinton, D., Sargent, E. H. (2020). CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻². *Science*, 367(6478), 661–666. <https://doi.org/10.1126/science.aay4217>

Ge, L., Rabiee, H., Li, M., Subramanian, S., Zheng, Y., Lee, J. H., Burdyny, T., Wang, H. (2022). Electrochemical CO₂ reduction in membrane-electrode assemblies. *Chem*, 8(3), 663–692. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.12.002>

Ghosh, S., Garapati, M. S., Ghosh, A., Sundara, R. (2019). Nonprecious Catalyst for Three-Phase Contact in a Proton Exchange Membrane CO₂ Conversion Full Cell for Efficient Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(43), 40432–40442. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11213>

Ghosh, S., Ramaprabhu, S. (2020). Boron and nitrogen co-doped carbon nanosheets encapsulating nano iron as an efficient catalyst for electrochemical CO₂ reduction utilizing a proton exchange membrane CO₂ conversion cell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 559, 169–177. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.10.030>

Girardin, C. A. J., Jenkins, S., Seddon, N., Allen, M., Lewis, S. L., Wheeler, C. E., Griscom, B. W., Malhi, Y. (2021). Nature-based solutions can help cool the planet - if we act now. *Nature*, 593(7858), 191–194. <https://doi.org/10.1038/d41586-021-01241-2>

GOE. (2015). Calcium Formate Product Data - Technical data sheet, 2–5.

Gong, M., Dai, H. (2015). A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Research*, 8(1), 23–39. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0591-z>

Gong, Q., Ding, P., Xu, M., Zhu, X., Wang, M., Deng, J., Ma, Q., Han, N., Zhu, Y., Lu, J., Feng, Z., Li, Y., Zhou, W., Li, Y. (2019). Structural defects on converted bismuth oxide nanotubes enable highly active electrocatalysis of carbon dioxide reduction. *Nature Communications*, 10(1), 2807. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10819-4>

Gonglach, S., Paul, S., Haas, M., Pillwein, F., Sreejith, S. S., Barman, S., De, R., Müllegger, S., Gerschel, P., Apfel, U.-P., Coskun, H., Aljabour, A., Stadler, P., Schöfberger, W., Roy, S. (2019).

Planteamiento

Molecular cobalt corrole complex for the heterogeneous electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *Nature Communications*, 10(1), 3864. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11868-5>

Grigioni, I., Sagar, L. K., Li, Y. C., Lee, G., Yan, Y., Bertens, K., Miao, R. K., Wang, X., Abed, J., Won, D. H., Garcíá De Arquer, F. P., Ip, A. H., Sinton, D., Sargent, E. H. (2021). CO₂ Electroreduction to Formate at a Partial Current Density of 930 mA cm⁻² with InP Colloidal Quantum Dot Derived Catalysts. *ACS Energy Letters*, 6(1), 79–84. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02165>

Guo, X., Xu, S.-M., Zhou, H., Ren, Y., Ge, R., Xu, M., Zheng, L., Kong, X., Shao, M., Li, Z., Duan, H. (2022). Engineering Hydrogen Generation Sites to Promote Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *ACS Catalysis*, 12(17), 10551–10559. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02548>

Habe, H., Fukuoka, T., Kitamoto, D., Sakaki, K. (2009). Biotechnological production of D-glyceric acid and its application. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84(3), 445–452. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2124-3>

Hernandez-Aldave, S., Andreoli, E. (2020). Fundamentals of Gas Diffusion Electrodes and Electrolysers for Carbon Dioxide Utilisation: Challenges and Opportunities, *Catalyst*, 10(3), 713. <https://doi.org/10.3390/catal10060713>

Hietala, J., Vuori, A., Johnsson, P., Pollari, I., Reutemann, W., Kieczka, H. (2016). Formic Acid. (B. Elvers, Ed.), *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_013.pub3

Hong, W. Y. (2022). A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future. *Carbon Capture Science and Technology*, 3(2022), 100044. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100044>

Houache, M. S. E., Hughes, K., Safari, R., Botton, G. A., Baranova, E. A. (2020). Modification of Nickel Surfaces by Bismuth: Effect on Electrochemical Activity and Selectivity toward Glycerol. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 15095–15107. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22378>

Houache, M. S. E., Safari, R., Nwabara, U. O., Rafaïdeen, T., Botton, G. A., Kenis, P. J. A., Ve Baranton, S., Coutanceau, C., Baranova, E. A. (2020). Selective Electrooxidation of Glycerol to Formic Acid over Carbon Supported Ni_{1-x} M_x (M = Bi, Pd, and Au) Nanocatalysts and Coelectrolysis of CO₂. *ACS Applied Energy Materials*, 3(9), 8725–8738. <https://doi.org/10.1021/acsam.0c01282>

Hu, W., Knight, D., Lowry, B., & Varma, A. (2010). Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt-Bi/C catalyst: Optimization of catalyst and reaction conditions.

Industrial and Engineering Chemistry Research, 49(21), 10876–10882.
<https://doi.org/10.1021/ie1005096>

Innocent, B., Liaigre, D., Pasquier, D., Ropital, F., Léger, J. M., Kokoh, K. B. (2009). Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(2), 227–232. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9658-4>

Irabien, A., Manuel Alvarez-Guerra, Albo, J., Dominguez-Ramos, A. (2018). Electrochemical conversion of CO₂ to value-added products. In C. A. Martínez-Huitl, M. A. Rodrigo, & O. Scialdone (Eds.), *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (pp. 29–59). Elsevier.

Irtem, E., Andreu, T., Parra, A., Hernández-Alonso, M. D., García-Rodríguez, S., Riesco-García, J. M., Penelas-Pérez, G., & Morante, J. R. (2016). Low-energy formate production from CO₂ electroreduction using electrodeposited tin on GDE. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(35), 13582–13588. <https://doi.org/10.1039/c6ta04432h>

Jałowiecka, M., Bojarska, Z., Małolepszy, A., Makowski, Ł. (2022). Mass transport enhancement in direct formic acid fuel cell with a novel channel design. *Chemical Engineering Journal*, 451(2023), 138474. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138474>

Jiang, X., Lin, L., Youwen, R., Li, R., Jiang, Q., Yang, Y., Gao, D. (2022). Boosting CO₂ electroreduction to formate via bismuth oxide. *Nano Research*, 16(10), 12050–12057. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5073-0>

Kamkeng, A. D. N., Wang, M., Hu, J., Du, W., Qian, F. (2021). Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*, 409(2021), 128138. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128138>

Karapinar, D., Huan, N. T., Ranjbar Sahraie, N., Li, J., Wakerley, D., Touati, N., Zanna, S., Taverna, D., Galvão Tizei, L. H., Zitolo, A., Jaouen, F., Mougel, V., Fontecave, M. (2019). Electroreduction of CO₂ on Single-Site Copper-Nitrogen-Doped Carbon Material: Selective Formation of Ethanol and Reversible Restructuration of the Metal Sites. *Angewandte Chemie - International Edition*, 58(42), 15098–15103. <https://doi.org/10.1002/anie.201907994>

Katryniok, B., Kimura, H., Skrzyńska, E., Girardon, J. S., Fongarland, P., Capron, M., Ducoulombier, R., Mimura, N., Paul, S., Dumeignil, F. (2011). Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals. *Green Chemistry*, 13(8), 1960–1979. <https://doi.org/10.1039/c1gc15320j>

Planteamiento

Khan, M. A., Nabil, S. K., Al-Attas, T., Yasri, N. G., Roy, S., Rahman, M. M., Larter, S., Ajayan, P. M., Hu, J., Kibria, M. G. (2022). Zero-crossover electrochemical CO₂ reduction to ethylene with co-production of valuable chemicals. *Chem Catalysis*, 2(8), 2077–2095.
<https://doi.org/10.1016/J.CHECAT.2022.06.018>

Kong, Y., Wang, L., Jiang, H., Li, F., Zhao, T., Zhuo, M., Chen, Q., Mao, M., Xu, Y. (2019). Design of counter oxidation vs. CO₂ electroreduction for efficient formate production on a tin cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 847, 113264.
<https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.113264>

Lee, W., Kim, Y. E., Youn, M. H., Jeong, S. K., Park, K. T. (2018). Catholyte-Free Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *Angewandte Chemie - International Edition*, 130(23), 6999–7003.
<https://doi.org/10.1002/ange.201803501>

Lei, T., Zhang, X., Jung, J., Cai, Y., Hou, X., Zhang, Q., Qiao, J. (2018). Continuous electroreduction of carbon dioxide to formate on Tin nanoelectrode using alkaline membrane cell configuration in aqueous medium. *Catalysis Today*, 318, 32–38.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2017.10.003>

Li, D., Yang, J., Lian, J., Yan, J., Frank Liu, S. (2022). Recent advances in paired electrolysis coupling CO₂ reduction with alternative oxidation reactions. *Journal of Energy Chemistry*, 77(2023), 406-419. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.10.031>

Li, J., Jiang, K., Bai, S., Guan, C., Wei, H., Chu, H. (2022). High productivity of tartronate from electrocatalytic oxidation of high concentration glycerol through facilitating the intermediate conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 317, 121784.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121784>

Li, L., Ozden, A., Guo, S., Pelayo García de Arquer, F., Wang, C., Zhang, M., Zhang, J., Jiang, H., Wang, W., Dong, H., Sinton, D., Sargent, E. H., Zhong, M. (2021). Stable, active CO₂ reduction to formate via redox-modulated stabilization of active sites. *Nature Communications*, 12(1), 5223.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-25573-9>

Li, M., Wang, T., Zhao, W., Wang, S., Zou, Y. (2022). A Pair-Electrosynthesis for Formate at Ultra-Low Voltage Via Coupling of CO₂ Reduction and Formaldehyde Oxidation. *Nano-Micro Letters*, 14(1), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00953-y>

Li, P., Yang, F., Li, J., Zhu, Q., Xu, J. W., Loh, X. J., Huang, K. W., Hu, W., Lu, J. (2023). Nanoscale Engineering of P-Block Metal-Based Catalysts Toward Industrial-Scale Electrochemical Reduction of CO₂. *Advanced Energy Materials*, 13(34), 1–31. <https://doi.org/10.1002/aenm.202301597>

Liang, X. Du, Tian, N., Hu, S. N., Zhou, Z. Y., Sun, S. G. (2023). Recent advances of bismuth-based electrocatalysts for CO₂ reduction: Strategies, mechanism and applications. *Materials Reports: Energy*, 3(2), 100191. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2023.100191>

Lin, R., Guo, J., Li, X., Patel, P., Seifitokaldani, A. (2020). Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion. *Catalyst*, 10(5), 473. <https://doi.org/10.3390/catal10050473>

Liu, C., Hirohara, M., Maekawa, T., Chang, R., Hayashi, T., Chiang, C. Y. (2020). Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst – CuO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118543. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118543>

Liu, D., Liu, J.-C., Cai, W., Ma, J., Yang, H. Bin, Xiao, H., Li, J., Xiong, Y., Huang, Y., Liu, B. (2019). Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone. *Nature Communications*, 10(1), 1779. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09788-5>

Liu, Z., Lv, X., Zhang, J., Guan, A., Yang, C., Yan, S., Chen, Y., Liu, K., Zheng, G. (2022). Hydroxy-Group-Enriched In2O3 Facilitates CO₂ Electroreduction to Formate at Large Current Densities. *Advanced Materials Interfaces*, 2101956, 3–9. <https://doi.org/10.1002/admi.202101956>

Lou, W., Peng, L., He, R., Liu, Y., Qiao, J. (2022). CuBi electrocatalysts modulated to grow on derived copper foam for efficient CO₂-to-formate conversion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 606, 994–1003. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2021.08.080>

Lou, Y., Fu, D., Fabre, B., Fourcade, F., Amrane, A., Pasturel, M., Bourzami, R., Merdignac-Conanec, O., Labasque, T., Geneste, F. (2021). Bismuth coated graphite felt modified by silver particles for selective electroreduction of CO₂ into formate in a flow cell. *Electrochimica Acta*, 371, 137821. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137821>

Lu, Xu, Leung, D. Y. C., Wang, H., Maroto-Valer, M. M., Xuan, J. (2016). A pH-differential dual-electrolyte microfluidic electrochemical cells for CO₂ utilization. *Renewable Energy*, 95, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.021>

Lu, Xu, Leung, D. Y. C., Wang, H., Xuan, J. (2017). A high performance dual electrolyte microfluidic reactor for the utilization of CO₂. *Applied Energy*, 194, 549–559. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.091>

Lu, X., Zhao, C. (2015). Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities. *Nature Communications*, 6, 6616. <https://doi.org/10.1038/ncomms7616>

Planteamiento

Lv, Z., Chen, S., Huang, X., Qin, C. (2023). Recent progress and perspective on integrated CO₂ capture and utilization. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 40, 100771. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100771>

Ma, D., Jin, T., Xie, K., Huang, H. (2021). An overview of flow cell architecture design and optimization for electrochemical CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(37), 20897–20918. <https://doi.org/10.1039/d1ta06101a>

Mcglade, C., Ekins, P. (2015). The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 °C. *Nature*, 517, 187–190. <https://doi.org/10.1038/nature14016>

Merino-Garcia, I., Tinat, L., Albo, J., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A., Durupthy, O., Vivier, V., Sánchez-Sánchez, C. M. (2021). Continuous electroconversion of CO₂ into formate using 2 nm tin oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120447. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120447>

Mertens, J., Breyer, C., Arning, K., Bardow, A., Belmans, R., Dibenedetto, A., Erkman, S., Gripekoven, J., Léonard, G., Nizou, S., Pant, D., Reis-Machado, A. S., Styring, P., Vente, J., Webber, M., Sapart, C. J. (2023). Carbon capture and utilization: More than hiding CO₂ for some time. *Joule*, 7(3), 442–449. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.01.005>

Na, J., Seo, B., Kim, J., Woo Lee, C., Lee, H., Jeong Hwang, Y., Koun Min, B., Ki Lee, D., Oh, H.-S., Lee, U. (2019). General technoeconomic analysis for electrochemical coproduction coupling carbon dioxide reduction with organic oxidation. *Nature Communications*, 10(1), 5193. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12744-y>

Natsui, K., Iwakawa, H., Ikemiya, N., Nakata, K., Einaga, Y. (2018). Stable and Highly Efficient Electrochemical Production of Formic Acid from Carbon Dioxide Using Diamond Electrodes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(10), 2639–2643. <https://doi.org/10.1002/ange.201712271>

Nicholls, T. P., Schotten, C., Willans, C. E. (2020). Electrochemistry in continuous systems. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 26, 100355. <https://doi.org/10.1016/J.COGSC.2020.100355>

Park, M., & Shin, W. (2021). Long-term stable and selective conversion of carbon dioxide to formate using dental amalgam electrode. *Journal of CO₂ Utilization*, 45, 101435. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101435>

Pei, Y., Pi, Z., Zhong, H., Cheng, J., Jin, F. (2022). Glycerol oxidation-assisted electrochemical CO₂ reduction for the dual production of formate. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(3), 1309–1319. <https://doi.org/10.1039/d1ta07119j>

Pelayo García de Arquer, F., Bushuyev, O. S., De Luna, P., Dinh, C.-T., Seifitokaldani, A., Saidaminov, M. I., Tan, C.-S., Na Quan, L., Proppe, A., Golam Kibria, M., Kelley, S. O., Sinton, D., Sargent, E. H. (2018). 2D Metal Oxyhalide-Derived Catalysts for Efficient CO₂ Electroreduction. *Adv. Mater.*, 30(38), 1802858. <https://doi.org/10.1002/adma.201802858>

Peng, L., Chen, C., He, R., Xu, N., Qiao, J., Lin, Z., Zhu, Y., Huang, H. (2022). Tin-doped bismuth dendrites for highly efficient electrocatalytic reduction of CO₂ by using bipolar membrane in ultrathin liquid reactor. *EcoMat*, 4(6), 1–11. <https://doi.org/10.1002/eom2.12260>

Proietto, F., Schiavo, B., Galia, A., & Scialdone, O. (2018). Electrochemical conversion of CO₂ to HCOOH at tin cathode in a pressurized undivided filter-press cell. *Electrochimica Acta*, 277, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.159>

Ran, J., Wu, L., He, Y., Yang, Z., Wang, Y., Jiang, C., Ge, L., Bakangura, E., Xu, T. (2017). Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science*, 522, 267–291. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2016.09.033>

Ren, T., Miao, Z., Ren, L., Xie, H., Li, Q., Xia, C. (2023). Nanostructure Engineering of Sn-Based Catalysts for Efficient Electrochemical CO₂ Reduction. *Small*, 19(2), 1–20. <https://doi.org/10.1002/smll.202205168>

Rice, C., Ha, S., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A., Barnard, T. (2002). Direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 111(1), 83–89. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00271-9)

Rumayor, M., Dominguez-Ramos, A., Irabien, A. (2019). Environmental and economic assessment of the formic acid electrochemical manufacture using carbon dioxide: Influence of the electrode lifetime. *Sustainable Production and Consumption*, 18, 72–82. <https://doi.org/10.1016/J.SPC.2018.12.002>

Rumayor, Marta, Domínguez-Ramos, A., Irabien, Á. (2021). Feasibility analysis of a CO₂ recycling plant for the decarbonization of formate and dihydroxyacetone production. *Green Chemistry*, 23, 4840–4851. <https://doi.org/10.1039/D1GC01042E>

Sabatino, S., Galia, A., Saracco, G., Scialdone, O. (2017). Development of an Electrochemical Process for the Simultaneous Treatment of Wastewater and the Conversion of Carbon Dioxide to

Planteamiento

Higher Value Products. ChemElectroChem, 4(1), 150–159.
<https://doi.org/10.1002/CELC.201600475>

Scialdone, O., Randazzo, S., Galia, A., Silvestri, G. (2009). Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. Water Research, 43(8), 2260–2272. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.02.014>

Seifitokaldani, A., Gabardo, C. M., Burdyny, T., Dinh, C.-T., Edwards, J. P., Kibria, M. G., Bushuyev, O. S., Kelley, S. O., Sinton, D., Sargent, E. H. (2018). Hydronium-Induced Switching between CO₂ Electroreduction Pathways. J. Am. Chem. Soc, 140, 58. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b13542>

Shaikh, N. S., Shaikh, J. S., Márquez, V., Pathan, S. C., Mali, S. S., Patil, J. V., Hong, C. K., Kanjanaboops, P., Fontaine, O., Tiwari, A., Praserthdam, S., Praserthdam, P. (2023). New perspectives, rational designs, and engineering of Tin (Sn)-based materials for electrochemical CO₂ reduction. Materials Today Sustainability, 22(2023), 100384. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100384>

Sodium Formate | Solvents | Hydrite.com. Retrieved Febrary 23, 2024, from <https://www.hydrite.com/Product/industrial/Sodium-Formate.htm>

Sodium formate Price and Market Analysis - ECHEMI. Retrieved March 7, 2024, from <https://www.echami.com/productsInformation/pd20150901132-sodium-formate.html>

Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Wong, C., Chan, A., Man, K., Yu, K., Bagot, P. A. J., Marquis, E. A., Smith, G. D. W., Chi, S., Tsang, E. (2011). Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. Nature Nanotechnology, 6(5), 302–307. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2011.42>

Thijs, B., Rongé, J., Martens, J. A. (2021). Selective electrochemical reduction of CO₂ to formic acid in a gas phase reactor with by-product recirculation. Sustainable Energy and Fuels, 5(6), 1867–1873. <https://doi.org/10.1039/d1se00218j>

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., Zhuang, L. (2014). Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. Energy and Environmental Science, 7(10), 3135–3191. <https://doi.org/10.1039/c4ee01303d>

Verma, S., Hamasaki, Y., Kim, C., Huang, W., Lu, S., Jhong, H.-R. M., Gewirth, A. A., Fujigaya, T., Nakashima, N., Kenis, P. J. A. (2017). Insights into the Low Overpotential Electroreduction of

CO₂ to CO on a Supported Gold Catalyst in an Alkaline Flow Electrolyzer. ACS Energy Letters, 3(1), 193–198. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01096>

Verma, S., Lu, S., & Kenis, P. J. A. (2019). Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoconomics due to low electricity consumption. *Nature Energy*, 4(6), 466–474. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0374-6>

Vij, V., Sultan, S., Harzandi, A. M., Meena, A., Tiwari, J. N., Lee, W.-G., Yoon, T., Kim, K. S. (2017). Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*, 7(10), 7196–7225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>

Vo, T. G., Ho, P. Y., Chiang, C. Y. (2022). Operando mechanistic studies of selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over amorphous cobalt oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 300, 120723. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120723>

Walgode, P. M., Coelho, L. C. D., Faria, R. P. V., Rodrigues, A. E. (2021). Dihydroxyacetone Production: From Glycerol Catalytic Oxidation with Commercial Catalysts to Chromatographic Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60, 10551–10565. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00275>

Wang, G., Chen, J., Li, K., Huang, J., Huang, Y., Liu, Y., Hu, X., Zhao, B., Yi, L., Jones, T. W., Wen, Z. (2022). Cost-effective and durable electrocatalysts for Co-electrolysis of CO₂ conversion and glycerol upgrading. *Nano Energy*, 92, 106751. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2021.106751>

Wang, J., Zou, J., Hu, X., Ning, S., Wang, X., Kang, X., Chen, S. (2019). Heterostructured intermetallic CuSn catalysts: High performance towards the electrochemical reduction of CO₂ to formate. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(48), 27514–27521. <https://doi.org/10.1039/c9ta11140a>

Wang, Q., Wang, X., Wu, C., Cheng, Y., Sun, Q., Dong, H., Yu, H. (2017). Electrodeposition of tin on Nafion-bonded carbon black as an active catalyst layer for efficient electroreduction of CO₂ to formic acid. *Scientific Reports*, 7(1), 13711. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14233-y>

Wang, Q., Wang, X., Wu, C., Cheng, Y., Sun, Q., Yu, H. (2018). Enhanced electroreduction of CO₂ and simultaneous degradation of organic pollutants using a Sn-based carbon nanotubes/carbon black hybrid gas diffusion cathode. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 425–433. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.05.027>

Planteamiento

Wang, W., Wang, X., Ma, Z., Wang, Y., Yang, Z., Zhu, J., Lv, L., Ning, H., Tsubaki, N., Wu, M. (2023). Carburized In_2O_3 Nanorods Endow CO_2 Electroreduction to Formate at 1 A cm^{-2} . *ACS Catalysis*, 13(1), 796–802. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05006>

Wang, X., Wang, W., Zhang, J., Wang, H., Yang, Z., Ning, H., Zhu, J., Zhang, Y., Guan, L., Teng, X., Zhao, Q., Wu, M. (2021). Carbon sustained $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ hollow nanofibers as Janus catalyst for high-efficiency CO_2 electroreduction. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131867>

Wang, Z., Qi, R., Liu, D., Zhao, X., Huang, L., Chen, S., Chen, Z., Li, M., You, B., Pang, Y., Xia, B. Y. (2020). Exfoliated Ultrathin ZnIn_2S_4 Nanosheets with Abundant Zinc Vacancies for Enhanced CO_2 Electroreduction to Formate. *ChemSusChem*, 14(3), 852–859. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002785>

Wang, Z., Zhou, Y., Liu, D., Qi, R., Xia, C., Li, M., You, B., Xia, B. Y. (2022). Carbon-Confining Indium Oxides for Efficient Carbon Dioxide Reduction in a Solid-State Electrolyte Flow Cell. *Angewandte Chemie - International Edition*, 61(21), e202200552. <https://doi.org/10.1002/anie.202200552>

Wang, Z., Zhou, Y., Xia, C., Guo, W., You, B., Xia, B. Y. (2021). Efficient Electroconversion of Carbon Dioxide to Formate by a Reconstructed Amino-Functionalized Indium-Organic Framework Electrocatalyst. *Angewandte Chemie - International Edition*, 60(35), 19107–19112. <https://doi.org/10.1002/anie.202107523>

Weekes, D. M., Salvatore, D. A., Reyes, A., Huang, A., Berlinguette, C. P., Blusson, S. (2018). Electrolytic CO_2 Reduction in a Flow Cell. *Accounts of Chemical Research*, 51(4), 910–918. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00010>

Werle, P., Morawietz, M., Lundmark, S., Sørensen, K., Karvinen, E., Lehtonen, J. (2008). Alcohols, Polyhydric. (B. Elvers, Ed.), *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/14356007.a01>

Wu, D., Hao, J., Song, Z., Fu, X. Z., Luo, J. L. (2021). All roads lead to Rome: An energy-saving integrated electrocatalytic CO_2 reduction system for concurrent value-added formate production. *Chemical Engineering Journal*, 412, 127893. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127893>

Wu, W., Tong, Y., Chen, P. (2024). Regulation Strategy of Nanostructured Engineering on Indium-Based Materials for Electrocatalytic Conversion of CO_2 . *Small*, 20(9), 1–27. <https://doi.org/10.1002/smll.202305562>

Wu, Z., Wu, H., Cai, W., Wen, Z., Jia, B., Wang, L., Jin, W., Ma, T. (2021). Engineering Bismuth–Tin Interface in Bimetallic Aerogel with a 3D Porous Structure for Highly Selective Electrocatalytic CO₂ Reduction to HCOOH. *Angewandte Chemie - International Edition*, 60(22), 12554–12559. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202102832>

Xia, C., Zhu, P., Jiang, Q., Pan, Y., Liang, W., Stavitsk, E., Alshareef, H. N., Wang, H. (2019). Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO₂ reduction using solid-electrolyte devices. *Nature Energy*, 4(9), 776–785. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0451-x>

Xing, Z., Hu, X., & Feng, X. (2021). Tuning the Microenvironment in Gas-Diffusion Electrodes Enables High-Rate CO₂ Electrolysis to Formate. *ACS Energy Letters*, 6, 1694–1702. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00612>

Xu, T. (2005). Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*, 263(1–2), 1–29. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2005.05.002>

Yang, F., Hanna, M. A., Sun, R. (2012). Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-13>

Yang, Hengpan, Wu, Y., Li, G., Lin, Q., Hu, Q., Zhang, Q., Liu, J., He, C. (2019). Scalable Production of Efficient Single-Atom Copper Decorated Carbon Membranes for CO₂ Electroreduction to Methanol. *Journal of the American Chemical Society*, 141(32), 12421-12946. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04907>

Yang, Hongzhou, Kaczur, J. J., Sajjad, S. D., Masel, R. I. (2017). Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing SustainionTM membranes. *Journal of CO₂ Utilization*, 20, 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.04.011>

Yang, Hongzhou, Kaczur, J. J., Sajjad, S. D., Masel, R. I. (2020). Performance and long-term stability of CO₂ conversion to formic acid using a three-compartment electrolyzer design. *Journal of CO₂ Utilization*, 42, 101349. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101349>

Yang, W., Si, C., Zhao, Y., Wei, Q., Jia, G., Cheng, G., Qin, J., Zhang, Z. (2022). Activating inert antimony for selective CO₂ electroreduction to formate via bimetallic interactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 316, 121619. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121619>

Yu, X., Pickup, P. G. (2008). Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources*, 182(1), 124–132. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.03.075>

Planteamiento

Zelocualtecatl Montiel, I., Dutta, A., Kiran, K., Rieder, A., Iarchuk, A., Vesztergom, S., Mirolo, M., Martens, I., Drnec, J., Broekmann, P. (2022). CO₂ Conversion at High Current Densities: Stabilization of Bi(III)-Containing Electrocatalysts under CO₂ Gas Flow Conditions. *ACS Catalysis*, 12(17), 10872–10886. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02549>

Zeng, J., B.D. Monti, N., Chen, T., Castellino, M., Ju, W., A. O. Lourenço, M., Jagdale, P., F. Pirri, C. (2024). Evolution of Bismuth electrodes activating electrosynthesis of formate from carbon dioxide. *Catalysis Today*, 437, 114743. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114743>

Zhang, J., Fan, T., Huang, P., Lian, X., Guo, Y., Chen, Z., Yi, X. (2022). Electro-Reconstruction-Induced Strain Regulation and Synergism of Ag-In-S toward Highly Efficient CO₂ Electrolysis to Formate. *Advanced Functional Materials*, 32(25), 2113075. <https://doi.org/10.1002/adfm.202113075>

Zhang, W., Hu, Y., Ma, L., Zhu, G., Wang, Y., Xue, X., Chen, R., Yang, S., Jin, Z. (2017). Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. *Advanced Science*, 5(1), 1700275. <https://doi.org/10.1002/advs.201700275>

Zhang, Y., Li, J., Chen, Y., Huang, J., Peng, Q., Zhang, L., Zhu, X., Liao, Q. (2023). Spherical mesoporous Fe–N–C catalyst for the air cathode of membrane-less direct formate fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(76), 29738–29747. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.098>

Zhang, Xi, Cui, G., Feng, H., Chen, L., Wang, H., Wang, B., Zhang, X., Zheng, L., Song, H., Wei, M. (2019). Platinum-copper single atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis. *Nature Communications*, 10(1), 5812. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13685-2>

Zhang, Xia, Peng, L., Xu, B., Liu, P., Jiao, X., Kang, H., Song, Z., Yan, X., Mao, Y., Qiao, J. (2022). Bi-Cu bimetallic electrocatalysts prepared using electrochemical deposition effluent for highly converting CO₂ to formate. *Process Safety and Environmental Protection*, 158, 560–566. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2021.12.033>

Zhang, Y., Lan, J., Xie, F., Peng, M., Liu, J., Chan, T.-S., Tan, Y. (2022). Aligned InS Nanorods for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14(22), 25257–25266. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c01152>

Zhang, Zheng, Huang, X., Chen, Z., Zhu, J., Endrődi, B., Janáky, C., Deng, D. (2023). Membrane Electrode Assembly for Electrocatalytic CO₂ Reduction: Principle and Application. *Angewandte Chemie - International Edition*, 62(28), e20230278. <https://doi.org/10.1002/anie.202302789>

Zhang, Zhiyong, Xin, L., Qi, J., Chadderton, D. J., Sun, K., Warsko, K. M., Li, W. (2014). Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 871–878. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.018>

Zhao, S., Jin, R., Jin, R. (2018). Opportunities and Challenges in CO₂ Reduction by Gold- and Silver-Based Electrocatalysts: From Bulk Metals to Nanoparticles and Atomically Precise Nanoclusters. *ACS Energy Letters*, 3(2), 452–462. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01104>

Zhao, Y., Wang, C., Liu, Y., MacFarlane, D. R., Wallace, G. G. (2018). Engineering Surface Amine Modifiers of Ultrasmall Gold Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide for Improved Electrochemical CO₂ Reduction. *Advanced Energy Materials*, 8(25), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801400>

Zhou, Y., Shen, Y., Xi, J., Luo, X. (2019). Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone by PtAg Skeletons. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(32), 28953–28959. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09431>

DESARROLLO

CAPÍTULO 2. DESARROLLO

2.1. Metodología y materiales empleados

En esta sección se detalla el sistema experimental empleado para llevar a cabo la ERCO₂ continua a HCOO⁻ acoplado a la GOR de un solo paso, abordando las variaciones en las configuraciones del reactor electroquímico. Se describen los procesos seguidos para la fabricación de los electrodos, junto con las correspondientes técnicas de caracterización. Además, se especifican los procedimientos empleados en la síntesis de diversos electrocatalizadores, así como las técnicas para su caracterización. Este apartado también incluye las técnicas analíticas y la evaluación de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral.

2.1.1. Sistema experimental para la co-valorización electroquímica de CO₂ y del glicerol

Con el objetivo de investigar la ERCO₂ hacia HCOO⁻ acoplada con la GOR de forma continua, se ha diseñado y construido un sistema experimental en el laboratorio 538 del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. Durante todos los experimentos realizados en esta Tesis Doctoral, el sistema operó de manera continua, adaptándose a diferentes configuraciones según si se trabajaba en fase líquida o gaseosa en el compartimento catódico. Los detalles específicos de los elementos utilizados en el compartimento catódico, según la fase de operación, se presentan de manera detallada en las siguientes secciones 2.1.1.1 y 2.1.1.2.

Cada experimento de esta Tesis Doctoral se hizo al menos por duplicado para cada condición de operación, teniendo una duración de 1 hora cada experimento. Manteniendo en cada condición de operación una densidad de corriente (j , que puede ser 45, 90 o 200 mA·cm⁻²), un caudal de catolito por unidad de área geométrica de cátodo (Q_c/A , que puede ser 0,07, 0,15 y 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻²) y un caudal de anolito por unidad de área geométrica de ánodo (Q_a/A , que puede ser 0,57, 1,14, 1,71, 2,28 y 4,56 mL·min⁻¹·cm⁻²) fijados, respectivamente, cuando se trabaja en configuración líquida con la ERCO₂ a HCOO⁻ acoplada a la GOR (sección 2.1.1.1). Por otro lado, trabajando en fase gas en el cátodo, se ha fijado la relación molar de H₂O/CO₂ por unidad de área geométrica de cátodo (V_c/A) a 0,02 molH₂O[molCO₂·cm²]⁻¹ en lugar de emplear una alimentación de catolito líquida en el compartimento catódico (sección 2.1.1.2). En los experimentos donde se acopló la ERCO₂ con la GOR se recogieron muestras tanto del cátodo como del ánodo cada 30 minutos (es decir, dos muestras de catolito, dos muestras de anolito, y otras dos muestras de anolito neutralizadas con H₂SO₄ 1,0 M diluyendo la muestra problema en una relación 1/3). La neutralización con H₂SO₄ 1,0 M permite frenar las reacciones de degradación de la GOR que tienen lugar en el medio alcalino, para posteriormente cuantificar productos no estables en condiciones básicas como pueden ser la DHA o el GLAD.

2.1.1.1. Operación en fase líquida en el cátodo

La Figura 2.1 muestra el diagrama del sistema experimental detallado cuando el reactor electroquímico de tipo filtro prensa opera en fase líquida en el compartimento catódico. A continuación, se describen en detalle los diversos componentes que forman parte de este sistema experimental:

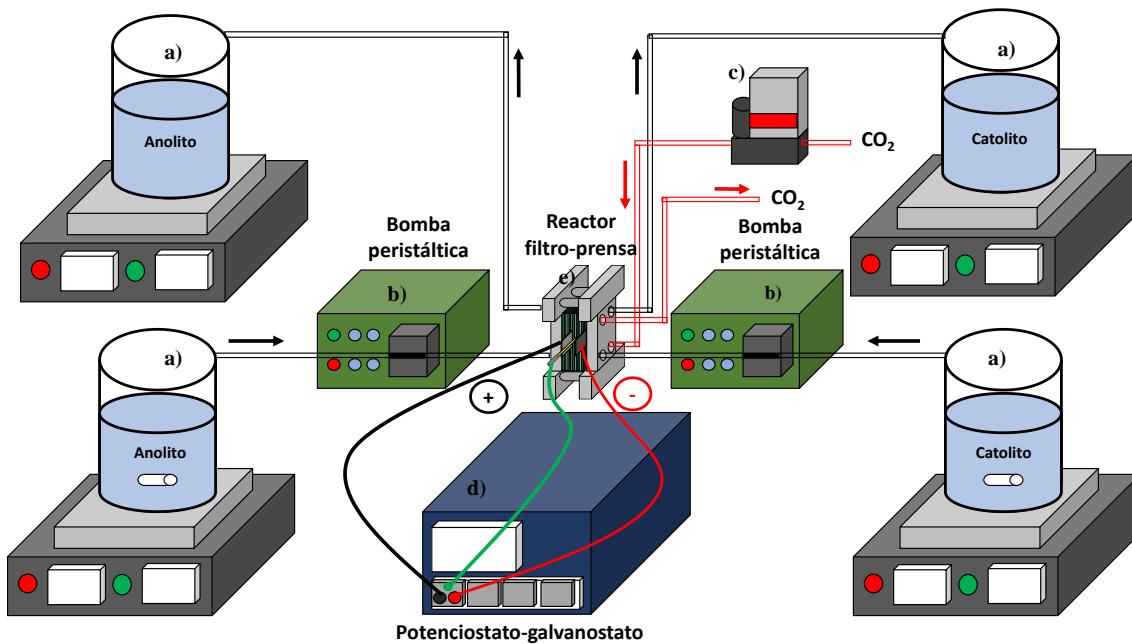


Figura 2.1. Sistema experimental utilizado operando en fase líquida en el compartimento catódico del reactor de tipo filtro prensa.

- Recipientes de vidrio de 2 L, abiertos al aire libre, utilizados para suministrar electrolitos y recolectar diferentes productos formados tanto del cátodo como del ánodo.
- Bombas peristálticas (modelo Watson Marlow 329, pertenecientes al grupo Watson Marlow Pumps) para impulsar los electrolitos.
- Controlador de flujo volumétrico (MC-series Gas mass flow controllers, Alicat Scientific) para alimentar el CO₂ (pureza del 99,99% de Praxair) a un caudal de 200 mL·min⁻¹.
- Potenciómetro-galvanostato (modelo MSTAT4 de Arbin Instruments) para suministrar la corriente eléctrica requerida para el proceso donde se lleva a cabo la ERCO₂ hacia HCOO⁻ con la GOR de un solo paso.
- Reactor electroquímico de tipo filtro prensa (Micro Flow Cell, ElectroCell), compuesto por placas y marcos (ver figura 2.2). Este reactor ofrece notable flexibilidad al permitir diversas configuraciones internas en la celda electroquímica, así como diferentes disposiciones de electrodos y maneras de suministrar los reactivos, aspectos que se analizan en gran profundidad en esta Tesis Doctoral. Las placas y marcos del reactor, confeccionados en caucho de etileno propileno dieno (EPDM) y politetrafluoroetileno

(PTFE) respectivamente, fueron seleccionados debido a su alta resistencia química frente a los electrolitos utilizados. Además, los distribuidores de flujo están fabricados con polifluoruro de vinilideno (PVDF), y el reactor electroquímico cuenta con dos carcasa exteriores de acero inoxidable que contribuyen a su protección. En esta Tesis Doctoral, el reactor electroquímico se configura como una celda de dos compartimentos: catódico y anódico, separados por una membrana de intercambio catiónico de Nafion 117 (Alfa Aesar). En el compartimento catódico se encuentra el cátodo (descrito en la sección 2.1.2), mientras que en el compartimento anódico se encuentra el ánodo (descrito en la sección 2.1.3).

En todos los ensayos realizados en fase líquida en el compartimento catódico, se empleó un Bi-GDE como electrodo de trabajo o cátodo para catalizar la ERCO_2 continua a HCOO^- , mientras se lleva a cabo la GOR en el ánodo. De entre los contra-electrodos o ánodos testeados para la GOR en la presente Tesis Doctoral, se utilizaron un electrodo particulado de Pt (Pt/C-PE), un electrodo particulado de Pt modificado con Bi (Pt/C-PE mod. c/ Bi), un electrodo de espuma basado en materiales de Ni y Co (espuma de Ni-Co), un electrodo de espuma basado en materiales de Au (espuma de Au), o un electrodo de espuma basado en materiales de Au-In (espuma de Au-In), todos fabricados siguiendo el procedimiento del apartado 2.1.3. Por un lado, los electrodos particulados (Pt/C-PE y Pt/C-PE mod. c/ Bi) se separaron de la membrana permitiendo el flujo de anolito entre ambos elementos (Figura 2.2a). Por otro lado, los electrodos porosos (espuma de Ni-Co, espuma de Au y espuma de Au-In) basados en substratos de espuma de Ni se ensamblaron con la membrana de intercambio catiónico (Figura 2.2b).

El área geométrica de todos los electrodos fue de 10 cm^2 . Además, se utilizó un alambre de Ag/AgCl de 1 mm (ElectroCell) de espesor como electrodo de referencia en una solución de 3,5 M de KCl. Como colector de corriente se empleó una lámina de acero reforzada con grafito. En cuanto al catolito, se trató de una disolución acuosa de KHCO_3 0,45 M (potassium hydrogen carbonate, pharma grade, PanReac AppliChem) y cloruro de potasio (KCl) 0,5 M (potassium chloride, pharma grade, PanReac AppliChem), mientras que el anolito consistió en una disolución acuosa de KOH 1,0 M (potassium hydroxide, 85% purity, pharma grade, PanReac AppliChem) + glicerol 1,0 M (glicerol, pureza del 99%, ReagentPlus, Sigma Aldrich) para llevar a cabo la GOR. Tanto los electrolitos como el CO_2 fueron alimentados con un solo paso a lo largo del reactor electroquímico, sin recirculación.

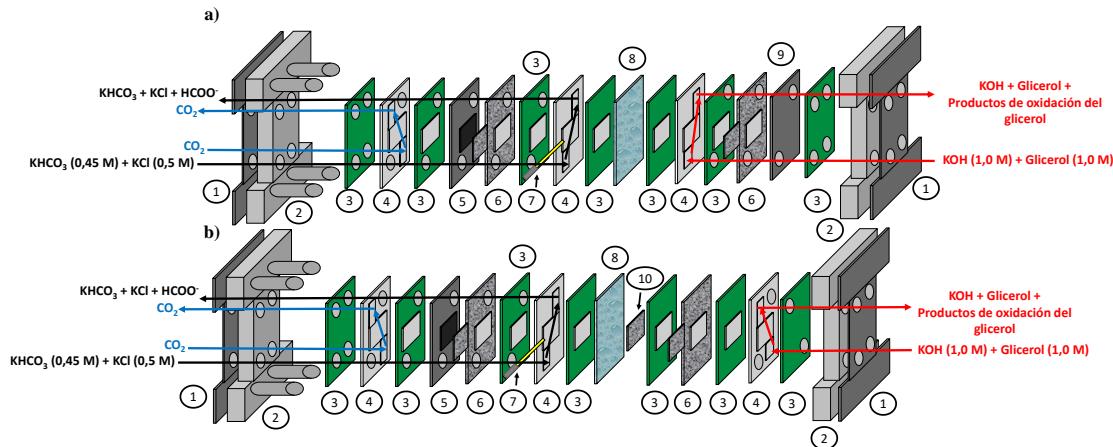


Figura 2.2. Diagrama del reactor electroquímico tipo filtro prensa en funcionamiento en fase líquida en el compartimento catódico en función del ánodo que puede ser en forma de **a)** electrodo particulado (Pt/C-PE o Pt/C-PE mod. c/ Bi), **b)** o un electrodo poroso (espuma de Ni-Co, Au y Au-In) para llevar a cabo la GOR. Las carcassas exteriores están marcadas como 1; los marcos como 2; las placas separadoras como 3; los distribuidores de flujo como 4; el electrodo de trabajo como 5; los colectores de corriente de titanio reforzados con grafito como 6; el electrodo referencia Ag/AgCl (3,5 M) como 7; la membrana de intercambio catiónico como 8; el ánodo particulado como 9; y el ánodo poroso como 10.

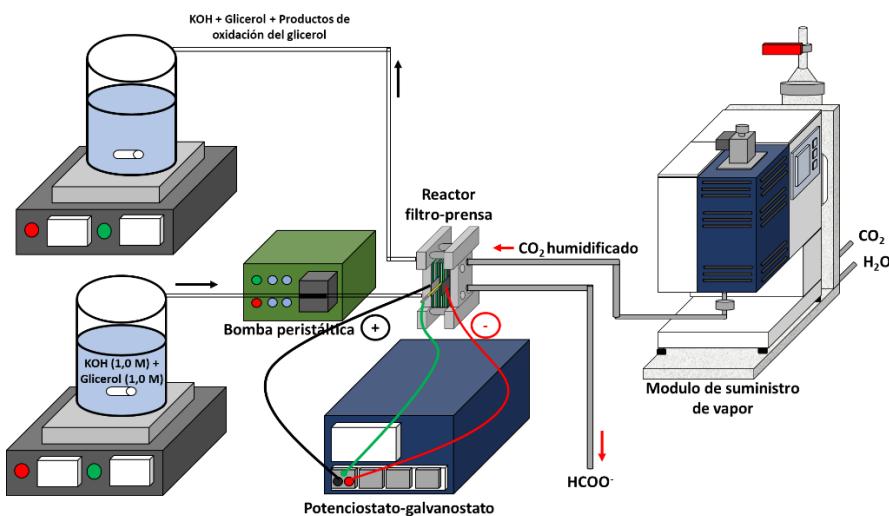
2.1.1.2. Operación en fase gaseosa en el cátodo

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se ha diseñado un innovador sistema experimental para la ERCO_2 a HCOO^- en fase gaseosa mientras se lleva a cabo la GOR de un solo paso en el reactor de tipo filtro-presa usando una configuración MEA o una half-MEA.

Aunque se mantiene la utilización de un tanque de vidrio de 2 L y de una bomba peristáltica en el compartimento anódico, similares a los empleados en la operación en fase líquida, se ha fijado una nueva configuración interna en la celda. A pesar de esta modificación, se ha optado por la misma estructura del reactor con placas y marcos, así como el uso del potenciómetro-galvanostato debido a su versatilidad. No obstante, en la figura 2.3a se detallan los componentes adicionales necesarios para llevar a cabo esta operación.

Como novedad de este sistema, y siguiendo la metodología llevada cabo en la anterior Tesis Doctoral realizada por Guillermo Díaz-Sainz (Díaz-Sainz, 2021), se ha empleado un módulo de suministro de vapor (VDM, por sus siglas en inglés) (SW-200-1-30-R-21-K, Bronkhorst) que permite la mezcla de flujos conocidos de CO_2 y agua a una temperatura controlada (ver Figura 2.3b). El VDM cuenta con dos controladores de flujo másicos en su interior, que garantizan un control preciso sobre la cantidad de CO_2 y vapor de agua introducidos en el reactor electroquímico. Además, el VDM también está equipado con un dispositivo mezclador para ambas corrientes y un evaporador (Controlled Evaporation Mixer, CEM).

a)



b)

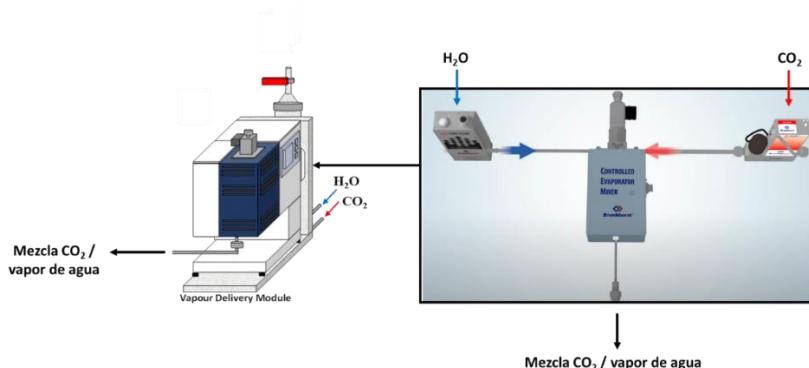


Figura 2.3. a) Sistema experimental utilizado operando en fase gaseosa en el compartimento catódico del reactor de tipo filtro prensa. **b)** Diagrama esquemático del VDM empleado en la presente Tesis Doctoral y su funcionamiento empleando los diferentes controladores.

Es fundamental destacar que, durante la operación en fase gaseosa en el compartimento catódico del reactor tipo filtro prensa, se optó por utilizar cátodos Bi-GDEs ensamblados con la membrana de intercambio catiónico. Esta elección resultó en una configuración interna del compartimento catódico de la celda completamente diferente a la previamente explicada, como se ilustra en la Figura 2.4 (cátodo Bi-GDE ensamblado con la membrana). Dada la naturaleza del ánodo, se empleará la configuración de la Figura 2.4a (donde el anolito circula entre el ánodo y la membrana, half-MEA) para electrodos particulados (Pt/C-PE, sección 2.2.5), o la configuración de la Figura 2.4b (donde el anolito pasa por detrás del electrodo, MEA) para electrodos porosos (espuma de Ni-Co, sección 2.2.5) o un electrodo particulado ensamblado con la membrana (Ni-CMF/CC, sección 2.2.6).

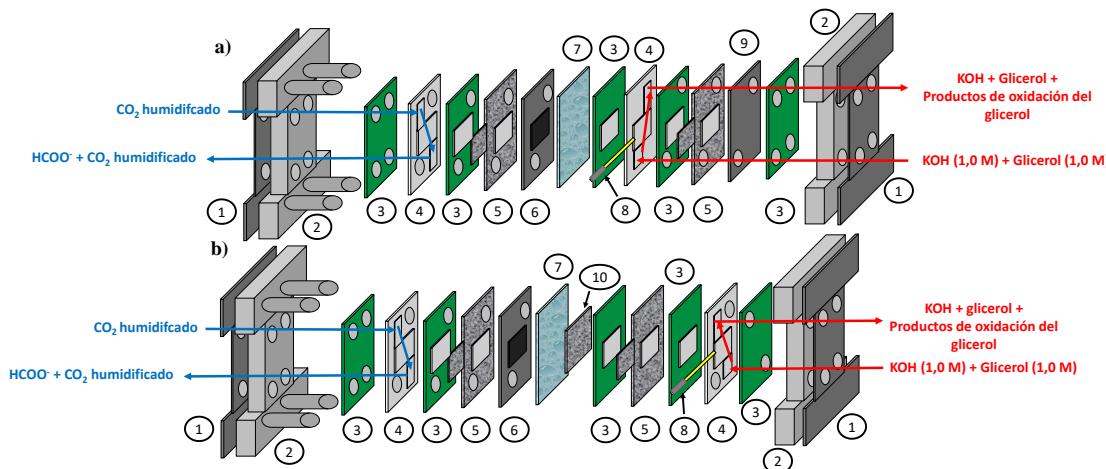


Figura 2.4. Diagrama del reactor electroquímico tipo filtro prensa en funcionamiento en la fase gas en el compartimento catódico en función de la naturaleza del ánodo que puede ser en forma de **a)** electrodo particulado (Pt/C-PE) conformando la half-MEA o **b)** un electrodo poroso (espuma de Ni-Co) o un electrodo particulado (Ni-CMF/CC) ensamblados con la membrana de intercambio catiónico conformando la MEA. Las carcasas exteriores están marcadas como 1; los marcos como 2; las placas separadoras como 3; los distribuidores de flujo como 4; los colectores de corriente de titanio reforzados con grafito como 5; el electrodo de trabajo (Bi-GDE) como 6; la membrana como 7; el electrodo referencia Ag/AgCl (3,5 M) como 8; el ánodo particulado (Pt/C-PE) como 9; y el ánodo poroso (espuma de Ni-Co) o ánodo particulado (Ni-CMF) como 10.

2.1.2. Fabricación del cátodo para la electrorreducción de CO_2

Como catalizadores para la ERCO_2 a HCOO^- se han utilizado nanopartículas de bismuto soportadas en carbono (Bi/C) sintetizadas en el Instituto de Electroquímica de la Universidad de Alicante en el marco de proyectos coordinados. Estas Bi/C se han empleado como catalizadores del cátodo conformando el denominado Bi-GDE (como se explicará más delante), para todos los experimentos donde se acopló la GOR en el ánodo. Todo ello se hace con el objetivo de llevar a cabo una comparación rigurosa con los trabajos previos (con Bi-GDEs) acoplados con la OER en el ánodo (Díaz-Sainz et al., 2021). La síntesis y caracterización de estos catalizadores se encuentra descrita en trabajos previos de la Universidad de Alicante (Ávila-Bolívar et al., 2019).

En resumen, los Bi/C se prepararon disolviendo 316 mg de tricloruro de Bi (BiCl_3) (99,99 %, Aldrich) y 112 mg de polivinilpirrolidona (PVP) (peso molecular 55,000, Sigma Aldrich) en 37,92 g de N, N-dimetilformamida (DMF) (99,8 %, Sigma Aldrich). Esta mezcla se introdujo en un baño de ultrasonidos hasta lograr una completa solubilización. Luego, se agregaron 116 mg de borohidruro de sodio (NaBH_4) (99,99 %, Aldrich) a temperatura ambiente (20 °C) y se mantuvo la disolución bajo agitación magnética y ultrasonidos (Selecta, operando a 50/60 kHz) durante al menos 15 minutos de forma alterna. Para obtener una carga catalítica de bismuto del 20 % en

peso, se añadieron 836 mg de Vulcan XC72R, y la mezcla se mantuvo en el baño de ultrasonidos durante 60 minutos para lograr una dispersión homogénea de las Bi/C en el sustrato carbonoso. Finalmente, la precipitación de la muestra se logró mediante la adición de acetona, seguida de un proceso de filtrado y lavado con acetona. La muestra se dejó secar bajo condiciones de vacío y a una temperatura de 45 °C.

Como se muestra en la Figura 2.5, un GDE está compuesto por un soporte, una capa microporosa (MPL, por sus siglas en inglés) y una capa catalítica (CL, por sus siglas en inglés).

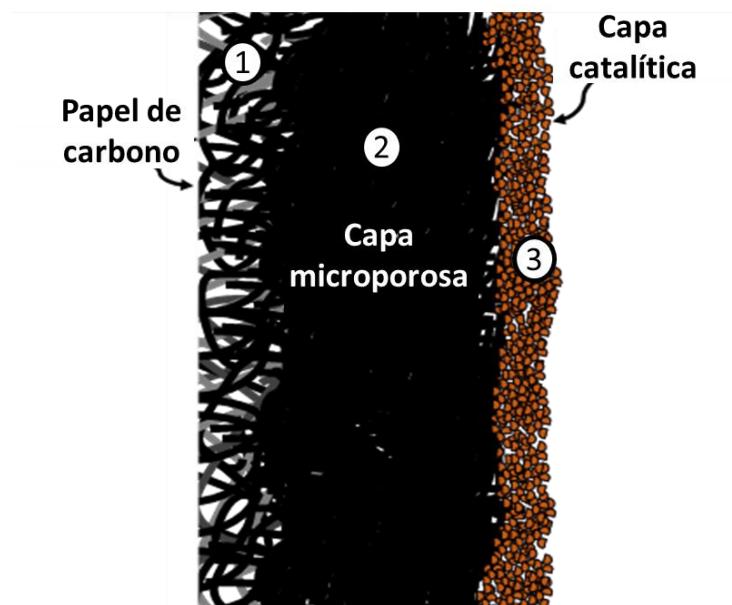


Figura 2.5. Esquema de la sección transversal de un electrodo de difusión de gases compuesto por un substrato carbono poroso (1), una capa microporosa (2) y una capa catalítica (3).

Para la fabricación de los GDEs, se empleó papel de carbono Toray (Papel de carbono teflonado, TGP-H-60) como soporte carbonoso. Tanto la MPL como la CL se depositaron mediante la técnica de aerografía utilizando tintas específicamente preparadas. La MPL consistió en una mezcla de Vulcan XC72R (Cabot) y Politetrafluoroetileno (PTFE, 60 % en peso, dispersión en agua, Sigma-Aldrich), junto con isopropanol (Fisher chemical, ≥99,5 %) como disolvente. La relación molar entre el Vulcan XC72R y el PTFE es de 40/60, con un porcentaje en peso de sólidos (Vulcan XC72R y PTFE) del 3 % (97 % en peso de isopropanol). La tinta se sometió a ultrasonidos durante 30 minutos antes de ser depositada sobre el soporte carbonoso. Las deposiciones de ambas capas se realizaron en una placa calefactora a 80 ± 5 °C para facilitar la evaporación del isopropanol.

Una vez alcanzada la carga deseada de Vulcan XC72R ($2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), utilizando una balanza analítica de precisión 0,1 mg (Radwag AS 220.R2), el electrodo se introduce en un horno eléctrico de mufla (Selecta, modelo 2000377) a 350 °C durante 30 minutos.

Posteriormente, se aplica la CL sobre la MPL previamente preparada. La tinta de la CL consiste en una mezcla de las Bi/C en Nafion (Nafion D-521, 5 % en peso en agua y 1-propanol) con una relación mísica de 70/30, diluida en isopropanol bajo las mismas condiciones descritas anteriormente para la MPL. Las cargas catalíticas de Bi/C utilizadas en los GDEs en esta Tesis Doctoral son de $0,75 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (para los experimentos con alimentación líquida en el compartimento catódico, siguiendo la misma metodología empleada en el mismo sistema experimental emparejado con la OER (Díaz-Sainz et al., 2019) y $1,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (para los experimentos con alimentación gaseosa en el compartimento catódico, siguiendo la misma metodología empleada en el mismo sistema experimental emparejado con la OER (Díaz-Sainz et al., 2021). Además, la carga final tanto de la MPL como de la CL se verificó mediante pesada continua.

2.1.3. Fabricación del ánodo para la electro oxidación del glicerol

2.1.3.1. Electrodos particulados de platino

En primer lugar, para fabricar los Pt/C-PE, se utilizó el mismo substrato de carbono Toray (Papel de carbono teflonado, TGP-H-60) que el empleado en los cátodos, como soporte carbonoso. En este caso el electrodo consta únicamente de la CL, la cual se deposita sobre el substrato carbonoso mediante la técnica de aerografía utilizando tintas preparadas específicamente. La tinta de la CL consistió en una mezcla del catalizador ((nanopartículas comerciales de Pt soportadas sobre carbono (Pt/C) (20 % en peso, tamaño de partícula $\leq 5 \text{ nm}$, Sigma Aldrich)) correspondiente en Nafion (Nafion D-521, 5 % en peso en agua y 1-propanol) con una proporción de 70/30 en peso, diluida en isopropanol bajo las mismas condiciones descritas anteriormente (siguiendo el procedimiento de la sección 2.1.2.). Previamente al depósito, la tinta se sometió a ultrasonidos durante 30 minutos. Las deposiciones de la CL se llevaron a cabo en una placa calefactora a $80 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para facilitar la evaporación del isopropanol. Las cargas catalíticas utilizadas en los Pt/C-PEs en esta Tesis Doctoral fueron de $1,00 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, verificándose la carga final mediante pesada continua.

2.1.3.2. Electrodos particulados de platino modificados con átomos de bismuto

Los ánodos se fabricaron siguiendo la misma metodología y empleando los mismos materiales de la sección 2.1.3.1 para la fabricación del Pt/C-PE. En el marco de una visita científica al Instituto de Electroquímica de la Universidad de Alicante realizada en mayo de 2023, se prepararon unas suspensiones de Bi_2O_3 en el anolito mediante la adición de aproximadamente 150 mg de Bi_2O_3 (Bi_2O_3 powder, 99,999% trace metals basic) por cada litro de disolución de anolito (KOH 1,0 M + Glicerol 1,0 M), con el objetivo de suministrar adatómos de Bi al Pt (adsorción de átomos de Bi sobre la superficie de Pt) (Peña et al., 2024), lo que conforma el electrodo particulado modificado con átomos de Bi (Pt/C-PE mod. c/ Bi).

2.1.3.3. Espumas basadas en materiales de níquel-cobalto

Se emplearon espumas de Ni-Co (con una relación atómica de Ni-Co de 1:2) sintetizadas por el Departamento de Ciencia de los Materiales y Química Física de la Universidad de Barcelona mediante el proceso de electrodeposición catódica sobre sustratos de espuma de níquel disponibles en el mercado (Recemat Ni-4753, con un espesor de 1,6 mm) (Andreu et al., 2022).

Para preparar los sustratos de espuma de Ni, se llevó a cabo una limpieza inicial con ácido clorhídrico (HCl) 2,0 M para eliminar los óxidos nativos. En el proceso de electrodeposición, se utilizó un electrolito acuoso compuesto por nitrato de sodio (NaNO_3) 0,1 M y precursores metálicos 0,1 M de sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y heptahidrato de sulfato cobaltoso ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Durante la electrosíntesis, la reducción de los aniones nitrato ocurrió a -1,0 V vs. Ag/AgCl (3,5 M KCl), resultando en la precipitación simultánea de hidróxidos de níquel (Ni(OH)_2) y cobalto (Co(OH)_2) sobre el sustrato. La deposición se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 15 minutos utilizando un potenciómetro multicanal VMP-2 Biologic. Posteriormente, los materiales obtenidos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 350 °C en aire.

2.1.3.4. Electrodos particulados de microfibras de níquel

En el contexto de la estancia internacional realizada en el Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier (Francia), se llevó a cabo la preparación y testeo de catalizadores basados en materiales novedosos de Ni soportados en microfibras de carbono (CMF, por sus siglas en inglés) para llevar a cabo la GOR. El proceso de fabricación de las CMFs utilizando precursores metálicos de Ni (Ni-CMF) se ejecutó mediante un procedimiento estructurado en tres etapas, que comprendían (i) electro hilado, (ii) oxidación térmica y (iii) pirólisis térmica (Barhoum et al., 2018). En resumen, se preparó una solución disolviendo poliacrilonitrilo (PAN) (PAN, Mwt ~ 150 000, CAS 25014-41-9, Sigma- Aldrich) / cloruro de níquel (II) (NiCl_2) (NiCl_2 , 98%, CAS no. 7718-54-9, Sigma-Aldrich) como precursor metálico / DMF (DMF, 98%, CAS no. 68-12-2, Sigma-Aldrich) en 18 mL de disolvente que se agitó de manera continua durante 24 horas para asegurar una mezcla homogénea.

Durante la fase de electro hilado, las disoluciones que contenían menos del 5 % en peso del precursor metálico se cargaron en jeringas de plástico de 15 mL. El electro hilado se realizó bajo condiciones específicas, que incluyeron una distancia entre la punta y el colector de 15 cm, un voltaje operativo de 19 kV, un caudal de $3 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ y una velocidad de rotación del tambor de 2000 rpm (ver Figura 2.6). Con este procedimiento se generaron las correspondientes Ni-CMFs.

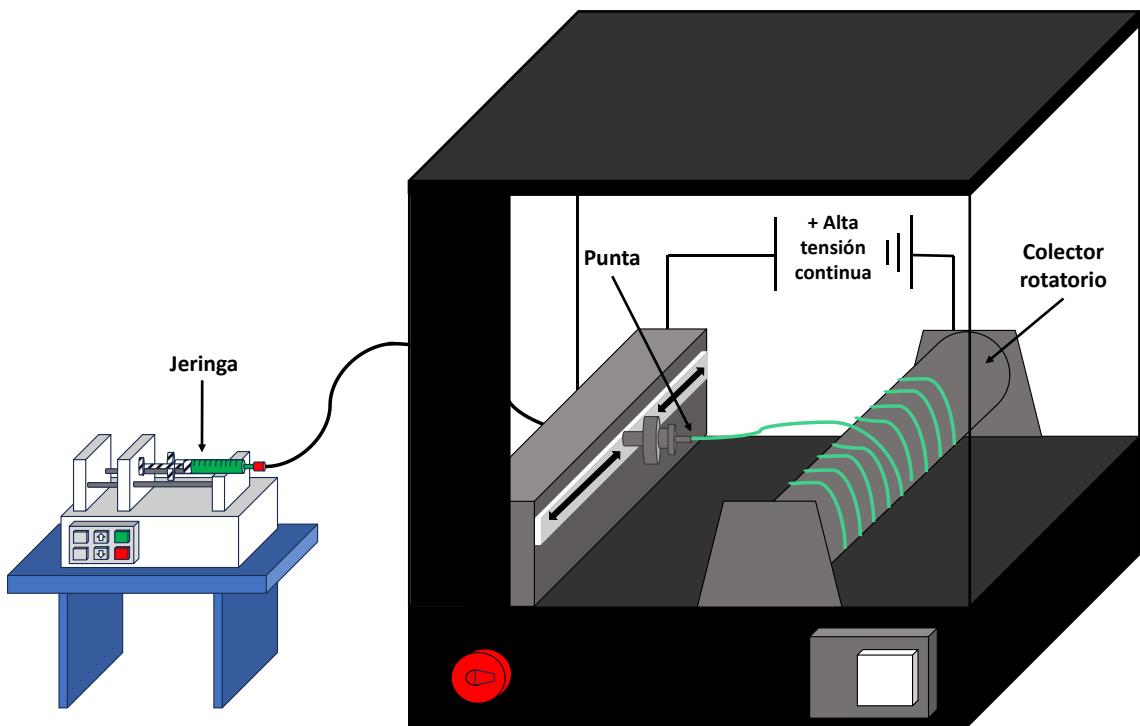


Figura 2.6. Método de electro hilado empleado para la fabricación de Ni-CMFs.

Después de la etapa de electro hilado, las Ni-CMFs fueron sometidas a un proceso de oxidación térmica durante 2 horas a 235 °C. A continuación, se llevó a cabo una pirólisis térmica durante 1 hora en una atmósfera de nitrógeno, con una velocidad constante de calentamiento y enfriamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, alcanzando finalmente una temperatura de 1200 °C.

Finalmente, las Ni-CMFs se convirtieron en polvo. Se utilizó un substrato de tela de carbono no teflonado (FuelCell, CeTech Carbon Cloth without MPL – W0S1011), como soporte carbonoso, conformando el electrodo particulado (Ni-CMF/CC, por sus siglas en inglés). La deposición de las Ni-CMFs sobre el substrato de la tela de carbono se llevó a cabo siguiendo la misma metodología de la sección 2.1.2 para la CL. Las cargas catalíticas utilizadas en los Ni-CMF/CC en esta Tesis Doctoral fueron de $1,00\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, verificándose la carga final mediante pesada continua.

2.1.3.5. Espumas basadas en materiales de oro y de oro-indio

Se utilizaron ánodos de espuma de Au-In y Au sintetizadas por el Departamento de Ciencia de los Materiales y Química Física de la Universidad de Barcelona mediante el proceso de electrodeposición catódica sobre sustratos de espuma de níquel disponibles en el mercado (Recemat Ni-4753, con un espesor de 1,6 mm).

Para la fabricación de las espumas de Au-In, se adquirieron a Merck® el Cianuro de Potasio (KCN, grado analítico), el Sulfato de Indio (III) ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, ≥98,0%), el KOH (99,99% en peso), la Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 99,5%) y la D-Glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, ≥ 99,5% (GC)). El H_2SO_4 (95% en peso) se adquirió a Panreac. Además, Plating Decor Recubrimientos, S.L.[©] suministró Cianurato de Potasio (I) ($\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, 99%).

En primer lugar, se obtuvo una solución precursora de Indio (In^{3+}) disolviendo 12,94 g de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,25 M) en 100 mL de una solución de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ hasta que el pH fue inferior a 2. Se preparó un baño electrolítico en una solución de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Se preparó un baño electrolítico en una cubeta encamisada Pyrex® de 400 mL. A una solución de 300 mL de agua destilada se disolvieron KCN 1M (19,5 g) y D-Glucosa 0,1 M (5,4 g). A continuación se añadieron 31,35 mL de solución preparada de Indio (0,05 M) junto con KOH 1,3 M (21,8 g) y dicianoaurato de potasio ($\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$) 0,025 M (2,19 g).

La electrodeposición se realizó utilizando un potenciómetro-galvanostato (Princeton Applied Research VMP2 Potentiostat®) con el software EC-Lab®, y la temperatura se ajustó a 70 °C utilizando un termostato (PolyScience Thermostat®). Para cada electrodeposición de catalizador, se limpió primero en acetona un sustrato de Ni-espuma (empleo del mismo substrato espuma de Ni que en la sección 2.1.3.3) de 36 cm² de superficie y se colocó posteriormente en la celda electroquímica como electrodo de trabajo. El contraelectrodo era de óxido de titanio (TiO_2) e IrO_2 , y como referencia se utilizó un electrodo Ag/AgCl (3,5 M). La electrodeposición del electrodo Au-In se realizó aplicando 80 mA·cm⁻² con un tiempo de fabricación de 120 s.

Sim embargo, para la electrodeposición del electrodo espuma de Au se utilizó un baño similar al descrito anteriormente, pero sin D-Glucosa ni $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Para sintetizar el electrodo se aplicó una corriente de 70 mA·cm⁻², con un tiempo de fabricación de 120 s.

2.1.4. Caracterización físico-química y electroquímica

A lo largo de la Tesis Doctoral, se emplearon diversas técnicas para llevar a cabo la caracterización física, química y electroquímica de los materiales catalíticos/electrodos mencionados anteriormente. Por un lado, se han empleado en mayor medida la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) y la voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) para la medida del área electroactiva (ECSA, por sus siglas en inglés) de los diferentes materiales/electrodos empleados en esta Tesis Doctoral. Por otro lado, de forma particular para la caracterización de las Ni-CMFs, se ha empleado la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM, por sus siglas en inglés) con EDS, la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y la cronoamperometría (CA, por sus siglas en inglés). Asimismo, en esta sección se presentan las

técnicas empleadas para caracterizar los diversos electrodos desarrollados y utilizados en esta investigación doctoral. A continuación, se proporciona una breve descripción de cada una de ellas.

2.1.4.1. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

La SEM con el EDS permite realizar análisis específicos de las superficies de las muestras. Se procedió a la caracterización de los electrodos y los diferentes materiales mediante el uso de hasta tres microscopios electrónicos de barrido equipados con un detector de EDS (microscopio JEOL, IT500HR/LA con detector de EDS para los Pt/C-PE; Quanta 200 equipado con un detector de EDS para las espumas de Ni-Co y microscopio Hitachi S4800 con ZEISS EVOHD 15 para las Ni-CMFs).

2.1.4.2. Voltametría cíclica y medida del área electroactiva a través de la capacitancia

Esta técnica se emplea para realizar la caracterización electroquímica tanto de las partículas sintetizadas como de los electrodos. La CV se llevó a cabo en una celda de tres electrodos estándar no dividida, utilizando un electrodo de referencia de óxido de mercurio-mercurio $[Hg|HgO| 1,0 \text{ M KOH}]$ (MOE, RE-61AP, BAS Inc.) y calibrado respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE, por sus siglas en inglés). En la caracterización electroquímica de los materiales se utilizó una placa de carbono vítreo (para las Ni-CMFs) o un hilo de Platino (para los Pt-PE y las espumas de Ni-Co) y una disolución de 1,0 M de KOH (KOH, CAS 1310-58-3, Sigma-Aldrich) saturada con argón (Ar) como contra-electrodo y electrolito, respectivamente. En ambos casos, el potencial fue suministrado y controlado mediante un potenciómetro-galvanómetro PGSTAT302N AUTOLAB (Metrohm Autolab, B.V. para los Pt-PE y las espumas de Ni-Co) o SP-150 Potentiostat (Biologic Science Instruments para las Ni-CMFs). Adicionalmente, para las Ni-CMFs, se llevó a cabo la CV en el mismo sistema anterior, pero sustituyendo el electrolito anterior por una disolución de 1,0 M de KOH con 0,1 M de glicerol. Además, toda la caracterización electroquímica se realizó a temperatura ambiente controlada de 25 °C. Las muestras de catalizadores fueron depositadas sobre diferentes tipos de substratos carbonosos (Teflonated Toray carbon paper TGP-H-60 para las nanopartículas comerciales de Pt soportadas sobre carbono y AvCarb MGL190 carbon para las Ni-CMFs) conformando un área geométrica de 1 cm². Para ver el comportamiento electroquímico de las espumas de Ni-Co, se recortaron dichas espumas para que también tuvieran un área geométrica de contacto de 1 cm².

2.1.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La EIS es una técnica de caracterización que se utiliza para establecer la respuesta eléctrica de los sistemas químicos de forma no destructiva. La EIS de las Ni-CMFs se realizó siguiendo la misma metodología y materiales empleados anteriormente de la sección 2.1.4.2 empleando como electrolito en este caso KOH 1,0 M con glicerol 0,1 M en una escala de frecuencia de 10⁻³ kHz a

200 kHz para unos potenciales de electrodo de trabajo fijados de 1,2, 1,25, 1,3, 1,35 y 1,4 V vs. RHE.

2.1.4.4. Cronoamperometrías

La CA es una técnica electroquímica en la que se escalona el potencial del electrodo de trabajo y se monitoriza la corriente resultante de los procesos faradaicos en función del tiempo. La CA se llevó a cabo durante 1 hora exclusivamente con las Ni-CMFs siguiendo la misma metodología y materiales empleados anteriormente de la sección 2.1.4.2 empleando como electrolito en este caso KOH 1,0 M con glicerol 0,1 M y trabajando a un potencial de electrodo de trabajo fijado de 1,265 V vs. RHE.

2.1.4.5. Microscopía electrónica de transmisión con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

La TEM es una técnica para obtener imágenes de la estructura interna de los sólidos mediante un haz de electrones de alta energía. Para el análisis mediante STEM, con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X de las Ni-CMFs, se utilizó un microscopio FEG JEOL 2200FS a 200 kV.

2.1.4.6. Difracción de rayos X

Esta técnica se utiliza para identificar las caras expuestas y la composición de los distintos elementos presentes en las Ni-CMFs. Para ello, se empleó otro difractómetro Bruker D8 Discover (ajustado a 40 kV y 40 mA) que dispone de una monocromática Johansson optimizada para radiación CuK^{a1} y está equipado con un detector LynxEye XE-T. Las muestras se dispersaron sobre una oblea de silicio y se midieron en una geometría de reflexión en un rango de 10–90° (2^θ), con un intervalo de 0,10 ° y un tiempo de conteo de 30s por intervalo.

2.1.4.7. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La finalidad de la XPS es determinar la composición y el estado de oxidación de los elementos presentes en las Ni-CMFs. Para ello, se empleó un espectrómetro Thermo Electron ESCALAB 250, funcionando con radiación Al K^a (1486,6 eV, 15 kV, 6 mA) como fuente de excitación.

2.1.4.8. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivo

La ICP-OES es una técnica analítica para determinar la cantidad de determinados elementos que hay en una muestra. La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivo (ICP-OES, PerkinElmer, Optima 4300 D) con policromador Optima con detectores de dispositivo de carga acoplada (SCD, por sus siglas en inglés) de matriz segmentada de PerkinElmer se empleó para medir las concentraciones de Bi en el anolito (sección 2.2.3).

2.1.5. Técnicas analíticas empleadas para cuantificar los diferentes productos

A lo largo de la Tesis Doctoral, se pusieron a punto y emplearon diversas técnicas analíticas para llevar a cabo la medición de los diferentes productos formados tanto de la ERCO₂ como de la GOR con el objetivo de analizar el rendimiento del sistema acoplado.

2.1.5.1. Cromatografía iónica

La cromatografía iónica se empleó para cuantificar el HCOO⁻ formado en la salida del compartimento catódico a partir del CO₂ y en el compartimento anódico a partir del glicerol. La concentración de HCOO⁻ recogida en la salida de ambos compartimentos del reactor filtro prensa fue analizada utilizando la técnica de cromatografía iónica (Dionex ICS 1100) equipado con una columna AS9-HC y utilizando como eluyente una disolución de Na₂CO₃ 4,5 mM con un caudal constante de 1 mL·min⁻¹. Dados los resultados obtenidos en trabajos previos con catalizadores de Bi, no fue necesario emplear técnicas analíticas adicionales para la medición productos líquidos volátiles como alcoholes (mediante cromatografía de gases con detector de ionización de gases [FID]) (Díaz-Sainz et al., 2019, 2021). Además, se ha visto que los principales productos detectados en fase gas en el Bi-GDE fueron el H₂ (principal) y el CO (en pequeñas proporciones) (Díaz-Sainz et al. 2019, 2021).

2.1.5.2. Cromatografía líquida de alto rendimiento

La cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) se empleó para cuantificar los productos de oxidación del glicerol (DHA, GLAD, GLYA, MOX, TAR, LAC, GLYC, entre otros). Para ello, se revisó el estado del arte de las columnas de HPLC para medición de alcoholes, optando finalmente por la columna Hi-Plex-H 300 x 7,7 mm (Agilent), la cual posee un relleno de intercambio iónico basado en una matriz estireno/divinilbenceno. Esta columna empleó como fase móvil (o eluyente) una mezcla de una solución acuosa basada en H₂SO₄ 5mM y una fase orgánica basada en acetonitrilo (Acetonitrile CHROMASOLVTM Plus, para HPLC ≥ 99,9 %) en una proporción volumétrica v/v 96/4 %, respectivamente. El caudal del eluyente y la temperatura de la columna se fijaron en 0,6 mL·min⁻¹ y 50 °C, respectivamente. Se utilizó un volumen de inyección constante de 50 µL para todas las muestras (las muestras medidas fueron las que estaban neutralizadas en H₂SO₄ 1,0 M en una proporción 1/3 ya que este tipo de columnas trabaja mejor en medio ácido). Para cuantificar los diferentes productos de la GOR se empleó un equipo HPLC (Agilent 1100 series VWD was) equipado con un detector de diodos (DAD, por sus siglas en inglés) ajustado a diferentes longitudes de onda (210, 254 y 271 nm). Esto se debe a que todos los productos de oxidación del glicerol presentan una buena respuesta espectrofotométrica a 210 nm. Sin embargo, a 271 nm se identifican de forma más clara los productos intermedios de la GOR, es decir, DHA y GLAD, ya que poseen grupo cetona y aldehído, respectivamente. El resto de productos son ácidos carboxílicos que presentan una leve respuesta espectrofotométrica a longitudes de onda de 271 nm.

2.1.5.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada

La espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) con Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite estimar la cantidad de glicerol mediante el análisis del espectro de transmitancia. Concretamente puede verse que los grupos funcionales hidroxilos del glicerol responden bien a longitudes de onda de entre 1020 y 1060 cm⁻¹.

2.1.5.4. Analizador de carbono total orgánico

La formación de (bi)carbonatos como productos más oxidados de la GOR en medio alcalino (anolito alcalino con glicerol) también deben de tenerse en cuenta. Para ello, el medidor de carbono total orgánico (TOC, por sus siglas en inglés) permite estimar los carbonos orgánicos e inorgánicos de una muestra. Los carbonos inorgánicos medidos permiten estimar la concentración de CARB de la muestra problema.

2.1.6. Figuras de mérito para cuantificar el rendimiento del sistema acoplado

Es importante tener en cuenta que el objeto de esta Tesis Doctoral se centra en la implementación de un dispositivo electroquímico para la co-valorización de CO₂ y glicerol. Por ende, es necesario cuantificar el rendimiento del ánodo y del cátodo por separado.

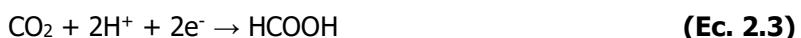
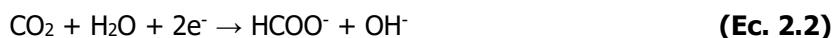
Además de medir la concentración de HCOO⁻ o HCOOH [HCOO⁻/HCOOH] o de los productos de oxidación del glicerol y la j, el rendimiento del proceso electroquímico se evalúa mediante la Eficiencia Faradaica hacia el producto (FE), la velocidad de producción del producto (r) y el consumo de energía por kmol de HCOO⁻ o HCOOH (EC). Las ecuaciones utilizadas para calcular estos criterios de rendimiento se presentan a continuación en las ecuaciones 2.1, 2.13 y 2.14.

La FE se define como el porcentaje de la carga total suministrada, utilizado para producir el producto deseado y puede obtenerse mediante la ecuación 2.1:

$$\text{FE (\%)} = \frac{z \cdot F \cdot n}{I} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

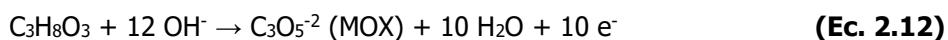
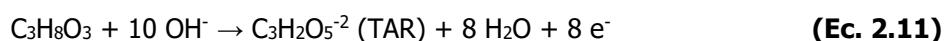
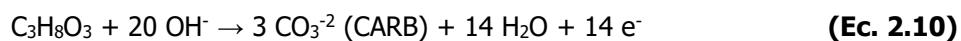
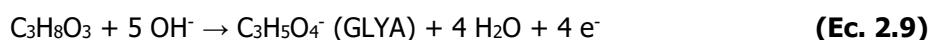
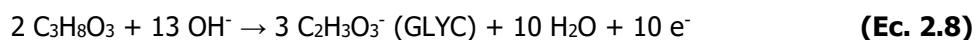
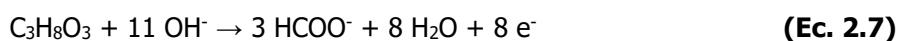
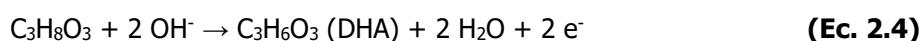
donde z es el número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico, F es la constante de Faraday, (96485 C·mol⁻¹), n es el caudal molar de HCOO⁻, HCOOH o de los productos de oxidación del glicerol producido en la superficie del cátodo o del ánodo (mol·s⁻¹) e I es la corriente total suministrada por el potenciómetro-galvanostato (A).

Por un lado, z tiene un valor de 2 para la ERCO₂ a HCOO⁻ o HCOOH tal y como se describe en las ecuaciones 2.2 y 2.3:



Por otro lado, los productos de oxidación del glicerol fueron medidos exclusivamente en la corriente de salida del ánodo. La FE se calculó mediante las ecuación 2.1, donde z es el número de electrones implicados en la reacción de oxidación calculado mediante las ecuaciones 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 y 2.12 (z = 2 para DHA, z = 2 para GLAD, z = 2 para LAC, z = 8/3 para HCOO⁻, z = 10/3 para GLYC, z = 4 para GLYA, z = 14/3 para CARB, z = 8 para TAR y z = 10 para MOX) y n es el caudal molar de los productos de oxidación de glicerol medidos.

Las reacciones de oxidación del glicerol ($C_3H_8O_3$) a DHA, GLAD, LAC, HCOO⁻, GLYC, GLYA, CARB, TAR y MOX en medio alcalino se describen en las ecuaciones 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 y 2.12, respectivamente:



La r de HCOO⁻, HCOOH o de los productos de oxidación del glicerol en el electrodo considera la cantidad total de HCOO⁻, HCOOH o de los productos de oxidación del glicerol por unidad de área geométrica de cátodo o ánodo y unidad de tiempo, y puede expresarse mediante la ecuación 2.13:

$$r [\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ o } \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{n_{m\mu}}{A} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde $n_{m\mu}$ representa también el flujo molar de HCOO⁻, HCOOH o de los productos de oxidación del glicerol en el cátodo o ánodo (expresado en $\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1}$ para HCOO⁻ o HCOOH del cátodo o en $\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ para los productos de oxidación del glicerol del ánodo) y A es el área geométrica del electrodo (m^2).

La EC se describe como la cantidad de energía eléctrica utilizada en el reactor de tipo filtro-prensa para producir una determinada cantidad de HCOO⁻ o HCOOH. El EC puede calcularse empleando la ecuación 2.14:

$$EC [\text{kWh} \cdot \text{kmol}^{-1}] = \frac{I \cdot U}{n_{kh}} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

donde n_{kh} (expresado en $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$) e I tienen el mismo significado que en las ecuaciones 2.1 y 2.13 y U representa el voltaje absoluto del reactor del filtro prensa (V). Es importante destacar que el EC solo se tendrá en cuenta para la producción de HCOO^- o HCOOH producida en el cátodo.

Por otra parte, se utilizaron otras figuras de mérito (definidas por las ecuaciones 2.15 y 2.16) para evaluar el rendimiento de la GOR. Se calculó un valor medio de la concentración de glicerol y de los productos de oxidación del glicerol para cada experimento con el fin de determinar la conversión de glicerol (X_{Gly}) y el balance de carbono (CB).

La X_{Gly} en un solo paso (ecuación 2.15) puede definirse en función de la concentración de glicerol en la corriente de entrada (1,0 M) y en la corriente de salida del reactor electroquímico:

$$X_{\text{Gly}} [\%] = \frac{[\text{Gly}]_{\text{inlet}} - [\text{Gly}]_{\text{outlet}}}{[\text{Gly}]_{\text{inlet}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.15})$$

donde $[\text{Gly}]_{\text{inlet}}$ es la concentración de glicerol en la corriente de entrada del reactor y $[\text{Gly}]_{\text{outlet}}$ es la concentración de glicerol en la corriente de salida.

El CB (ecuación 2.16) identifica la diferencia entre la cantidad de átomos de carbono en la alimentación y la cantidad de átomos de carbono en todos los productos detectados, así como el glicerol estimado en la corriente de anolito de salida.

$$\text{CB} [\%] = \frac{3 Q_{\text{anolyte}} [\text{Gly}]_{\text{inlet}} - (3 Q_{\text{anolyte}} [\text{Gly}]_{\text{outlet}} + 3 C_3 \text{prod.} + 2 C_2 \text{prod.} + 1 C_1 \text{prod.})}{3 Q_{\text{anolyte}} [\text{Gly}]_{\text{inlet}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.16})$$

donde $[\text{Gly}]_{\text{inlet}}$ y $[\text{Gly}]_{\text{outlet}}$ tienen el mismo significado que en la ecuación anterior (ecuación 2.15), Q_{anolito} es el caudal volumétrico del anolito ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), C_3 prod., C_2 prod. y C_1 prod. representan el caudal molar de los productos medidos, compuestos de 3, 2 y 1 carbonos, respectivamente ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$).

2.2. Resultados

En esta sección, se exponen y analizan los resultados clave obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral en el ámbito de la ERCO_2 a HCOO^- acoplado con la oxidación del glicerol de un solo paso en el compartimento anódico. Este proceso se llevó a cabo tanto en fase líquida como gaseosa en el compartimento catódico, utilizando diversas configuraciones de cátodo y ánodo, así como electrocatalizadores detallados en la sección 2.1. Como punto de partida, se ha realizado un análisis detallado de las diferentes figuras de mérito del proceso de forma cuantitativa para evaluar el rendimiento de las aproximaciones previas de ERCO_2 hacia HCOO^- o HCOOH operando en continuo, lo que no se había realizado aún en la literatura. El análisis completo se encuentra en el artículo publicado en ACS Energy Letters (capítulo 4.1), mientras que a continuación, en la sección 2.2.1., se resumen los principales aspectos de dicho análisis.

2.2.1. Compromisos alcanzados entre las diferentes figuras de mérito para la producción electroquímica continua de formiato y ácido fórmico a partir de CO_2 y perspectivas futuras

Esta sección presenta una comparación cuantitativa de los resultados obtenidos en los estudios de la bibliografía sobre la ERCO_2 continua a HCOOH o HCOO^- , teniendo en cuenta las figuras de mérito comúnmente más utilizadas, como la j , la $[\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}]$, la FE hacia el HCOO^- o HCOOH , la r de HCOO^- o HCOOH y el EC por kmol de HCOO^- o HCOOH . En las Figuras 2.7, 2.8, 2.9 y 2.10 se detallan las combinaciones de las figuras de mérito correspondientes a las condiciones en las que se obtuvieron las concentraciones más altas del producto en cada estudio. Todos los estudios analizados en esta sección emplearon reactores electroquímicos para la conversión continua de CO_2 hacia la producción selectiva de HCOO^- o HCOOH . Algunos estudios no incluyeron explícitamente todas las figuras de mérito, dichos valores se calcularon a partir de los resultados reportados. Los estudios que informan de $[\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}]$ acumulativas no se muestran en las representaciones de las figuras de mérito para una comparación justa. Por lo tanto, todos los estudios de esta evaluación comparativa involucraron reactores de paso único continuo. Algunos estudios (representados en las figuras de esta sección) han informado sobre las figuras de mérito para diferentes configuraciones de reactores y diferentes electrocatalizadores catódicos (Li and Oloman, 2007; Sen et al., 2019). El objetivo de esta sección es analizar en mayor detalle qué tipo de reactores logran los mejores compromisos, así como ver qué tipo de elementos (tipo de reactor, membrana empleada, alimentación catódica introducida y catalizadores catódicos testeados) permiten alcanzar las prestaciones de mayor interés.

La comparación cuantitativa se respalda mediante representaciones gráficas de las combinaciones de las figuras de mérito para facilitar el análisis, y tiene en cuenta la configuración del reactor, el tipo de alimentación en el lado del cátodo, los electrocatalizadores utilizados en el cátodo y el tipo de membrana(s) empleada(s). Las figuras de mérito analizadas se han representado en los gráficos con diferentes iconos cuyos significados vienen explicados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Simbología, abreviaturas y significados de los iconos en la representación gráfica de las figuras de mérito. La línea externa representa la configuración del reactor: los iconos con la línea externa negra discontinua son reactores no divididos; los reactores de dos compartimentos están representados por iconos con líneas externas azules y rojas continuas; los símbolos con líneas externas negras continuas indican reactores de tres compartimentos. Los iconos azules representan las cifras de mérito de los reactores continuos con alimentación de CO₂ humidificado en el lado del cátodo. Los iconos rojos muestran las cifras de mérito de los reactores con alimentación acuosa en el lado del cátodo. La naturaleza de los catalizadores catódicos se ha considerado con diferentes formas de símbolos: los triángulos representan catalizadores basados en Bi, los círculos representan electrocatalizadores basados en Sn, y otros catalizadores metálicos, como In, Pb, aleaciones, diamante dopado con boro y materiales de carbono dopados con nitrógeno, se representan con un ícono de diamante. La naturaleza de la membrana de los reactores de dos compartimentos se representa con símbolos sin relleno para los CEM, iconos con relleno azul y rojo para los AEM e iconos con relleno gris para los BPM.

Símbolo	Abreviación	Significado
△	G-2-Bi-CEM	Reactor de dos compartimentos alimentado con gas en el cátodo con catalizadores basados en Bi separado por membrana de intercambio catiónico.
○	G-2-Sn-CEM	Reactor de dos compartimentos alimentado con gas en el cátodo con catalizadores basados en Sn separado por membrana de intercambio catiónico.
◇	G-2-X-CEM	Reactor de dos compartimentos alimentado con gas en el cátodo con catalizadores basados en X separado por membrana de intercambio catiónico.
▲	G-2-Bi-AEM	Reactor de dos compartimentos alimentado con gas en el cátodo con catalizadores basados en Bi separado por membrana de intercambio aniónico.
◆	G-2-X-AEM	Reactor de dos compartimentos alimentado con gas en el cátodo con catalizadores basados en X separado por membrana de intercambio aniónico.
▲	G-3-Bi	Reactor de tres compartimentos alimentado con gas en el cátodo con catalizadores basados en Bi.
●	G-3-Sn	Reactor de tres compartimentos alimentado con gas en el cátodo con catalizadores basados en Sn.
◆	G-3-X	Reactor de tres compartimentos alimentado con gas en el cátodo con catalizadores basados en X.
●	L-1-Sn	Reactor no dividido con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en Sn.
◆	L-1-X	Reactor no dividido con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en X.
△	L-2-Bi-CEM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en Bi separado con membranas de intercambio catiónico.
○	L-2-Sn-CEM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en Sn separado con membranas de intercambio catiónico.
◇	L-2-X-CEM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en X separado con membranas de intercambio catiónico.
▲	L-2-Bi-AEM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en Bi separado con membranas de intercambio aniónico.
●	L-2-Sn-AEM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en Sn separado con membranas de intercambio aniónico.
◆	L-2-X-AEM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en X separado con membranas de intercambio aniónico.
▲	L-2-Bi-BPM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en Bi separado con membranas de intercambio aniónico.
○	L-2-Sn-BPM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en Sn separado con membranas de intercambio aniónico.
◆	L-2-X-BPM	Reactor de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo con catalizadores basados en X separado con membranas de intercambio aniónico.

G – Alimentación del cátodo en fase vapor-gas ; **L** – Alimentación del cátodo en fase líquida
1 – Reactor no dividido ; **2** – Reactor de dos compartimentos ; **3** - Reactor de tres compartimentos
Bi – Catalizadores basados en Bi ; **Sn** – Catalizadores basados en Sn ;
X – catalizadores basados en Pb, In, en aleaciones bimetálicas, mezcla de metales, diamante dopado con boro y en base a carbono dopado con boro;
CEM – Membranas de intercambio catiónico ; **AEM** – Membrana de intercambio aniónico, y
BPM – Membranas bipolares

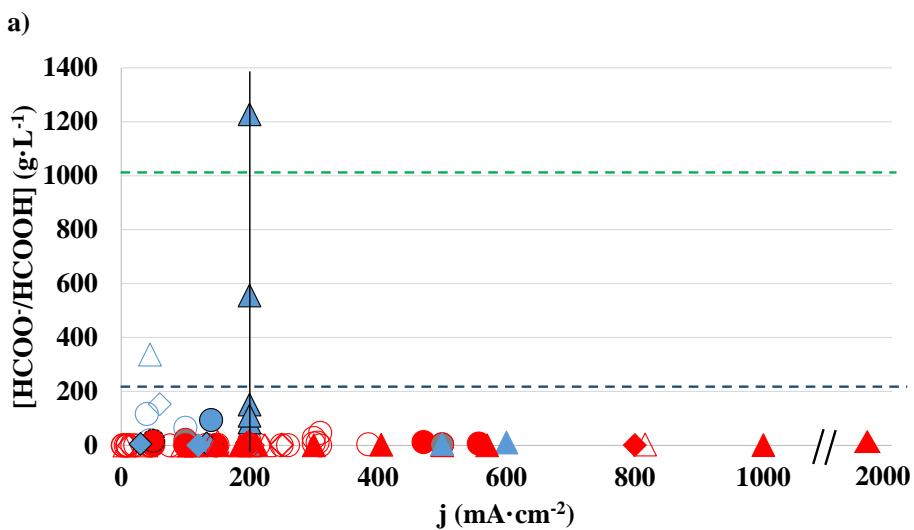
2.2.1.1. Evaluación de la concentración de ácido fórmico o formiato

La Figura 2.7 muestra la $[HCOO^-/HCOOH]$ de los diferentes trabajos analizados en el artículo de revisión en función de la j . Debido a la variación en los valores de concentración del producto objetivo reportados, esta figura se ha dividido en dos gráficos a escalas diferentes: Figuras 2.7a y 2.7b.

Aunque se desean $[HCOO^-/HCOOH]$ por encima del 85% en peso ($1020 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para uso comercial (representado por la línea punteada verde en la Figura 2.7a), se ha encontrado que concentraciones cercanas al 21% en peso ($218 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, línea punteada azul en la Figura 2.7a) pueden reducir los costos energéticos asociados con las etapas de purificación posteriores, haciendo así que los procesos continuos electroquímicos de $HCOO^-$ y $HCOOH$ sean ambientalmente sostenibles (Rumayor et al., 2019). Además, se ha sugerido que las $j > 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ son consideradas comercialmente relevantes para minimizar el gasto de capital de la unidad de conversión a niveles económicamente atractivos (Burdyny and Smith, 2019). Teniendo en cuenta estos umbrales, la Figura 2.7a muestra que no hay estudios ubicados en la parte superior derecha; es decir, aún no hay trabajos que logren $[HCOO^-/HCOOH]$ superiores al valor comercial más común del 85%, con j operativas $> 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Las $[HCOO^-/HCOOH]$ más altas reportadas en los trabajos analizados utilizaron una corriente de CO_2 humidificado a la entrada del compartimento catódico del reactor electroquímico y electrocatalizadores catódicos basados en Bi, aunque se obtuvieron a una j máxima de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 2.7a). En primer lugar, Fan et al. (Fan et al., 2020) alcanzó la concentración más alta (hasta $1228,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo el único enfoque que supera las $[HCOOH]$ más comunes comercialmente) mediante el uso de un reactor de tres compartimentos con Bi-GDE a una j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Además, Xia et al. (Xia et al., 2019) también obtuvieron resultados notables en términos de concentración ($556,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) empleando un reactor de tres compartimentos con cátodo a base de bismuto a j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Como se muestra en la Figura 2.7a, el tercer estudio que informa concentraciones por encima del umbral de $218 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ sugerido para que el proceso sea ambientalmente sostenible (Rumayor et al., 2019) es el de Díaz-Sainz et al. (Díaz-Sainz et al., 2021), quienes lograron $[HCOO^-]$ de $337,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a j de $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ con un reactor de dos compartimentos separados por CEM, también utilizando Bi-GDE como cátodo.

La Figura 2.7a también muestra que algunas aproximaciones con reactores electroquímicos alimentados con una alimentación en fase gas en el cátodo (símbolos rellenos de azul) obtienen $[\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}]$ de producto cercanas al 21% en peso a $j \leq 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En contraste, los estudios que utilizan alimentación líquida pueden operar a j aún más altas (hasta casi $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, como se observa en la Figura 2.7), debido a la mayor conductividad iónica del electrolito acuoso. Sin embargo, la Figura 2.7b también revela claramente que las concentraciones de producto en los trabajos que utilizan electrolito líquido (color rojo) son más bajas ($<50,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, llegando incluso en muchos casos a $<5,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) en comparación con aquellos con alimentación gaseosa (color azul). En este sentido, los reactores electroquímicos de dos compartimentos con alimentación acuosa y separados por una CEM con catalizadores catódicos a base de Sn reportan concentraciones de producto cercanas a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $j > 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (representando aproximadamente un tercio de los estudios en este análisis). Por ejemplo, Li y Oloman (Li and Oloman, 2007) alcanzaron las concentraciones más altas de producto de $46,35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a j de $310 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para reactores con alimentación acuosa (círculo blanco con un contorno rojo, Figura 2.7b). Recientemente, Merino-García et al.(Merino-Garcia et al., 2021) obtuvieron $[\text{HCOO}^-]$ de $27,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ empleando un reactor de dos compartimentos a j de $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este estudio implementó nanopartículas de SnO_2 con un tamaño promedio de 2 nm como electrocatalizadores en el cátodo. También se ha observado que las celdas de dos compartimentos con catalizadores catódicos a base de Bi permiten suministrar j de hasta casi $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y obtener concentraciones de producto $<11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fan et al., 2021; Xing et al. 2021).

Finalmente, cabe destacar que más del 60% de los estudios ubicados en la parte inferior izquierda de la Figura 2.7b (con $[\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}] < 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $j < 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) emplean reactores de dos compartimentos con alimentación acuosa y CEMs.



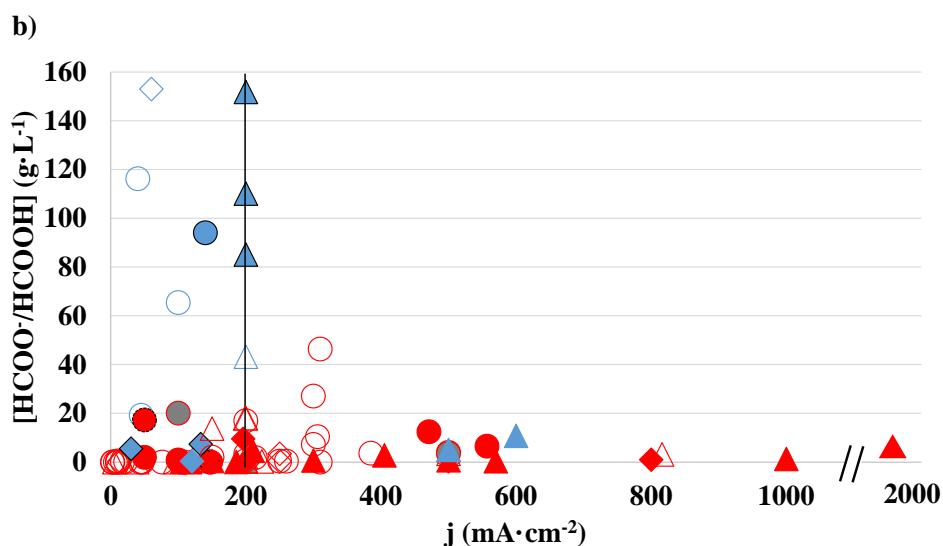


Figura 2.7. $[\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}]$ frente a la j . (a) muestra en una escala de eje Y superior (0-1400 g L^{-1}) las concentraciones de producto más elevadas registradas por los reactores con alimentación gaseosa; (b) presenta una escala de eje Y inferior (0-160 g L^{-1}) que muestra principalmente las concentraciones de $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$ de los reactores con alimentación acuosa. \triangle G-2-Bi-CEM; \circ G-2-Sn-CEM; \diamond G-2-X-CEM; \blacktriangle G-2-Bi-AEM; \blacklozenge G-2-X-AEM; \blacktriangledown G-3-Bi; \bullet G-3-Sn; \blacklozenge G-3-X; \bullet L-1-Sn; \blacklozenge L-1-X; \triangle L-2-Bi-CEM; \circ L-2-Sn-CEM; \diamond L-2-X-CEM; \blacktriangle L-2-Bi-AEM; \bullet L-2-Sn-AEM; \blacklozenge L-2-X-AEM; \blacktriangle L-2-Bi-BPM; \circ L-2-Sn-BPM; \diamond L-2-X-BPM. Las abreviaturas y símbolos se detallan en la Tabla 2.1. La línea horizontal verde discontinua corresponde al valor de concentración de producto comercial más común (1020 g L^{-1}) y la línea horizontal azul discontinua representa la concentración de producto objetivo (218 g L^{-1}) para un proceso sostenible desde el punto de vista medioambiental. La línea negra vertical es el umbral a partir del cual las j aplicadas son comercialmente relevantes (200 mA cm^{-2}).

2.2.1.2. Análisis de la eficiencia Faradaica hacia el ácido fórmico o formiato

La Figura 2.8 representa los valores de FE en función de las j . Para facilitar el análisis, la Figura 2.8 se puede dividir en secciones considerando umbrales representativos, como FE para HCOO^- o HCOOH del 90% y una j de 200 mA cm^{-2} . Una FE para HCOO^- o HCOOH superior al 90% reduce las necesidades de separación y disminuye la corriente total requerida para una r objetivo (Bushuyev et al., 2018; Kibria et al., 2019). Además, estas altas FEs pueden combinarse con j comercialmente relevantes superiores a 200 mA cm^{-2} (Burdyny and Smith, 2019; Rabiee et al., 2021). En general, la Figura 2.8 muestra que los reactores con alimentación acuosa obtienen FEs elevadas para HCOO^- o HCOOH a j más altas que los reactores con alimentación gaseosa.

Al observar la parte superior derecha de la Figura 2.8, se puede ver que los estudios con FEs $>90\%$ y $j > 200 \text{ mA cm}^{-2}$ han empleado principalmente reactores de dos compartimentos con alimentación acuosa (representando el 90% de los estudios ubicados en esa sección). Específicamente, estas configuraciones utilizaron AEMs y electrocatalizadores a base de Bi e In, logrando FEs del 93% a j de hasta 1 A cm^{-2} (Fan et al. 2021; Grigioni et al., 2021).

La sección superior izquierda de la Figura 2.8 está dominada por reactores electroquímicos con alimentación acuosa, logrando FEs >90% para HCOO^- o HCOOH , pero a $j \leq 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Algunos estudios han mostrado FEs altas (~100%) con alimentación acuosa en el lado del cátodo. Cao et al.(Cao et al., 2020) utilizaron electrocatalizadores a base de Bi para obtener FEs ~100% a j de hasta $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ utilizando un reactor de dos compartimentos separados por una BPM. Solo algunas aproximaciones que utilizan corrientes de CO_2 humidificado en el cátodo se encuentran en esta sección superior izquierda de la Figura 2.8. Específicamente, los reactores de tres compartimentos logran FEs (hasta 94%) a j más altas ($<140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) que los logrados por las celdas electroquímicas de dos compartimentos ($<100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Por ejemplo, Yang et al. (Yang et al., 2017) obtuvieron FEs del 94% a j de $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ utilizando un reactor de tres compartimentos con catalizadores a base de Sn.

Solo algunos trabajos, principalmente utilizando reactores de dos compartimentos con alimentación acuosa y CEMs y catalizadores catódicos a base de Sn, se encuentran en la sección inferior derecha de la Figura 2.8; es decir, operan a j elevadas $>200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pero logran FEs <90%. En este sentido, Sen et al.(Sen et al., 2019) obtuvieron FEs del 72% a j de $385 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Li and Oloman (Li and Oloman, 2007) alcanzaron FEs del 63% a j de $310 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sin embargo, Díaz-Sainz et al. (Díaz-Sainz et al., 2022) alcanzaron FEs del 74% a j más altas de $600 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ utilizando un reactor de dos compartimentos con alimentación gaseosa con AEM (Sustainion 37-50) y catalizadores de cátodo a base de Bi, y Zelocualtecatl Montiel et al. (Zelocualtecatl Montiel et al., 2022) obtuvieron FEs del 69% a j de hasta $1936 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En última instancia, la sección inferior izquierda de la Figura 2.8 exhibe los estudios con FEs <90% a $j \leq 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La mayoría de los trabajos descritos en esta sección utilizan reactores de dos compartimentos con alimentación acuosa. Además, los catalizadores de cátodo a base de Sn obtienen una amplia gama de valores de FE (27–76%) a $j < 150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por otro lado, los estudios que emplean catalizadores de cátodo a base de bismuto logran aumentar las j por encima de $160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. No obstante, los catalizadores a base de Bi se utilizan principalmente en reactores de tres compartimentos con corrientes de CO_2 humidificado en el lado del cátodo.

Los estudios con las concentraciones de producto más elevadas (<1228,00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) informaron bajas FEs (<40%) a j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (triángulo azul con contorno negro) (Fan et al., 2020; Xia et al., 2019). Sin embargo, estos estudios también reportaron mejores FEs para el HCOOH bajo diferentes condiciones de operación. Por ejemplo, al aumentar el caudal volumétrico de N_2 humidificado en el compartimento central a un valor de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, se lograron FEs del 80% a j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a expensas de reducir la concentración del producto a $85,10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Xia et al., 2019). Resultados similares fueron observados por Fan et al. (Fan et al., 2020), en los cuales al incrementar el caudal de N_2 humidificado en el compartimento central de 20 a $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, se obtuvieron concentraciones de producto de $110,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con FEs del 72% a j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

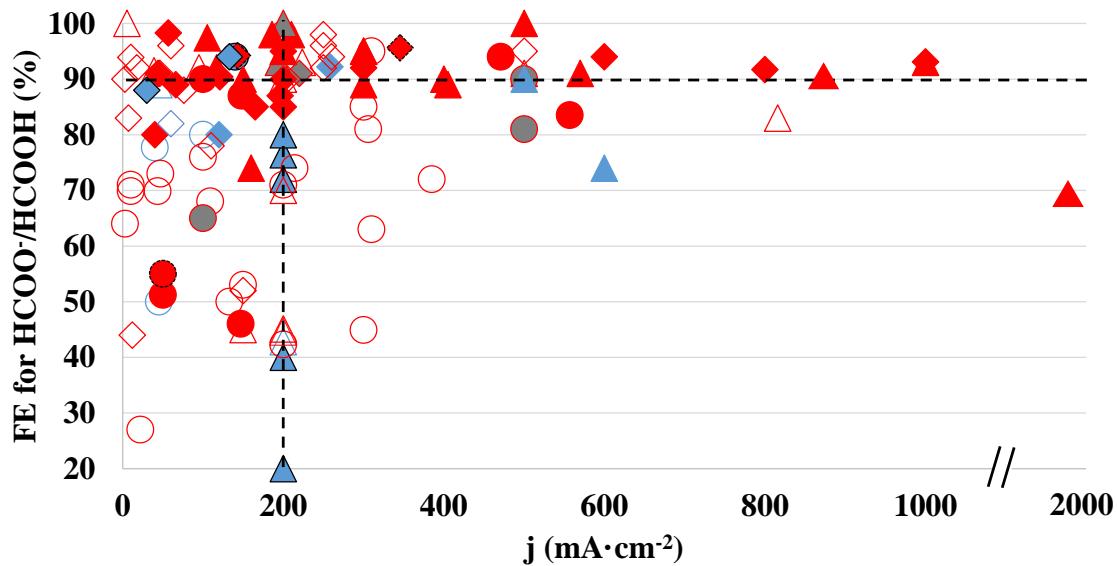


Figura 2.8. FE para HCOO^- o HCOOH frente a la j . La leyenda de los gráficos es la siguiente: \triangle G-2-Bi-CEM; \circ G-2-Sn-CEM; \diamond G-2-X-CEM; \blacktriangle G-2-Bi-AEM; \blacklozenge G-2-X-AEM; \blacktriangleleft G-3-Bi; G-3-Sn; \bullet G-3-X; \blacklozenge L-1-Sn; \bullet L-1-X; \blacklozenge L-2-Bi-CEM; \blacktriangle L-2-Bi-CEM; \circ L-2-Sn-CEM; \diamond L-2-X-CEM; \blacktriangle L-2-Bi-AEM; \bullet L-2-Sn-AEM; \blacklozenge L-2-X-AEM; \blacktriangleleft L-2-Bi-BPM; \circ L-2-Sn-BPM; \blacklozenge L-2-X-BPM. Las abreviaturas y símbolos se detallan en la Tabla 2.1. La línea negra horizontal discontinua muestra el valor de FE del 90 % establecido. La línea negra vertical discontinua es el umbral a partir del cual las j aplicadas son comercialmente relevantes ($200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

2.2.1.3. Análisis de la velocidad de producción de ácido fórmico o formiato

Las r se han obtenido para las condiciones de operación con las concentraciones de producto más altas. La Figura 2.9 muestra la influencia de la r en función de la j . La r sigue generalmente una tendencia creciente casi lineal con el aumento de la j (Figura 2.9).

En esta figura, solo el 35% de los estudios se encuentran más allá del umbral (línea punteada negra en la Figura 2.9) de j comercialmente relevantes (Burdyn and Smith, 2019), operando a $j > 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Todos estos estudios han utilizado reactores de dos compartimentos con alimentación acuosa en el cátodo, con la excepción de Lu et al. (Lu et al., 2017) (reactor no dividido), Wang et al. (Wang et al., 2021) y Díaz-Sainz et al. (Díaz-Sainz et al., 2022) (ambos utilizando un reactor alimentado con CO_2 humidificado). Los reactores de dos compartimentos alimentados con disoluciones acuosas y separados por una AEM han reportado los mejores resultados en términos de r . Zelocualtecatl Montiel et al. (Zelocualtecatl Montiel et al., 2022) alcanzaron r de $69,88 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a las j más altas, llegando casi a $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mediante el uso de un reactor de flujo de dos compartimentos con alimentación acuosa equipado con AEM. Similarmente, Fan et al. (Fan et al., 2021) y Grigioni et al. (Grigioni et al., 2021) también utilizaron altas j de $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y obtuvieron r relevantes de hasta $48,00 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. El uso de una alimentación acuosa alcalina en ambos compartimentos mejoró el rendimiento electroquímico de

la AEM en estos estudios. Xing et al.(Xing et al., 2021) disminuyó las j y utilizó una CEM (Nafion 1110) que operaba con alimentación acuosa alcalina en ambos compartimentos, permitiendo operar a j de $816 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y obteniendo r de $35,08 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Es notable que, aunque los reactores con corriente de entrada humidificada de CO_2 lograron las concentraciones de producto más altas (Sección 2.2.1.1), esta configuración no pudo obtener r superiores a $22,9 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Esto podría atribuirse al hecho de que estos estudios no operaron a j superiores a $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, principalmente debido a la baja conductividad iónica de los medios gaseosos en comparación con los acuosos (Díaz-Sainz et al., 2022). En este contexto, Díaz-Sainz et al. (Díaz-Sainz et al., 2022) lograron las r más altas de $22,90 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a j de $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ con una celda de dos compartimentos con AEM (Sustainion 37-50). Wang et al.(Wang et al., 2021) obtuvieron r de $12,33 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a j de $258 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ utilizando la misma configuración de reactor que Díaz-Sainz et al. (Díaz-Sainz et al., 2022) y una AEM (Sustainion 37-50).

Según la naturaleza de los electrocatalizadores de cátodo empleados, se puede concluir que los catalizadores a base de Bi y Sn logran las mejores actuaciones en términos de r , con la excepción de Grigioni et al.(Grigioni et al., 2021), que utilizó catalizadores a base de In, y Lu et al. (Lu et al., 2017), que utilizó catalizadores a base de Pb. Los catalizadores a base de Bi y Sn han sido ampliamente estudiados en un amplio rango de j en el desarrollo de la reducción ERCO_2 continua a HCOO^- o HCOOH , lo que ha resultado en un amplio rango de valores de r .

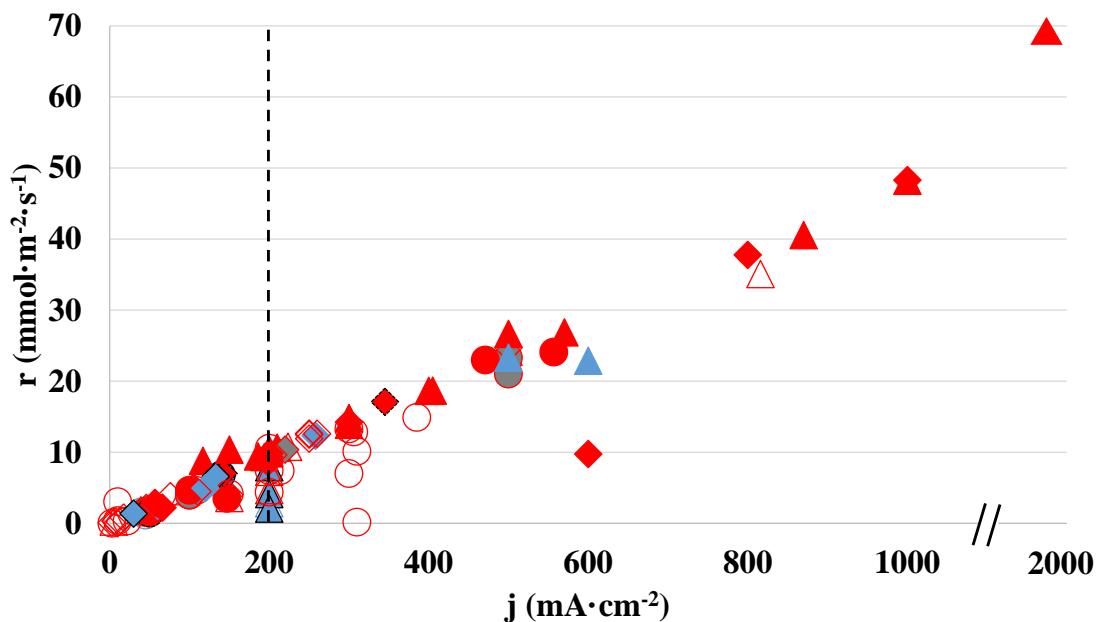


Figura 2.9. r frente a la j . La leyenda de los gráficos es la siguiente: \triangle G-2-Bi-CEM; \circ G-2-Sn-CEM; \diamond G-2-X-CEM; \blacktriangle G-2-Bi-AEM; \blacklozenge G-2-X-AEM; \blacktriangledown G-3-Bi; \bullet G-3-Sn; \blacklozenge G-3-X; \bullet L-1-Sn; \blacklozenge L-1-X; \blacktriangle L-2-Bi-CEM; \circ L-2-Sn-CEM; \diamond L-2-X-CEM; \blacktriangle L-2-Bi-AEM; \bullet L-2-Sn-AEM; \blacklozenge L-2-X-AEM; \blacktriangle L-2-Bi-BPM; \circ L-2-Sn-BPM; \blacklozenge L-2-X-BPM. Las abreviaturas y símbolos se detallan en la Tabla 2.1. La línea negra vertical discontinua es el umbral a partir del cual las j aplicadas son comercialmente relevantes ($200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

2.2.1.4. Análisis del consumo energético

La Figura 2.10 representa el análisis del rendimiento en términos de una combinación de EC por kmol de $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$ y FE para estos productos. Varios estudios no han informado el EC por kmol de HCOO^- o HCOOH ; por lo tanto, la cantidad de datos para el análisis en esta sección es menor que en las anteriores. Menos del 15% de los estudios han informado explícitamente sobre el EC y el 23% ha proporcionado información suficiente para permitir estimar el EC.

El escenario más favorable sería estar lo más cerca posible de la esquina inferior derecha en la Figura 2.10 (es decir, la FE más alta combinada con el EC más bajo). Solo se encuentran algunas aproximaciones en esta área inferior derecha de la Figura 2.10 y están principalmente basadas en reactores electroquímicos de dos compartimentos con alimentación acuosa. Específicamente, las aproximaciones que utilizan esta configuración de reactor con catalizadores de cátodo a base de Bi logran bajos EC ($<164 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$) con FE altas hacia el producto objetivo ($>92\%$). En este contexto, Wu et al. (Wu et al., 2021) lograron el EC más bajo ($90 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$) con un 92% de FE entre los estudios analizados en esta revisión, empleando un reactor de dos compartimentos con AEM y un catalizador de Bi en el cátodo. La coproducción de HCOO^- en ambos electrodos y la implementación de una AEM fueron responsables de esta bajo EC.

Otros trabajos con corrientes de CO_2 humidificado en el cátodo también han informado ECs $<200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ con FEs $>90\%$. Wang et al. (Wang et al., 2021) utilizaron un reactor de dos compartimentos con AEM y un catalizador de cátodo a base de In para obtener un bajo EC de $157 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ con un 92% de FE. Empleando un reactor de dos compartimentos con CEM y un catalizador de cátodo a base de Bi, Díaz-Sainz et al. (Díaz-Sainz et al., 2021) obtuvieron un bajo EC de $180 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ con una FE cercana al 90%. Por otro lado, el reactor de tres compartimentos con catalizadores a base de Sn implementado por Yang et al. (Yang et al., 2017) aumentó ligeramente el EC a $200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ con un 94% de FE.

Dos estudios con reactores de dos compartimentos con CEM y catalizadores de cátodo a base de estaño han informado ECs de $200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ con FEs $<90\%$, situándose en la sección inferior izquierda de la Figura 2.10. Por un lado, Lee et al. (Lee et al., 2018) lograron un EC de solo $152 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ con FEs del 78% para el producto, operando con una corriente de CO_2 humidificado en el lado del cátodo. Por otro lado, Sen et al. (Sen et al., 2019) obtuvieron ECs de 163 y $182 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ con FEs del 74 y 72%, respectivamente, mediante el uso de diferentes catalizadores de cátodo a base de Sn en una celda electroquímica con alimentación acuosa.

Representadas en la parte superior derecha de la Figura 2.10 (muy buenas FEs $>90\%$ y EC $>200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$), los reactores alimentados con gas con aleaciones metálicas y catalizadores catódicos a base de Bi obtienen ECs más bajos con valores de FE similares a los obtenidos en otros estudios con celdas electroquímicas de dos compartimentos alimentadas con disoluciones acuosas. Específicamente, Zheng et al. (Zheng et al., 2021) utilizaron un reactor de tres

compartimentos con catalizadores de cátodo de aleaciones de Cu y Pb, logrando un EC de 214 kWh·kmol⁻¹ con un 94% de FE. Jiang y colaboradores (Jiang et al., 2022) obtuvieron un interesante EC de 207 kWh·kmol⁻¹ con una FE del 90% mediante un reactor de flujo MEA.

Finalmente, al observar la Figura 2.10, es importante destacar que la mayoría de los estudios que informan sobre el EC están situados en la sección superior izquierda; es decir, tienen un EC alto con una FE baja. Casi la mitad de los documentos con EC >200 kWh·kmol⁻¹ y FEs <90% han sido informados por reactores electroquímicos de dos compartimentos con CEM y catalizadores a base de Sn (círculo blanco con contorno rojo en la parte superior izquierda de la Figura 2.10). Por ejemplo, Merino-Garcia et al.(Merino-Garcia et al., 2021) informaron un alto EC de 752 kWh·kmol⁻¹ con FEs del 45% para HCOO⁻, y una alta j de 300 mA·cm⁻² durante hasta 10 h. Este alto EC también se atribuyó en parte a las pérdidas eléctricas convertidas en calor debido al efecto Joule observado en el reactor durante la ERCO₂.

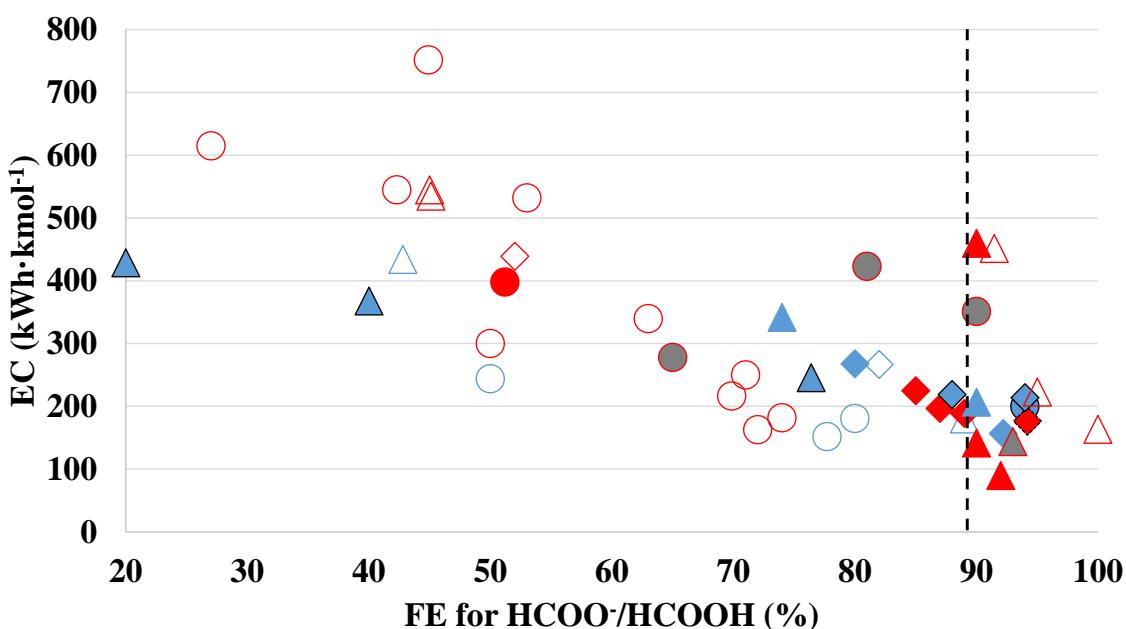


Figura 2.10. EC por kmol de HCOO⁻ o HCOOH frente a la FE para HCOO⁻ o HCOOH. La leyenda de los gráficos es la siguiente: △ G-2-Bi-CEM; ○ G-2-Sn-CEM; ◇ G-2-X-CEM; ▲ G-2-Bi-AEM; ◆ G-2-X-AEM; ▲ G-3-Bi; ● G-3-Sn; ◆ G-3-X; ● L-1-Sn; ◆ L-1-X; △ L-2-Bi-CEM; ○ L-2-Sn-CEM; ◇ L-2-X-CEM; ▲ L-2-Bi-AEM; ● L-2-Sn-AEM; ◆ L-2-X-AEM; ▲ L-2-Bi-BPM; ○ L-2-Sn-BPM; ◇ L-2-X-BPM. Las abreviaturas y símbolos se detallan en la Tabla 2.1. La línea negra vertical discontinua es el valor de FE del 90%.

2.2.1.5. Rendimiento en operación a largo plazo

La estabilidad a largo plazo jugará un papel clave en la futura implementación práctica de los procesos de ERCO₂. Para evaluar la estabilidad de los trabajos para la reducción electroquímica continua de CO₂ a HCOO⁻ o HCOOH, se necesitan estudios a largo plazo, con tiempos de

operación del orden de cientos o miles de horas. Sin embargo, apenas una tercera parte de los 124 estudios analizados en el artículo de revisión ha llevado a cabo algún tipo de experimento con tiempos de operación superiores a 10 horas, y solo nueve de ellos tienen tiempos de operación superiores a 100 horas (Fan et al., 2020; Li et al., 2021; Park and Shin, 2021; Xia et al., 2019, Yang et al., 2017, 2020; Zhang et al., 2022; Zhang et al., 2021, Zheng et al., 2021). El número de estudios que ha incluido algunas pruebas con tiempos del orden de miles de horas se reduce a solo dos (Li et al., 2021; Yang et al., 2020).

Se deben destacar algunos estudios que operan durante 100 horas o más, logrando excelentes compromisos entre algunas figuras de mérito. Por ejemplo, Zhang et al. (Zhang et al., 2021) operaron con éxito un reactor de dos compartimentos separado por una AEM a una j de 350 mA·cm⁻², obteniendo FE >90% durante 110 horas. Li et al. (Li et al., 2021) utilizaron una alimentación de CO₂ humidificado en un reactor de dos compartimentos alcanzando [HCOO⁻] de 153 g·L⁻¹ durante 100 horas de operación. En este mismo trabajo, con una alimentación líquida en el cátodo, se obtuvieron FE >90% a j de 100 mA·cm⁻² durante 2400 horas. Yang et al.(Yang et al., 2017) emplearon un reactor de tres compartimentos con catalizadores a base de Sn logrando [HCOOH] prometedoras superiores al 15% en peso a voltajes absolutos de celda de 3,3–3,4 V durante 550 horas. Park and Shin (Park and Shin, 2021) obtuvieron excelentes resultados al poder trabajar a j modestas de 50 mA·cm⁻² durante períodos prolongados de más de 900 horas. Finalmente, las 1000 horas de operación del reactor de tres compartimentos con catalizadores a base de Bi de Yang et al.(Yang et al., 2020), que permitieron obtener [HCOOH] superiores al 10% en peso a j comercialmente relevantes de 200 mA·cm⁻², pueden ser destacadas.

La formación de sales puede ser un problema significativo para mantener el rendimiento a largo plazo de los reactores de reducción electroquímica de CO₂, especialmente cuando se operan a densidades de corriente elevadas. A tasas de reacción elevadas, las reacciones electroquímicas en el cátodo pueden generar grandes cantidades de iones hidróxido que pueden interactuar con el CO₂, dando lugar a la formación de cantidades considerable de aniones (bi)carbonato. Los límites de solubilidad de estas especies se alcanzan en presencia de suficientes cationes de electrolito, lo que lleva a condiciones de "precipitación de sales" en los compartimentos del cátodo (Sasseburg et al., 2023). La precipitación de sales en estructuras porosas del cátodo puede reducir progresivamente el transporte masivo de CO₂, reduciendo así la eficiencia de conversión de CO₂ y limitando la operación selectiva y a largo plazo de electrolizadores de CO₂ (Xu et al., 2021). Varios estudios sobre la ERCO₂ continua a HCOO⁻ o HCOOH analizados en este trabajo han informado sobre el problema de la formación perjudicial de sales de carbonato después de varias horas de operación (por ejemplo, referencias (De Mot et al., 2019; Fan et al., 2021; Jiang et al., 2022, Liu et al., 2022; Yao et al., 2022; Zhang et al., 2022)). Algunos trabajos han informado estrategias para abordar este problema, basadas esencialmente en refrescar

periódicamente los electrolitos (por ejemplo, referencias (Choi et al., 2021; Li et al., 2021)) o aumentar la disponibilidad de agua (De Mot et al., 2020). Por ejemplo, Li et al. (Li et al., 2021) cambiaron los electrolitos cada 48 horas durante las 2400 horas de operación continua para reducir los precipitados de carbonato. En sus pruebas de estabilidad de 25 horas, De Mot et al. (De Mot et al., 2020) evitaron la precipitación de sales aumentando la disponibilidad de agua mediante la inyección directa de agua, aunque a expensas de diluir la concentración de HCOO^- en la corriente de producto.

En la literatura, se han propuesto diversas estrategias y enfoques operativos para prevenir o revertir la precipitación de sales y mantener la electrorreducción a largo plazo de CO_2 a diferentes productos además de HCOOH o HCOO^- . Todas estas estrategias tienen como objetivo evitar los límites de solubilidad de las sales de carbonato, centrándose en la concentración de cationes, aniones o agua (Sassenburg et al., 2023). Algunos de estas aproximaciones se basan en modificar la concentración y composición del electrolito, es decir, disminuir la concentración de cationes en el electrolito o eliminarlos por completo del sistema (ver, por ejemplo, ref (O'Brien et al., 2021)), o cambiar la naturaleza del catión del electrolito (ver, por ejemplo, Cofell et al. (Cofell et al., 2021), quienes informaron que la velocidad de deposición de carbonato disminuyó al cambiar el electrolito de KOH a CsOH en pruebas a largo plazo para la ERCO_2 a CO). Otras aproximaciones para tratar la precipitación de sales se basan en operar el reactor utilizando un modo de electrólisis pulsada con un voltaje de regeneración periódico que tiene como objetivo redistribuir los cationes y los aniones de carbonato y, por lo tanto, mantener su concentración dentro de niveles que eviten la precipitación (Cofell et al., 2022; Xu et al., 2021). Un excelente ejemplo es el trabajo de Xu et al. (Xu et al., 2021), donde evitaron la formación de sales alternando el voltaje de celda aplicado entre un voltaje operativo y un voltaje de regeneración más bajo, lo que permitió que la electrólisis operara durante 157 horas a j elevadas de hasta $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y manteniendo las FEs de hasta un 80% para productos C2. También se ha destacado la ERCO_2 en medio ácido como una vía para reducir la formación de carbonatos a casi cero (Huang et al., 2021). Los entornos alcalinos y neutros suelen considerarse porque, en condiciones ácidas, la reacción de evolución de hidrógeno es cinéticamente más favorable y compite con la reducción de CO_2 . Sin embargo, el uso de condiciones ácidas debe ser considerado cuidadosamente en futuros estudios, alentados por resultados excelentes como los de Huang et al. (Huang et al., 2021), quienes informaron una estrategia de aumento de cationes para acelerar la cinética de activación de CO_2 y lograron una eficiente ERCO_2 a productos multicarbono (C_2H_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y 1-propanol) a $1,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en ácido fuerte. Finalmente, se ha sugerido el uso de BPMs en lugar de una membrana monopolar, para volver a convertir cualquier (bi)carbonato formado en CO_2 al proporcionar protones al compartimento catódico, como una opción para reducir la formación de sales (Sassenburg et al., 2023). Sin embargo, el uso de una BPM también puede presentar problemas, como una mayor resistencia ohmica de carga, lo que resulta en voltajes de celda más altos que una membrana monopolar más delgada. En este sentido, es importante destacar que

las diferentes estrategias mencionadas para prevenir o revertir la formación de sales pueden aumentar la estabilidad y el tiempo de operación del reactor electroquímico, pero a expensas de disminuir otras métricas; por ejemplo, como se mencionó, el aumento de la inyección de agua reduce la concentración del producto; o estrategias como el uso de una BPM, la disminución de la concentración de electrolito o su eliminación implican mayores voltajes de celda y, por lo tanto, mayores consumos de energía. Por consiguiente, para lograr un rendimiento eficiente a largo plazo de los reactores para la ERCO_2 a HCOOH o HCOO^- , será necesario implementar y mejorar soluciones para evitar el problema de la formación de sales en futuras investigaciones, teniendo en cuenta que es probable que afecten negativamente a otras figuras de mérito, y que se deberán realizar compromisos.

Otra aproximación sostiene que la estabilidad del catalizador del cátodo va menguando a medida que la ERCO_2 transcurre (Masel et al., 2021). En particular, Masel et al.(Masel et al., 2021) concluyó que la reducción paulatina de la FE del 80 al 65% se debió a lenta conversión del catalizador catódico basado en Bi_2O_3 en Bi metálico.

Ciertos hitos en la consecución de las diferentes figuras de mérito se han conseguido en la ERCO_2 continua hacia HCOO^- y HCOOH , sin embargo, no existe ningún trabajo que llegue a combinar todos estos requerimientos de forma simultánea. Por este motivo, debe seguir investigándose sobre esta temática, intentando satisfacer todos estos requerimientos o bien llegando a una compensación entre todos ellos. A pesar de ello, proyectos a escala semi-piloto ya han sido desarrollados por los grupos DNV GL (10253420B2, 2019) y Matra Venture (Pérez-Fortes and Tzimas, 2016), así como la comercialización de electrolizadores de CO_2 a escala laboratorio (Dioxide Materials™). Futuros trabajos deben explorar el empleo de electrolizadores de CO_2 para la producción continua de $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$ empleando mayores áreas geométricas ($>10 \text{ cm}^2$) (Chen et al., 2020; Fink et al., 2024), o bien plantear el diseño de electrolizadores apilados en varios stacks (Fink et al., 2024; She et al., 2024).

Esta sección ha permitido observar que los reactores alimentados por un electrolito líquido en el compartimento catódico permiten operar bajo un amplio rango de j , aspecto de suma importancia para observar la influencia de esta variable sobre la distribución de productos de la GOR. En cambio, los reactores alimentados por una corriente de CO_2 humidificado permiten incrementar sustancialmente la concentración de HCOO^- o HCOOH en el cátodo, factor crucial para el desarrollo de estos dispositivos electroquímicos a mayor escala. Teniendo en cuenta estos precedentes, así como los antecedentes del grupo con Bi-GDEs como cátodos y OER como contrareacción (Díaz-Sainz et al., 2019; 2021), se ha decidido estudiar detalladamente la ERCO_2 continua hacia HCOO^- acoplada con la GOR de un solo paso catalizada por materiales comerciales en base Pt.

2.2.2. Estudio de la electrorreducción de CO₂ a formiato en fase líquida: acoplamiento de la oxidación de glicerol con ánodos particulados de platino

Esta sección comienza con la investigación del proceso de ERCO₂ en fase líquida hacia HCOO⁻ acoplado con la GOR de un solo paso catalizada por un Pt-PE. Con el propósito de evaluar la viabilidad de integrar la ERCO₂ a HCOO⁻ con la GOR catalizada por materiales comerciales que contienen Pt, se propone mantener el Bi-GDE como cátodo. Además, esto permitirá realizar una comparación rigurosa con los trabajos previos emparejados con la OER (Díaz-Sainz et al., 2019). En esta sección se trabajó con una alimentación acuosa en los compartimentos catódico y anódico de la celda, respectivamente, con unas disoluciones acuosas basadas en KHCO₃ 0,45 M + KCl 0,5 M y KOH 1,0 M + Glicerol 1,0 M, respectivamente. Destaca la caracterización de los Pt/C-PE y el análisis de la influencia del Qa/A y la j como variables críticas en la operación en fase líquida. En esta etapa, se decidió operar en fase líquida en el cátodo, ya que este enfoque resulta considerablemente más sencillo de implementar en comparación con la alimentación de CO₂ humidificado, además de ser especialmente relevante para una primera aproximación en la que se planea acoplar la GOR en el ánodo con la ERCO₂ en el cátodo. Los resultados presentados en esta sección, que se encuentran detallados en la publicación del Journal of CO₂ Utilization (Capítulo 4.2), representan la primera vez en la literatura en que se acopla la GOR hacia productos de alto valor añadido de 3 carbonos con la ERCO₂ hacia HCOO⁻ trabajando con un solo paso de los reactivos a través del reactor.

2.2.2.1. Caracterización de los electrodos particulados de platino

Las imágenes SEM junto con el análisis EDS (figura 2.11) muestran claramente una distribución uniforme de las partículas del catalizador de Pt en toda la superficie del ánodo.

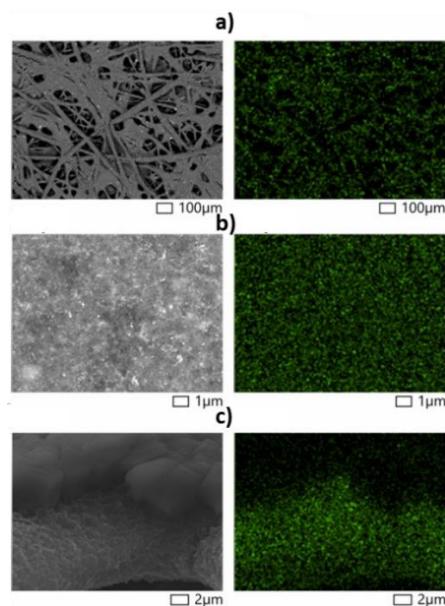


Figura 2.11. Imágenes SEM/EDS de la superficie (**a** y **b**) y sección transversal (**c**) de los Pt/C-PE con una carga metálica de 1 mg·cm⁻².

Además, la capa catalítica del Pt/C-PE, con una carga de catalizador de $1,00 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, presenta un espesor aproximado de $25 \mu\text{m}$, como se observa en las imágenes SEM y EDS de la sección transversal (figura 2.12).

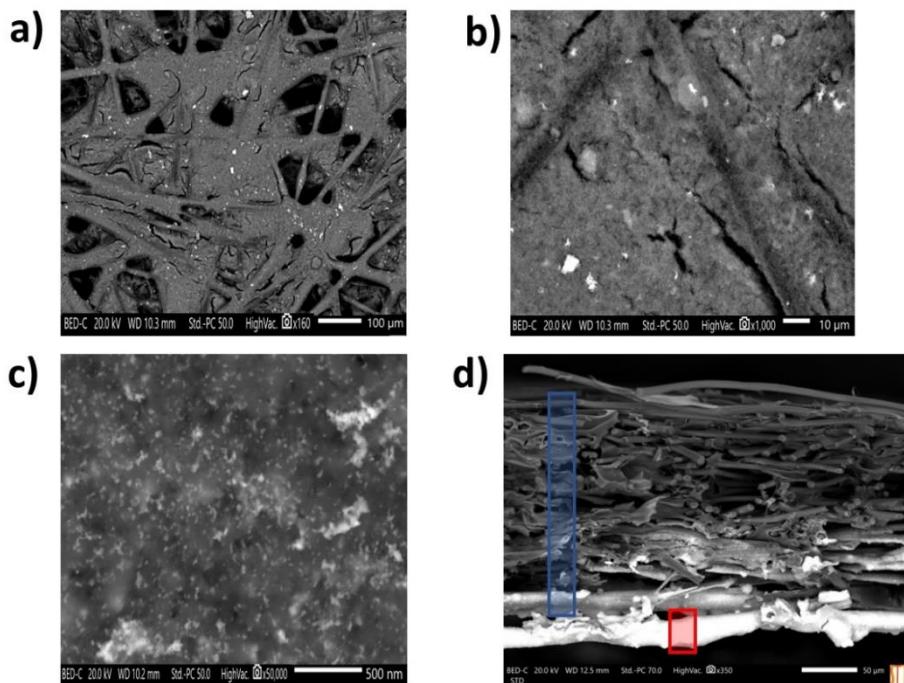


Figura 2.12. Imágenes adicionales de SEM de los electrodos Pt/C-PE a diferentes aumentos de la sección frontal del Pt/C-PE (**a, b, c**), incluyendo la sección transversal (**d**), donde la barra azul indica el espesor del sustrato de papel de carbono y la barra roja representa el espesor de la capa catalítica de Pt.

La caracterización electroquímica del Pt/C-PE se muestra en la figura 2.13. La CV del electrodo en H_2SO_4 0,5 M exhibe el perfil característico asociado a una superficie de Pt poliorientada (Solla-Gullón et al., 2008; Vidal-Iglesias et al., 2012). En resumen, las señales entre 0,05 y 0,4 V se atribuyen a la adsorción-desorción de hidrógeno. Es relevante destacar que estas características voltamétricas muestran cierta irreversibilidad debido al grosor de la capa catalítica ($\approx 25 \mu\text{m}$), lo que restringe el acceso de los reactivos al interior del electrodo (Sáez et al., 2009). La región de 0,4 a 0,8 V corresponde a una región de doble capa sin características distintivas. La superficie electroactiva del electrodo Pt/C-PE se determinó mediante la carga implicada en la región del hidrógeno, asumiendo $0,21 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la carga total después de restar la contribución de la carga de la doble capa. Para una porción del electrodo de aproximadamente $0,9 \text{ cm}^2$ de área geométrica, se calculó un valor de alrededor de 80 cm^2 de superficie electroactiva.

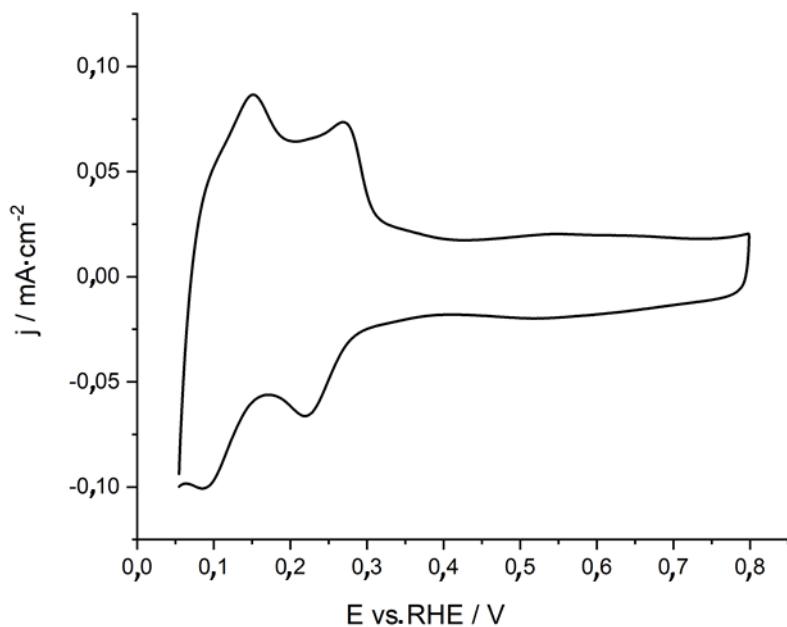


Figura 2.13. Respuesta de la voltametría cíclica del electrodo Pt/C-PE con una carga de 1 mg·cm⁻² en una solución H₂SO₄ 0,5 M saturada con Ar. Velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹.

2.2.2.2. Influencia del caudal de anolito por unidad de área geométrica

Esta sección se centra en analizar la influencia del Qa/A en la distribución de los productos de oxidación del glicerol. En la corriente de salida del anolito con 3 carbonos se identificaron principalmente GLAD, DHA, LAC y MOX, mientras que el GLYC fue el único producto cuantificado con 2 carbonos. Por otro lado, los productos más oxidados con solo 1 carbono fueron HCOO⁻ y CARB.

Inicialmente, al operar con una j, un Qa/A y un Qc/A de 45 mA·cm⁻², 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻² y 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻², respectivamente, la GOR se llevó a cabo simultáneamente en el ánodo con un rendimiento interesante. Se logró una X_{Gly} del 2,45% y un CB del 1,15%. Además, se detectaron diferentes productos en la corriente de salida del anolito, incluyendo LAC, GLAD, MOX, GLYC, HCOO⁻ y CARB. En detalle, HCOO⁻, LAC y GLAD alcanzaron concentraciones notables de 398, 256 y 396 mg·L⁻¹, respectivamente, mientras que MOX, GLYC y CARB se identificaron con concentraciones más bajas de 135, 159 y 44 mg·L⁻¹, respectivamente. Basándose en estas mediciones, se obtuvieron FEs interesantes hacia HCOO⁻ del 33,2 %, LAC del 11,6 %, GLAD del 13,9 %, MOX del 18,5 %, CARB del 5,4 % y GLYC del 11,2 %, lo que resultó en una FE acumulada en el ánodo cercana al 94 %. La FE acumulada restante puede atribuirse a pequeñas cantidades de CO₂ de la GOR y/o a la formación de O₂ de la competitiva OER (Huang et al., 2021).

Además, al operar con una j , un Q_a/A y un Q_c/A de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, la X_{Gly} aumentó hasta el 21,08 %, considerablemente más alta que la obtenida en experimentos anteriores, aunque el CB también se incrementó a un 19,1%. En estas condiciones de operación, se detectaron LAC, GLAD, MOX, GLYC, HCOO^- y CARB en la corriente de salida del anolito. Específicamente, las concentraciones de HCOO^- y GLAD alcanzaron valores de 553 y 579 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Además, se identificaron en menor medida LAC, GLYC, CARB y MOX, con concentraciones de 256, 269, 249 y 72 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Las FEs de estos productos de oxidación fueron similares a las condiciones previas consideradas, con la excepción de las FEs hacia el CARB del 19,2 % y MOX del 6,2 %, alcanzando una FE acumulada cercana al 91,6%. De esta manera, los productos C3 como MOX se re-oxidan a compuestos más simples. En general, al suministrarse j de hasta $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ genera potenciales anódicos más altos y, por lo tanto, mayores cantidades de los compuestos más oxidados (por ejemplo, CARB).

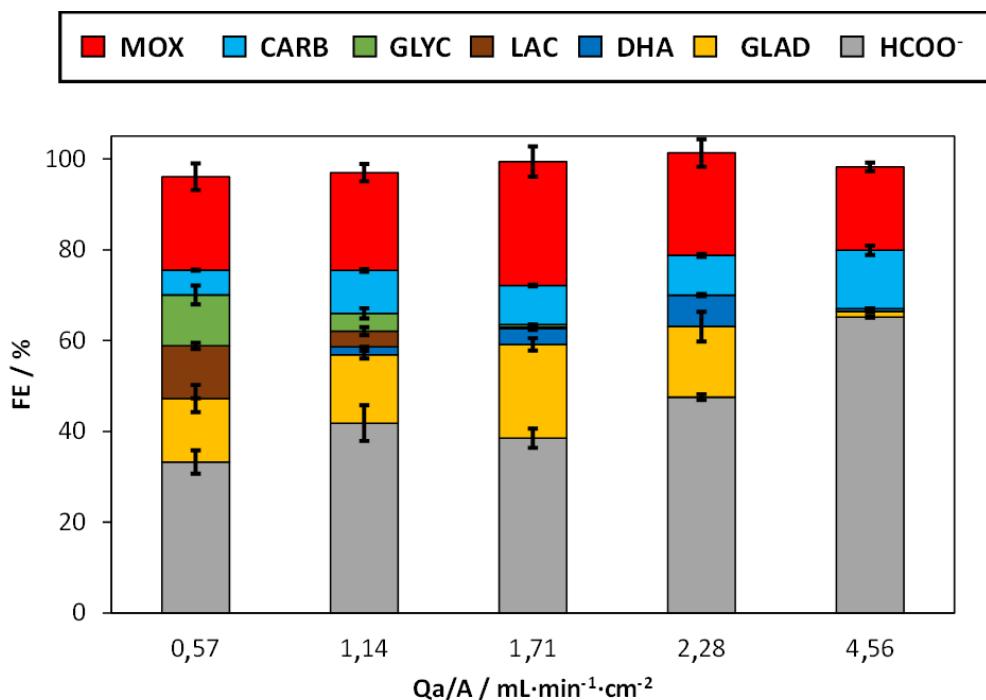
Los dos puntos experimentales anteriores se realizaron con un Q_a/A de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, con el objetivo de comparar los resultados en términos de producción de HCOO^- en el cátodo con estudios anteriores que utilizaron un DSA/ O_2 para llevar a cabo la OER (Díaz-Sainz et al., 2019). Sin embargo, estas condiciones de operación no permitieron detectar la DHA como el producto de mayor valor añadido. Dicho compuesto sufre degradación en medio alcalino (Birdja and Koper, 2017), por lo que es necesario reducir el tiempo de residencia de la DHA en este medio antes de la neutralización con la solución ácida (H_2SO_4 1,0 M). Por tanto, se realizaron diversas pruebas con diferentes Q_a/A : 1,14, 1,17, 2,28 y $4,56 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, fijando la j a 45 y a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, a un Q_c/A de 0,57 y $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente.

En primer lugar, al trabajar con un Q_c/A y una j de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, cuando el Q_a/A aumenta, las concentraciones de los productos de oxidación detectados generalmente disminuyen. La Figura 2.14 muestra los resultados obtenidos en términos de FEs (Fig. 2.14a) y r de cada producto (Fig. 2.14b), mostrando la influencia del Q_a/A en la distribución de productos de la GOR obtenidos en el ánodo trabajando en modo continuo a j de $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

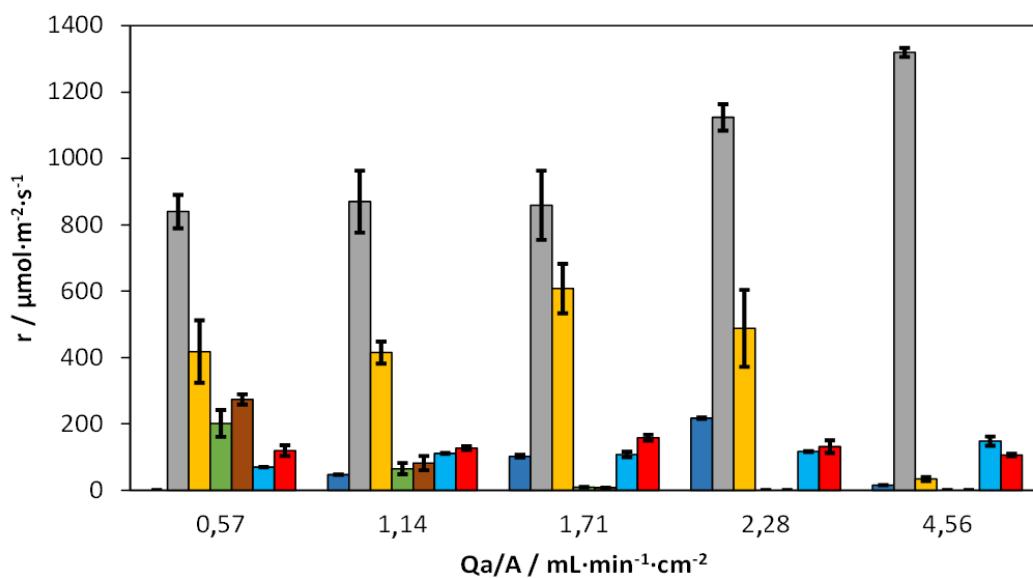
El análisis de la Figura 2.14 revela que la formación de productos C1 (especialmente de HCOO^-) se favorece enormemente al aumentar el Q_a/A . En contraste, tanto las FEs como las r de GLYC y LAC disminuyen cuando se incrementa el Q_a/A . Para estos Q_a/A , hay tiempos de residencia más largos de productos intermedios de la GOR como el GLAD o el GLYA, que a su vez se oxidan a compuestos como el GLYC, o a través de otras rutas y mediante el subsiguiente reordenamiento de Cannizaro para formar LAC (Figura 2.14c). Además, la reacción de Cannizzaro explica la ausencia de DHA en medios alcalinos en estas condiciones de operación (Birdja and Koper, 2017; Li and Harrington, 2021; Lima et al., 2020).

Además, es interesante destacar que los productos de oxidación C3, como GLAD y MOX, presentan un máximo en las r y FEs a un Qa/A de $1,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras que la DHA, como uno de los intermedios de la GOR, ni siquiera se detectó a un Qa/A de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sin embargo, al aumentar esta variable de $0,57$ a $2,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, se detectó una concentración importante de DHA de hasta $51,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mostrando r y FEs prometedoras de $217,29 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y $6,9\%$, respectivamente.

a)



b)



c)

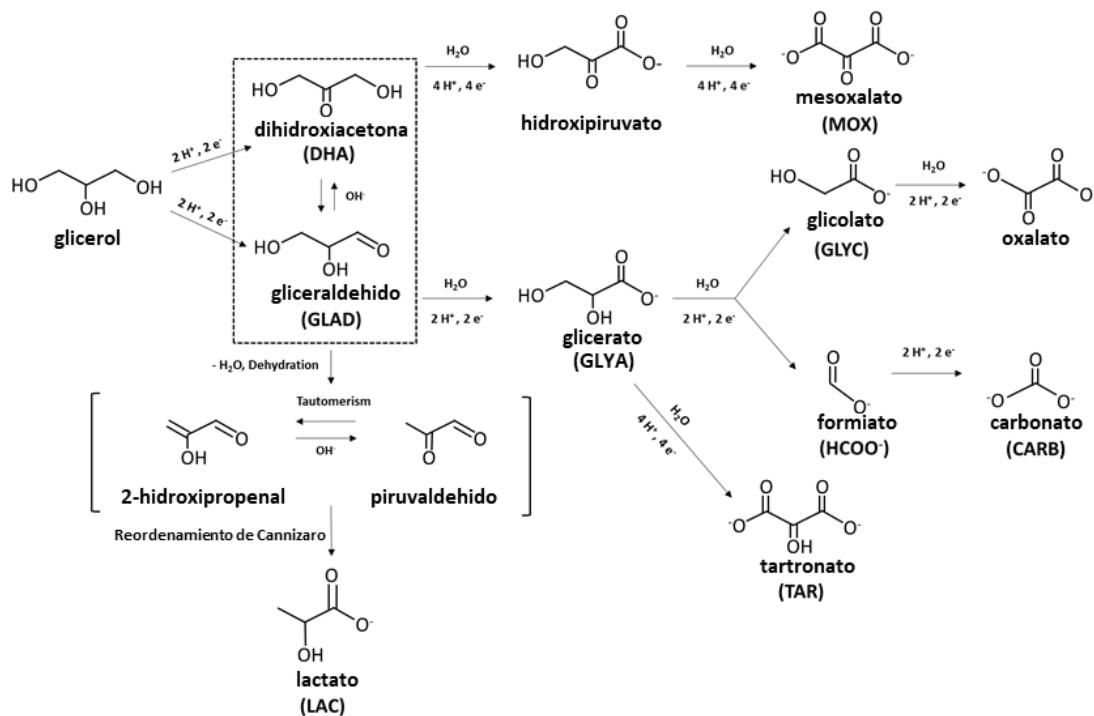


Figura 2.14. a) FEs y b) r de los productos de oxidación del glicerol cuantificados en función del Qa/A a j de 45 mA·cm⁻²; c) Posibles rutas de reacción para la oxidación de glicerol en condiciones alcalinas.

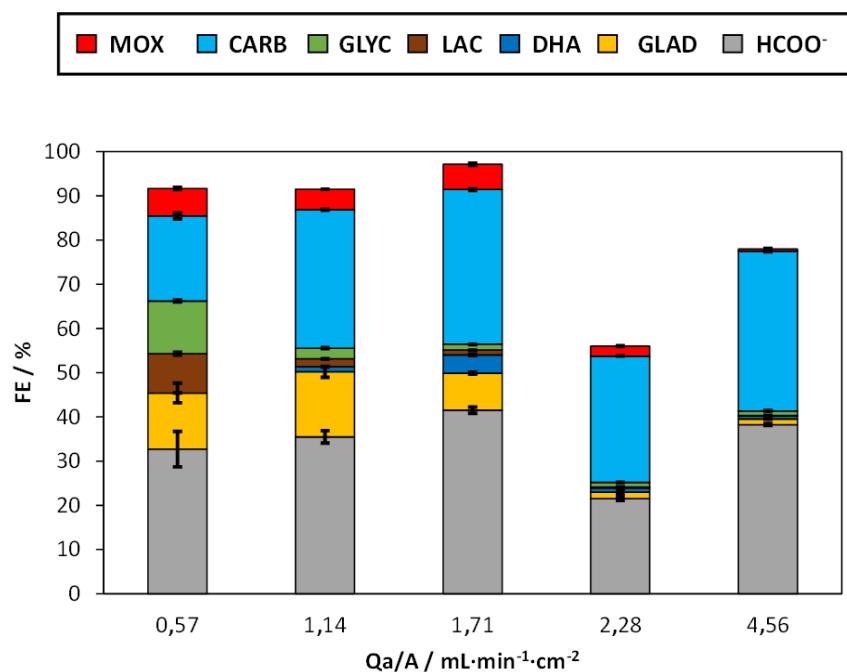
Se realizó un análisis similar de la influencia del Qa/A para un Qc/A y j fijados en 0,15 mL·min⁻¹·cm⁻² y 90 mA·cm⁻², respectivamente. La Figura 2.15 muestra los resultados obtenidos en términos de FEs (Figura 2.15a) y r (Figura 2.15b). Las tendencias generales de la influencia del Qa/A no fueron muy diferentes a las detectadas en los análisis anteriores a 45 mA·cm⁻² (Figura 2.15a y 2.15b).

En cuanto a los productos C1, la máxima producción de HCOO⁻ se logró con un Qa/A de 1,71 mL·min⁻¹·cm⁻², alcanzando valores de FEs del 41,5% (Figura 2.15a) y r de 1458,00 µmol·m⁻²·s⁻¹ (Figura 2.15b). Por otro lado, los valores más altos de FEs y r de CARB se obtuvieron con un Qa/A más alto de 4,56 mL·min⁻¹·cm⁻². También se observó en la Figura 2.15 que al aumentar el Qa/A, las FEs y las r de LAC y GLYC se redujeron, como también ocurrió en las condiciones experimentales anteriores (a j de 45 mA·cm⁻²).

De manera similar, la FEs y las r de productos C3 como MOX disminuyeron a Qa/A más altos, alcanzando los mejores resultados del 6,2% y 59,30 µmol·m⁻²·s⁻¹, respectivamente, a 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻². Esto puede deberse al hecho de que MOX es un subproducto de oxidación del anión hidroxipiruvato, que a su vez proviene de la oxidación de la DHA (Figura 2.14c).

Los dos intermedios de la GOR, como GLAD y DHA, presentan resultados prometedores en términos de FEs y r a Q_a/A de 1,14 y 1,71 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente (Figura 2.15). De esta manera, parece que los dos principales intermedios de reacción están en equilibrio y que, en presencia de radicales hidroxilos, este equilibrio tiende hacia la formación de GLAD. Por esta razón, el tiempo de residencia de la DHA en el medio alcalino parece ser crítico para su posterior medición en el HPLC.

a)



b)

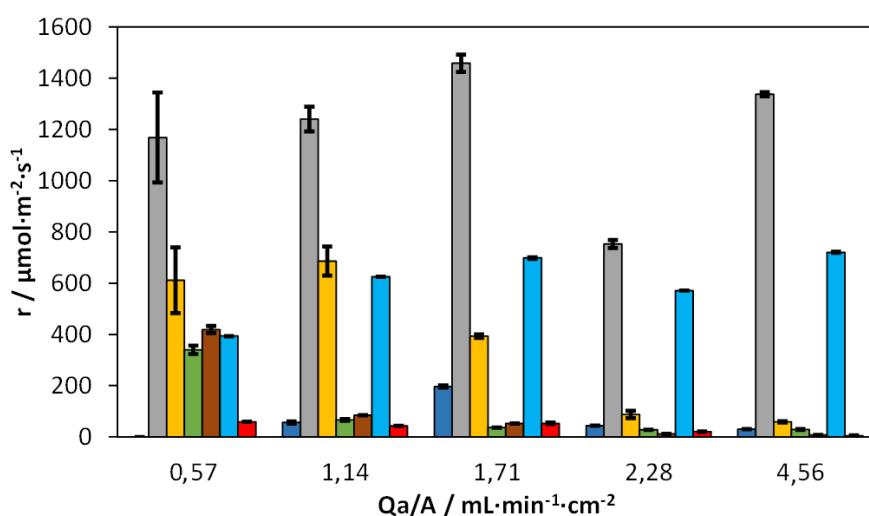


Figura 2.15. a) FEs y **b)** r de los productos de oxidación del glicerol cuantificados en función del Q_a/A a j de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.2.2.3. Influencia de la densidad de corriente suministrada en la distribución de los productos de oxidación del glicerol en el ánodo

Después de estudiar la influencia del caudal de anolito por área geométrica de ánodo, esta sección se centra en el estudio de la influencia de la j en la distribución de los productos de oxidación del glicerol detectados en la corriente de salida del compartimento del ánodo. Según los resultados del análisis de la influencia del Qa/A en la sección anterior, para el estudio de la influencia de j , se tomaron como referencia dos caudales intermedios del rango considerado, en las cuales se favoreció la formación de los productos de oxidación de C3 (es decir, 1,14 y 1,71 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$). Todas las pruebas anteriores se llevaron a cabo a j de 45 y 90 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; sin embargo, para una mejor comprensión de la influencia de esta variable, se realizaron experimentos adicionales a j comercialmente relevantes de hasta 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Burdyny and Smith, 2019).

La Figura 2.16 muestra la influencia de la j en la distribución de los productos de oxidación del glicerol obtenidos trabajando continuamente a Qa/A de 1,14 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se observa que mayores tiempos de residencia de los productos de oxidación del glicerol implican una mayor re-oxidación de los compuestos de 3 carbonos de la GOR a productos más simples y de menor valor añadido, como CARB. Por esta razón, resulta interesante llevar a cabo el análisis de la influencia de la j a valores más altos de Qa/A, específicamente a partir de 1,14 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

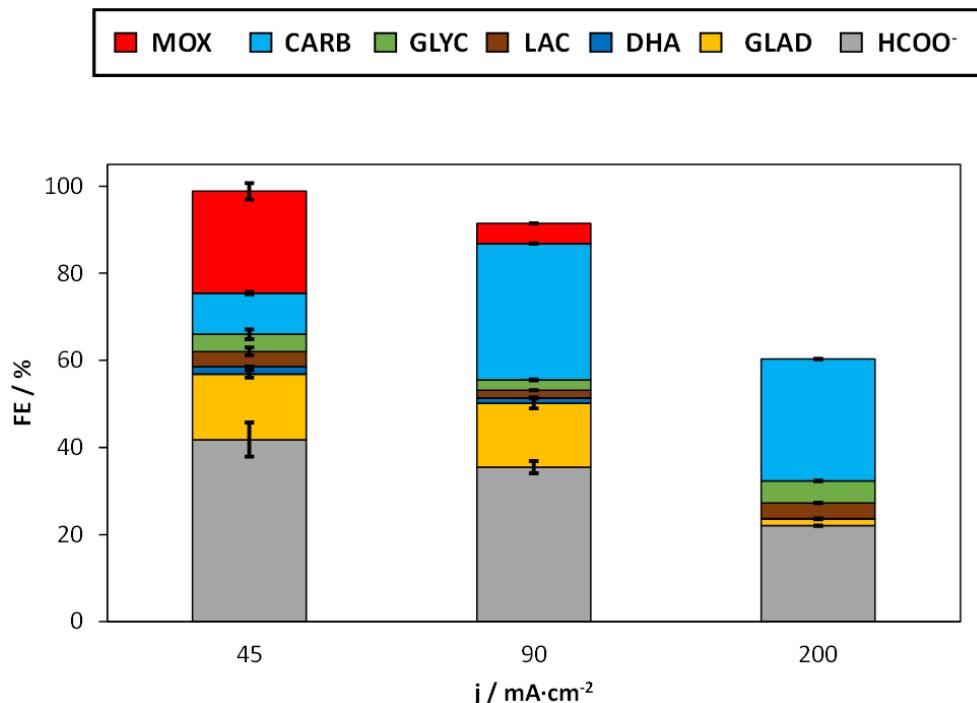
En primer lugar, y como era de esperar, las concentraciones de los productos de oxidación cuantificados generalmente aumentan a medida que aumenta la j , con la excepción de los productos C3 como DHA, GLAD y MOX. Esto podría atribuirse al hecho de que los productos de C3 se reoxidan más rápido hacia especies de oxidación más simples a mayores j , dando principalmente compuestos de C1 y C2. Aunque los productos de oxidación de C1 como HCOO^- y CARB muestran un aumento en sus concentraciones y r con la j , la FE para HCOO^- disminuye del 41,8 al 22,0% (Fig. 2.16a); en cambio, hay una tendencia ascendente en la FE para CARB, cuyo valor aumenta drásticamente de 45 a 90 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y luego se estabiliza alrededor del 30% con un aumento adicional a 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La Figura 2.16a y 2.16b también muestra que las FEs y las r de GLYC y LAC aumentan ligeramente al trabajar con j más altas. GLYC es un producto de la oxidación del anión GLYA, que proviene de la oxidación del intermedio GLAD (Fig. 2.14c). Por otro lado, la deshidratación catalizada por base desde el intermedio GLAD hasta 2-hidroxipropenal, que tautomeriza para formar piruvaldehido, puede explicar la producción de LAC a través del posterior reordenamiento de Cannizzaro (Houache et al., 2020; De Souza, 2022).

Finalmente, la Figura 2.16 también revela la tendencia decreciente de las FEs de los productos de oxidación de C3 como DHA, GLAD y MOX. Lo mismo se observó en la r de MOX, alcanzando los mejores rendimientos a j de 45 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En contraste, las r de los principales intermedios de la GOR (DHA y GLAD) alcanzan un máximo a j de 90 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta observación respalda la idea

de que las altas j suministradas a la celda conducen a la oxidación de productos de 3 carbonos a productos más simples de 2 carbonos e incluso de 1 carbono.

a)



b)

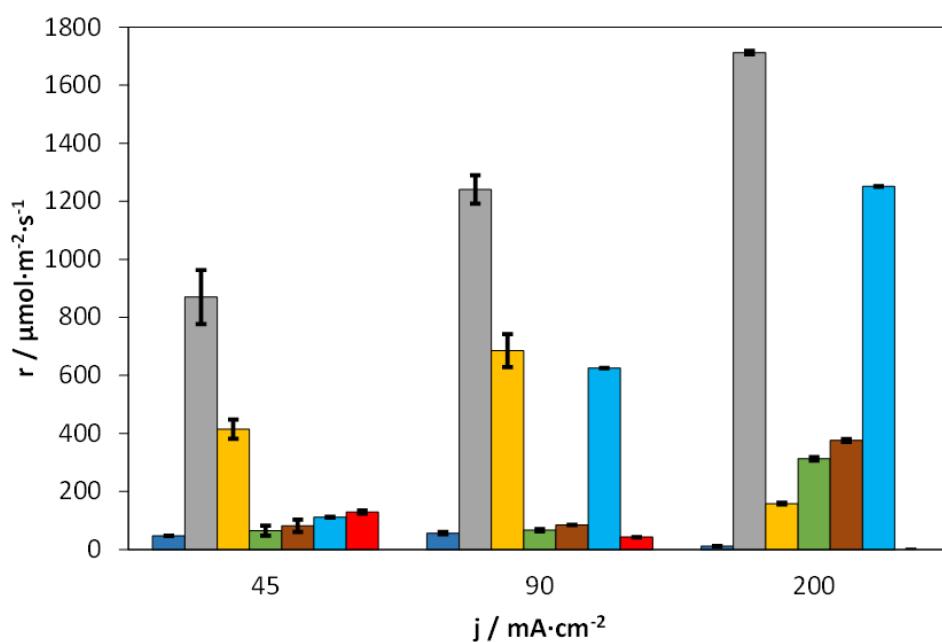


Figura 2.16. a) FEs y **b)** r de los productos de oxidación de glicerol en función de la j para un Qa/A fijado en $1,14 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Se realizó un análisis similar de la influencia de la j para un Q_a/A de $1,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los resultados obtenidos, resumidos en las Figuras 2.17a y 2.17b, muestran que las tendencias con la j son muy similares a las observadas para Q_a/A de $1,14 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. En este estudio, las concentraciones de los productos de oxidación en la corriente de salida del anolito aumentan, con la excepción de los compuestos de 3 carbonos como MOX, GLAD y DHA, a mayores j para un valor fijo de Q_a/A de $1,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Es relevante destacar que las X_{Gly} más altas, del 34,6%, se obtuvieron bajo estas condiciones de operación y j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo que condujo a un CB del 34,1%. Estos resultados están en línea con los reportados por Liu y colaboradores, quienes sugirieron que potenciales aplicados más altos podrían favorecer una oxidación más completa (Liu et al. 2020).

Al observar las Figuras 2.16a y 2.17a, la FE acumulada restante a corrientes relevantes de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (voltajes más altos) podría atribuirse a la más dominante OER y/o una mayor producción de CO_2 (Zhou et al., 2019). Ambos procesos están influenciados por el alto potencial del ánodo, especialmente a altas j ($200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Para j más bajas (45 y $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), el potencial efectivo es menos positivo y la FE acumulada de la GOR tiende a estar cerca del 100%.

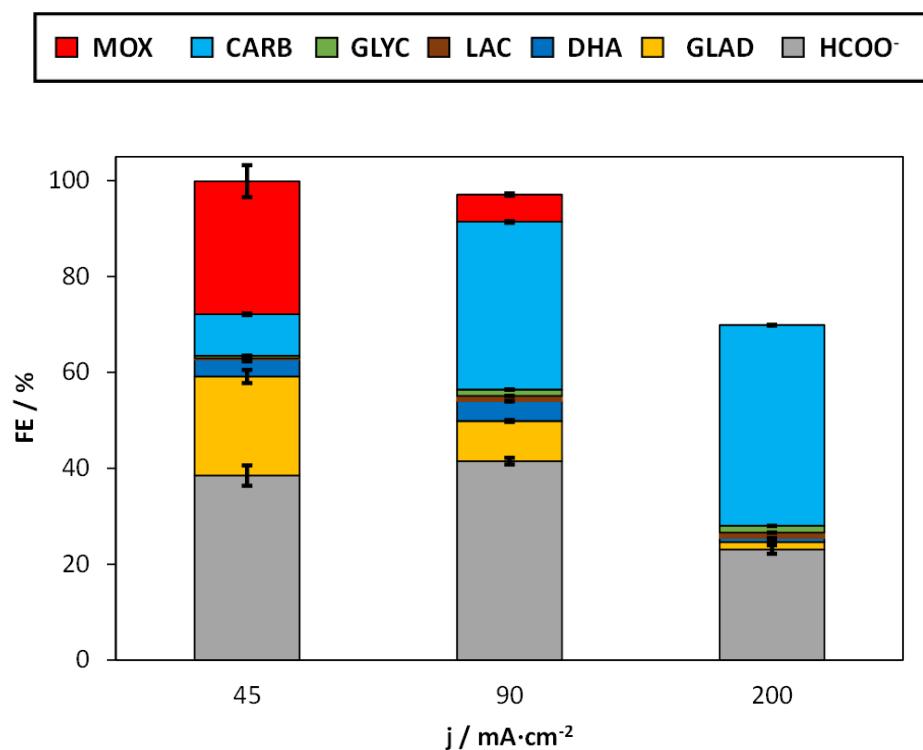
Es importante destacar que la FE hacia HCOO^- experimenta una disminución del 38,5 al 23,0 % al aumentar la j de 45 a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 2.17a). Por otro lado, se observa una tendencia ascendente en la FE de CARB, alcanzando los mejores porcentajes del 41,8% a j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Además, la Figura 2.17 revela claramente que los productos de oxidación de C1 mejoran sus rendimientos en términos de las r al aumentar la j , el CARB como el producto más oxidado de la GOR en medio alcalino, proviene principalmente de la oxidación de otro compuesto de C1 como el HCOO^- (Figura 2.14c) (Zhou et al., 2019).

El análisis de la Figura 2.17 también muestra que las r y las FEs de GLYC y LAC aumentan a medida que aumenta la j . Como se explicó anteriormente, estos dos productos se forman a través de diferentes rutas de oxidación/degradación del intermedio GLAD.

Los productos de oxidación de 3 carbonos de mayor valor añadido, como el GLAD y el MOX, presentan una tendencia decreciente en sus FEs y r para j más altas (Figura 2.17). La única excepción es DHA, donde se observaron picos en la r ($196,76 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) y la FE (4,1%) a j de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esto podría atribuirse a que el tiempo de residencia de la DHA es más corto en el medio alcalino (a medida que aumenta el Q_a/A), lo que afecta al equilibrio de formación de GLAD antes de la neutralización.

Además, la mayor presencia de DHA en la corriente de salida del anolito también explica la menor presencia de MOX, que es un compuesto más oxidado de la DHA en medio alcalino (Figura 2.14c).

a)



b)

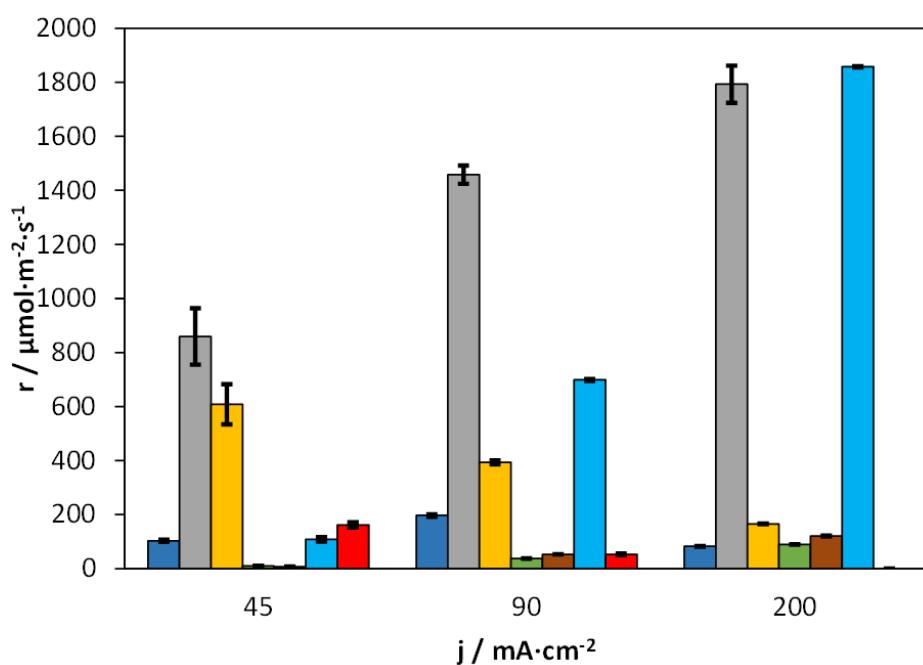


Figura 2.17. a) FEs y b) r de los productos de oxidación de glicerol en función de la j para un Q_a/A fijado en $1,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.2.2.4. Oxidación de glicerol frente a la evolución de oxígeno: efecto en la electrorreducción de CO₂ continua a formiato

Finalmente, es interesante analizar el efecto de emplear la GOR como la reacción del ánodo en lugar de la OER en el rendimiento del proceso continuo de ERCO₂ a HCOO⁻. Para ello, se compararán los resultados obtenidos en este trabajo, acoplando la GOR, con aquellos obtenidos en trabajos previos, bajo las mismas condiciones de operación ($Q_a/A = 0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$), pero con un DSA/O₂ como ánodo catalizando la OER (Díaz-Sainz et al., 2019). Los resultados utilizados para la comparación se resumen en la Tabla 2.2.

En primer lugar, al trabajar con un Q_c/A de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y una j de $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se obtuvieron [HCOO⁻] similares y FEs para este producto en el cátodo de aproximadamente $0,90 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y 80%, respectivamente, en comparación con estudios previos realizados con un DSA/O₂, como se muestra en la Tabla 2.2. Sin embargo, el EC por kmol de HCOO⁻ aumentó notablemente en más del 26%, lo cual puede atribuirse a los mayores potenciales del ánodo en comparación con los reportados previamente con DSA/O₂.

Tabla 2.2. Comparación del rendimiento del proceso continuo ERCO_2 a HCOO^- utilizando un ánodo Pt/C-PE para la GOR (esta sección) y utilizando un ánodo DSA/ O_2 para la OER (Díaz-Sainz et al., 2019), bajo las mismas condiciones experimentales en el reactor de prensa de filtro. Se empleó un valor fijo de Q_a/A de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ en estas pruebas.

Ánodo - Reacción anódica	Q_c/A [$\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$]	j [mA cm^{-2}]	Voltaje absoluto de celda [V]	Potencial de ánodo [V]	Potencial de cátodo [V]	$[\text{HCOO}^-]$ [g L^{-1}]	FE hacia HCOO^- [%]	$r\text{HCOO}^-$ [$\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	EC por kmol de HCOO^- , [kWh kmol^{-1}]	Desviación estándar [%]
Pt/C-PE - GOR	0,57	45	3,46	2,47	-0,99	0,88	79	1,86	233	1,31
DSA/ O_2 - OER			3,00	1,96	-1,04	0,90	81	1,90	197	3,98
Pt/C-PE - GOR	0,15	90	4,51	3,26	-1,25	7,17	85	4,00	283	7,10
DSA/ O_2 - OER			3,10	1,80	-1,30	7,51	89	4,18	186	6,49

Además, se compararán los experimentos realizados a una j más alta de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y un Qc/A de $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. En este sentido, se observaron $[\text{HCOO}^-]$, r y FEs para este producto de hasta $7,17 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $4.00 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y 85%, respectivamente, en el cátodo, que son cercanas a las obtenidas mediante el uso de un DSA/ O_2 en estas condiciones de operación. Sin embargo, los EC por kmol de HCOO^- fueron aún más altos (más del 50%) que los obtenidos con la OER utilizando DSA/ O_2 , debido al aumento del potencial del ánodo.

Finalmente, al realizar las pruebas bajo j comercialmente relevantes de hasta $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y operando a un Qa/A diferente (de $1,14$ o $1,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) al trabajo emparejado con la OER (Qa/A fijado en $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) (Díaz-Sainz et al., 2019), las producciones de HCOO^- en el cátodo fueron similares a las logradas con DSA/ O_2 (Díaz-Sainz et al., 2019), alcanzando $[\text{HCOO}^-]$ de aproximadamente $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Los resultados obtenidos en el compartimento catódico del reactor electroquímico son prometedores y demuestran que el acoplamiento de la GOR con la ERCO_2 permite obtener resultados similares en comparación con estudios anteriores en el grupo utilizando DSA/ O_2 para llevar a cabo la OER en el ánodo.

2.2.3. Estudio de la influencia de las suspensiones de bismuto en el anolito: distribución de los productos de oxidación del glicerol y comparación con los ánodos particulados de platino

Para mejorar los resultados prometedores logrados en la sección anterior al combinar la GOR con la ERCO_2 para producir HCOO^- utilizando Pt-PE, se estudió la modificación del mismo Pt/C-PE (con una CC de Pt/C de $1,00 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), pero modificado mediante la introducción de adátomos de Bi (conformando el denominado Pt/C-PE mod. c/ Bi) en el marco de una visita científica al Instituto de Electroquímica de la Universidad de Alicante del 15 al 20 de Mayo de 2023.

Dada las limitaciones inherentes a la alta capacidad de los catalizadores basados en Pt para romper enlaces y su susceptibilidad al envenenamiento por CO y otros intermedios generados durante la GOR (Garcia et al., 2017), se exploraron diversas estrategias para superar estas limitaciones. Entre estas opciones, se ha reportado que el uso de adátomos de Bi para decorar la superficie de los electrodos de Pt y, por ende, modificar sus propiedades electrocatalíticas, se muestra como un enfoque prometedor (De Souza et al., 2022; De Souza et al., 2019; Garcia et al., 2017; Kwon et al., 2014).

Para ello, en esta sección se trabajó con dos alimentaciones acuosas, que consisten en una disolución compuesta por KHCO_3 $0,45 \text{ M}$ + KCl $0,5 \text{ M}$ en el compartimento catódico, y una disolución de KOH $1,0 \text{ M}$ + glicerol $1,0 \text{ M}$ + $150 \text{ mg} \text{ Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{L}^{-1}$ en el compartimento anódico, respectivamente. A continuación, se presentan los resultados clave obtenidos con esta modificación, destacando el análisis de la influencia de la adición de las suspensiones de Bi_2O_3 en

el anolito sobre las figuras de mérito del cátodo, así como en la distribución de productos de oxidación del glicerol en el ánodo, comparándolo con los resultados previos obtenidos en la sección 2.2.2.

2.2.3.1. Caracterización de los electrodos particulados de platino modificados con átomos de bismuto

Antes de describir los resultados principales obtenidos durante los experimentos electroquímicos en el reactor de tipo filtro-prensa y para comprender mejor el efecto de la presencia de Bi_2O_3 sobre el Pt-PE mientras se lleva a cabo la GOR en condiciones alcalinas, se realizaron algunas CVs. En este sentido, la Figura 2.18 muestra las CVs para la GOR en presencia y ausencia de Bi_2O_3 como proveedor de átomos de Bi. En estos experimentos, y de manera similar a las pruebas realizadas en el reactor de tipo filtro-prensa, se añadió una cierta cantidad de partículas de Bi_2O_3 a la solución y se agitó magnéticamente durante 10 minutos antes de su uso. Las mediciones de ICP-OES (PerkinElmer, Optima 4300 D) indicaron que la concentración de Bi disuelta en la solución a partir de las partículas de Bi_2O_3 es de aproximadamente 30 ppm durante los experimentos. También es importante señalar que, como se reportó anteriormente por Vivier et al.(Vivier et al., 2001), las partículas de Bi_2O_3 se disuelven parcialmente en especies iónicas BiO_2^- en la solución alcalina, que posteriormente se adsorben y se convierten en especies adsorbidas de Bi. La Figura 2.18 muestra que la adición de partículas de Bi_2O_3 desplaza el potencial de inicio de la oxidación de glicerol en aproximadamente 200 mV hacia potenciales más bajos. Se observaron resultados similares en contribuciones anteriores (De Souza et al., 2022, 2019, 2020; Garcia et al., 2017; Matheus Batista Cordeiro de Souza, 2022). Esto se debe a la adsorción irreversible de átomos de Bi en la superficie de las nanopartículas de Pt, lo que lleva a mejorar las propiedades electrocatalíticas de Pt para diferentes reacciones, incluyendo la GOR (De Souza et al., 2022, 2019, 2020; Garcia et al., 2017; Kwon et al., 2014).

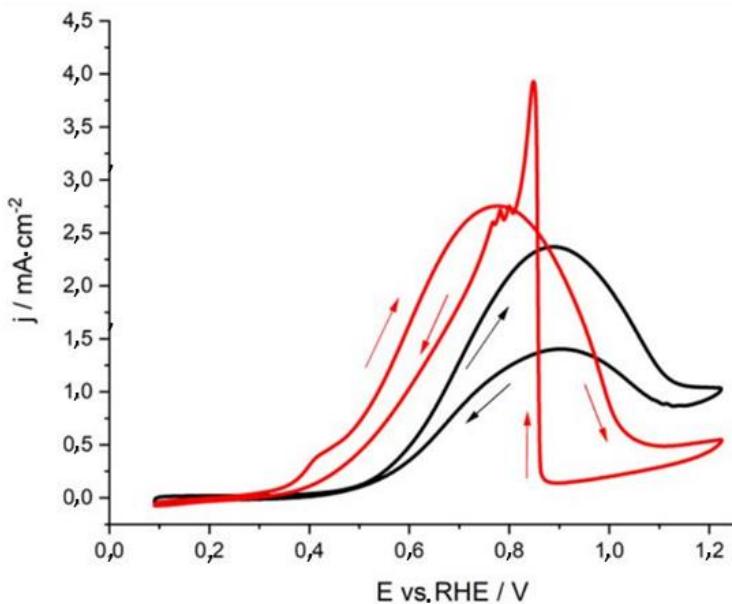


Figura 2.18. Respuesta de la CV de una porción de $0,25\text{ cm}^2$ (área geométrica) del electrodo Pt/C-PE con una carga de $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ en una solución de KOH 1,0 M saturada con Ar + 1,0 M de glicerol, tanto en ausencia (línea negra) como en presencia (línea roja) de partículas de Bi_2O_3 a una velocidad de barrido de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.2.3.2. Efecto de la adición de partículas de óxido de bismuto en el proceso continuo de electrorreducción de CO_2 a formiato acoplado a la reacción de oxidación del glicerol de un solo paso

En esta sección, por un lado, se evaluarán los efectos de la presencia de partículas de Bi_2O_3 en el anolito durante la GOR de un solo paso en el rendimiento del proceso ERCO₂ continua a HCOO⁻ en el cátodo en fase líquida. Todos los experimentos realizados en esta sección se llevaron a cabo a un Q_a/A de $1,71\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. En particular, a una j y Q_c/A de $90\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0,15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, se lograron notables concentraciones y r de HCOO⁻ de aproximadamente $7,9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $4,37\text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, en el cátodo. Es importante destacar que, en presencia de partículas de Bi_2O_3 , se obtuvieron FEs hacia HCOO⁻ de hasta el 93%. Resulta interesante observar que, trabajando a $90\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la alta producción de HCOO⁻ en el cátodo, junto con un voltaje absoluto de celda relativamente bajo de 3,62 V, permitió obtener prometedores ECs de tan solo $208\text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$.

Para los experimentos realizados a un Q_c/A a $0,07\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y a una j comercialmente relevante de $200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Burdyny and Smith, 2019; Bushuyev et al., 2018), las [HCOO⁻] obtenidas en presencia de Bi_2O_3 en el anolito incrementaron hasta $16,40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En términos de FE hacia HCOO⁻, se obtuvo un valor del 41%, lo que supone una caída de hasta 56 % (al pasar de un j de 90 a $200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Bajo estas condiciones de alta j, se reportaron voltajes absolutos de celda de 6,91 V al emplearse partículas de Bi_2O_3 en el anolito y como consecuencia de ello se obtuvieron ECs elevados de $900\text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$.

Por otro lado, esta sección se enfocará principalmente en estudiar el efecto de la incorporación de partículas de Bi_2O_3 en el anolito sobre la distribución de productos obtenidos en la GOR en medio alcalino acoplada a la ERCO_2 continua a HCOO^- . Al igual que en la sección anterior, los resultados obtenidos se compararán con los informados previamente en condiciones de operación similares, pero en ausencia de partículas de Bi_2O_3 en el anolito (sección 2.2.2). Como se comentó anteriormente, todos los experimentos se realizaron a un Qa/A de $1,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ya que bajo estas condiciones de operación en el ánodo se maximizó la formación de DHA en la corriente de salida del anolito, dado que este compuesto puede experimentar una reacción de degradación en entornos alcalinos. Por este motivo, es importante reducir el tiempo de residencia de DHA en el anolito alcalino antes de su neutralización con la solución ácida (De Souza et al., 2019).

Para los experimentos realizados en el reactor de tipo filtro-prensa a una j y un Qc/A de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, se observa en la Figura 2.19 que la adición de partículas de Bi_2O_3 permitió incrementar la concentración de DHA de $62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (en ausencia de partículas de Bi_2O_3) a $89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que representa un aumento de hasta el 43%. Este aumento corresponde a una FE hacia este producto de aproximadamente el 6%. Trabajando bajo estas condiciones de operación de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el GLAD, al igual que el otro intermedio de la GOR, se obtuvo con bajas concentraciones de tan solo $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la corriente de anolito de salida en comparación con el valor de $124 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ obtenido en ausencia de partículas de Bi_2O_3 (Figura 2.19a). Ambos intermedios están en equilibrio (reacción de isomerización) (Zhou et al., 2018), y la presencia de una mayor cantidad de DHA justifica la formación menor de GLAD (De Souza et al., 2019; Garcia et al., 2017). Por lo tanto, la FE para el GLAD es del 2,75%, casi un 66% menor que la obtenida en ausencia de partículas de Bi_2O_3 en el anolito. Es importante destacar que el TAR, un producto de tres carbonos de la GOR, se detectó bajo estas condiciones de operación de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este hallazgo contrasta con nuestros resultados previos sin Bi_2O_3 (sección 2.2.2). La formación de TAR proviene de la oxidación subsiguiente del GLYA, que a su vez proviene de la oxidación de GLAD. Esta ruta química justifica las bajas concentraciones de GLAD detectadas (Houache et al., 2020; Li et al., 2022; Zhang et al., 2014). Las bajas concentraciones de TAR, alrededor de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 2.19a), y los ocho electrones involucrados en la reacción de oxidación correspondiente dan lugar a una FE hacia este producto de aproximadamente el 2%. Otra ruta química mediante la oxidación del intermedio GLAD implica la producción del anión GLYC a partir del anión GLYA. Este compuesto de dos carbonos (GLYC) puede formarse con concentraciones y FE de $73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 9,9%, respectivamente. Estos resultados contrastan nuevamente con los obtenidos en ausencia de partículas de Bi_2O_3 y señalan la mejora en la formación del anión GLYC en lugar de la formación del intermedio GLAD. Además, otro compuesto interesante formado a través de esta ruta química implica la producción de HCOO^- , que se encuentra como el principal producto oxidado cuantificado de la GOR con una concentración y FE de hasta $437 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 80%, respectivamente (Figura 2.19a y 2.19b). A j de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la producción de HCOO^- se incrementó en presencia de partículas de Bi_2O_3 en hasta un 106%. La

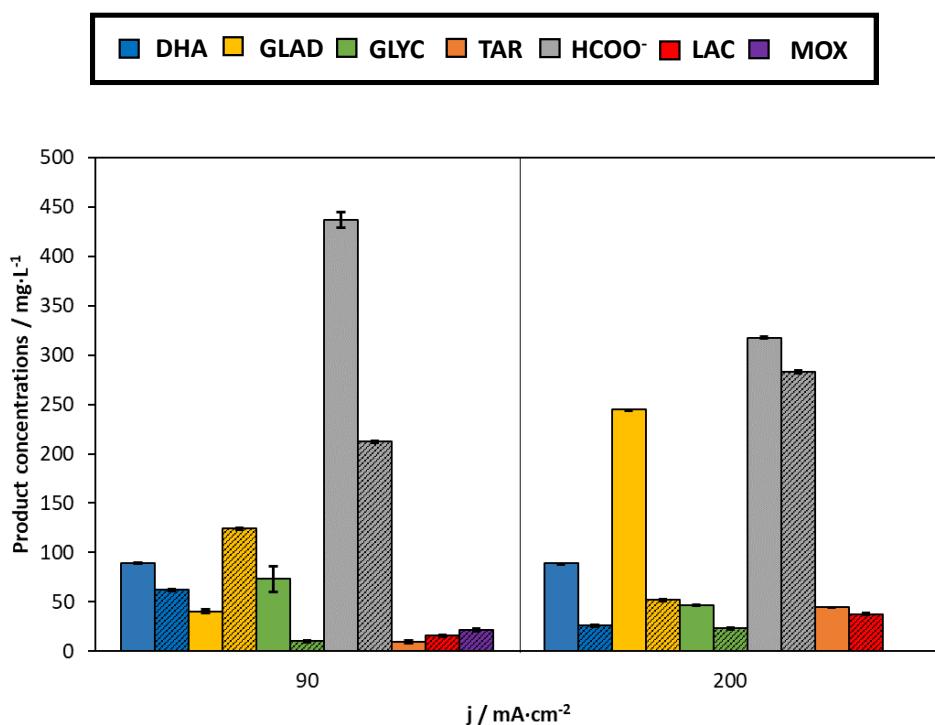
cuantificación analítica de todos estos productos oxidados de la GOR, así como el cálculo de sus respectivas FEs, nos permitieron estimar un CB del 6,94% y una FE acumulada del 99,80%. Estos hallazgos indican que la mayoría de los productos de la GOR han sido correctamente identificados.

Se llevaron a cabo experimentos similares a una j y un Qc/A de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0,07 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Al igual que en los experimentos realizados a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se encontró que el HCOO^- era nuevamente el principal producto oxidado de la GOR, aunque también se detectaron cantidades menores de otros productos oxidados como DHA, GLAD y GLYC (Figura 2.19a). A estas j más altas, la adición de partículas de Bi_2O_3 en la solución de anolito no condujo a una caída significativa del potencial del ánodo, en comparación con los experimentos anteriores a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y se encontró un voltaje absoluto de celda alto similar de hasta 6,91 V, atribuible principalmente al alto potencial del ánodo (4,99 V vs. Ag/AgCl). En cuanto a la distribución de productos, a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la concentración de DHA aumentó drásticamente de 26 a $88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 2.19a) en presencia de partículas de Bi_2O_3 , lo que resulta en una FE de aproximadamente el 2,7% (Figura 2.19b). Aunque la DHA puede formarse en mayores cantidades a estas j , también puede tener lugar su re-oxidación en otros compuestos más oxidados. De manera interesante, como se muestra en la Figura 2.19a y 2.19b, los resultados también indican un aumento notable en la formación de GLAD en presencia de partículas de Bi_2O_3 . La concentración de GLAD y su FE aumentan de 52 a $245 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de 1,5 a 7,5%, respectivamente. En cuanto a la producción de TAR, se observa una mejora significativa. Los resultados obtenidos muestran que la concentración de TAR y su FE también aumentan de 9,6 a $44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de 2 a 4%, respectivamente, al aumentar la densidad de corriente de 90 a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se detecta nuevamente un aumento similar para las concentraciones de GLYC y su FE, que alcanzan hasta $46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 2,8%, respectivamente, en presencia de partículas de Bi_2O_3 en comparación con los $23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 1,4%, respectivamente, obtenidos en ausencia de partículas de Bi_2O_3 bajo las mismas condiciones de operación. Finalmente, los resultados obtenidos a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ evidencian que, aunque el HCOO^- sigue siendo el principal producto oxidado, tanto la concentración como la FE de HCOO^- disminuyen significativamente en comparación con los resultados obtenidos a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los valores muestran una concentración y FE de HCOO^- de aproximadamente $317 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 25%, respectivamente. Estos valores son bastante similares a los observados bajo la misma j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pero en ausencia de partículas de Bi_2O_3 , donde se obtuvieron valores de aproximadamente $283 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 23%, respectivamente. Sin embargo, como se muestra en la Figura 2.19b, la FE hacia HCOO^- disminuye del 79 al 25% al aumentar la j de 90 a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En este sentido, también es digno de mención que, la X_{Gly} disminuyó del 7,47 (a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) al 5,14% (a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Este hallazgo sugiere que la parasitaria OER parece estar favorecida en mayor medida que la GOR (que es termodinámicamente más favorable) a estos potenciales de ánodo más positivas de hasta 4,99 V vs. Ag/AgCl, lo que justifica obtener concentraciones de glicerol más altas a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ que a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la corriente de anolito de salida.

Considerando este hallazgo, el CB y la FE total estimados para los experimentos a j relevantes de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ fueron del 4,46 y 43,0%, respectivamente.

En este trabajo, se han investigado los efectos de la presencia de Bi_2O_3 (actuando como proveedor de átomos de Bi durante los experimentos) en el anolito sobre la GOR de un solo paso catalizada por los Pt/C-PE acoplados a la ERCO_2 continua hacia HCOO^- . Los resultados obtenidos indican que la ERCO_2 continua hacia HCOO^- muestra una ligera mejora en cuanto a los EC, la FE y la concentración de HCOO^- en comparación con los resultados obtenidos en ausencia de Bi_2O_3 a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sin embargo, en comparación con el uso de la OER como reacción anódica acoplada, la GOR sigue siendo no competitiva a altas j de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En cuanto a la GOR, los resultados muestran claramente que la presencia de Bi_2O_3 modifica significativamente la distribución de productos obtenidos, incluida la detección de productos como el TAR que no se observan en ausencia de Bi_2O_3 . Además, se obtuvieron hallazgos interesantes a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en términos de FE acumulada (casi el 100%), aunque esta disminuye significativamente a aproximadamente el 43% a j más altas de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

a)



b)

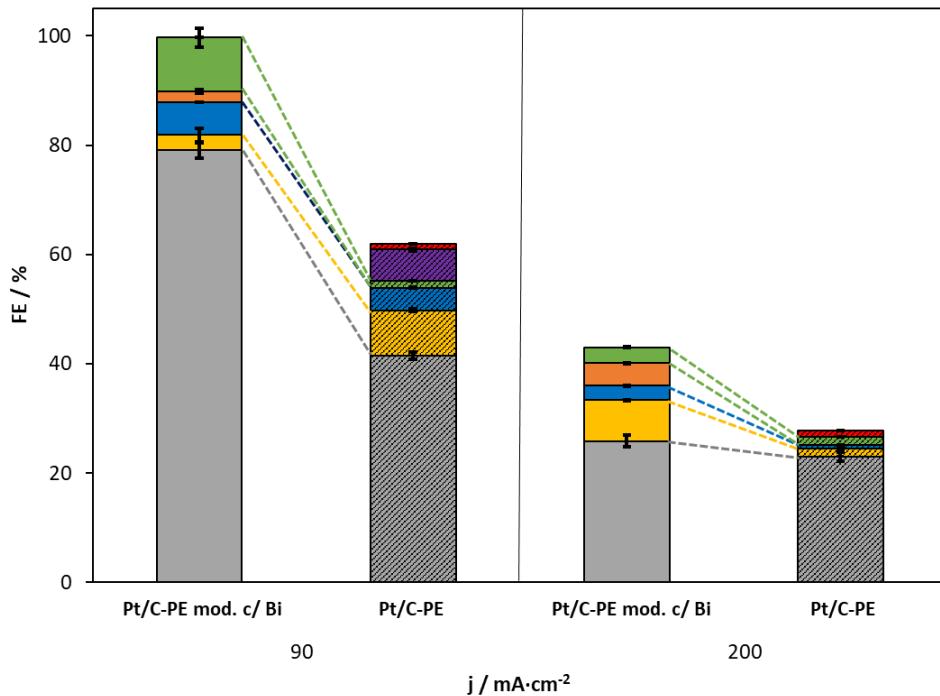


Figura 2.19. a) Concentraciones y **b)** FEs de los diferentes productos oxidados de la GOR en la corriente de anolito de salida cuando se utilizó el Pt/C-PE mod. c/ Bi (esta sección 2.2.3, representado por barras no rayadas) y enfoque previo con el Pt/C-PE (sección 2.2.2, representado por barras rayadas) en función de la j suministrada al reactor de filtro prensa y para un Q_a/A de $1,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.2.4. Estudio de la electrorreducción de CO_2 a formiato en fase líquida: acoplamiento de la oxidación de glicerol con ánodos de espumas de níquel-cobalto

Esta sección continúa explorando el acoplamiento de la GOR de un solo paso con el proceso continuo de ERCO_2 hacia HCOO^- en fase líquida, utilizando para la GOR espumas de Ni-Co como ánodos. El empleo de otros substratos como las espumas metálicas de Ni con mayor porosidad e hidrofilidad (Iwata et al., 2021) (en contraste con los substratos basados en carbono), permite reducir los potenciales anódicos a través de la mejora del contacto de la fase acuosa con la fase sólida del catalizador. Además, los materiales formados por la unión sinérgica del Níquel-Cobalto son de sumo interés para llevar a cabo la GOR en condiciones alcalinas (Pei et al., 2022; Rizk et al., 2022), en lugar de catalizadores basados en metales nobles con altos costes asociados (como son el Pt, el Pd y el Au). Estos resultados están explicados en más detalle en el artículo del Chemical Engineering Journal (Capítulo 4.3).

En esta sección se emplean dos alimentaciones acuosas tanto en el cátodo como en el ánodo del reactor de tipo filtro-prensa, que comprenden una disolución acuosa compuesta por KHCO_3 0,45 M + KCl 0,5 M en el compartimento catódico, y una disolución acuosa de KOH 1,0 M + glicerol 1,0 M en el compartimento anódico. A continuación, se presenta la caracterización del ánodo de espuma de Ni-Co y el análisis de la influencia del Q_a/A , así como la j en las figuras de mérito clave del cátodo (para la formación de HCOO^-) y en la distribución de productos de la GOR en el ánodo.

2.2.4.1. Caracterización del ánodo de espuma de níquel-cobalto

Aunque esta sección se centrará en la caracterización de las espumas de Ni-Co después de las pruebas galvanostáticas en el reactor de tipo filtro-prensa, la caracterización de estos ánodos puede encontrarse detalladamente en el trabajo (Andreu et al., 2022). La Figura 2.20a muestra la apariencia macroscópica post mortem del ánodo de espuma de Ni-Co, evidenciando que las áreas de color gris más claro corresponden al lado externo del sustrato de espuma de Ni comercial. Además, en la Figura 2.20b también se observa que una parte del recubrimiento se ha desprendido (baja resistencia mecánica), mientras que las áreas más claras muestran el sustrato de espuma de Ni. El mapeo EDS, detallado en la Figura 2.20c, también contrasta esta afirmación, en la cual el punto 2 no presenta cobalto en la superficie de la espuma de Ni. Por lo tanto, las propiedades mecánicas del recubrimiento de Ni-Co deberían mejorarse para evitar la erosión en la superficie externa debido al ensamblaje con otros componentes o internamente por el flujo de anolito a caudales elevados. Sin embargo, en la superficie interna del electrodo de espuma de 1,6 mm, el electrocatalizador de Ni-Co se conserva en el substrato de Ni, como se observa en los puntos 1 y 3 de los espectros EDS (Figura 2.20c), y la erosión observada no se consideró significativa.

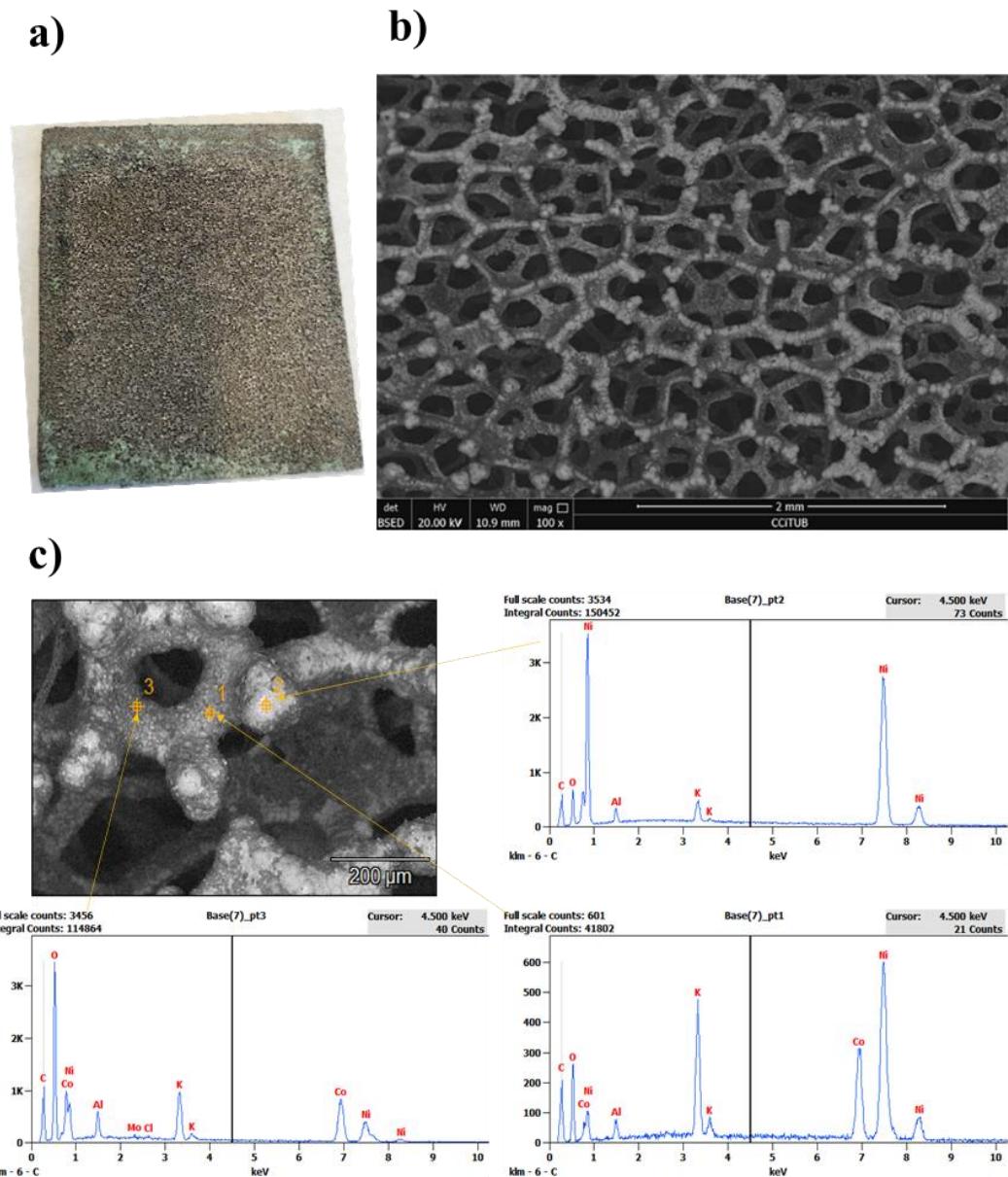


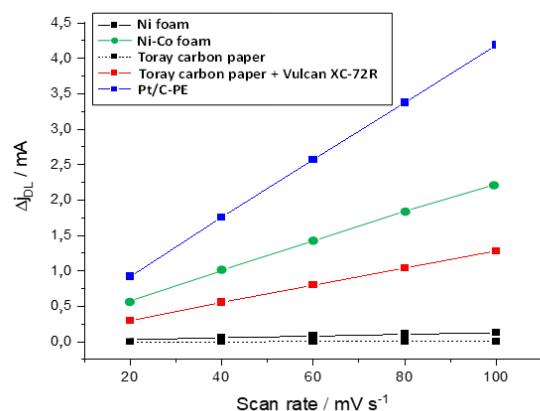
Figura 2.20. a) Imagen macroscópica, b) SEM, y c) mapeo EDS del ánodo de espuma de Ni-Co en el cual los puntos 1 y 3 aún conservan cobalto y también se ha observado la presencia de cationes K^+ en la superficie (provenientes de la sal del anolito). El punto 2, que es un área de color gris más claro, muestra el esqueleto del sustrato de espuma de níquel.

2.2.4.2. Efecto de acoplar los ánodos de espuma de níquel-cobalto para la oxidación del glicerol de un solo paso emparejada con la electrorreducción de CO_2 a formiato

Se realizaron pruebas iniciales para evaluar la viabilidad de utilizar ánodos de espuma de Ni-Co en nuestra configuración experimental para la GOR de un solo paso. En estos ensayos preliminares, se hizo circular el catolito a un Q_c/A de 0,57 y $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, a j de 45 y $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente.

Inicialmente, se estableció el Qa/A, el Qc/A y la j en $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 45 mA cm^{-2} , respectivamente, lo que resultó en $[\text{HCOO}^-]$ relativamente bajas en el catolito de $0,72 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Sin embargo, este enfoque dio lugar a una reducción significativa en los voltajes absolutos de la celda a 2,69 V, atribuidos principalmente a una disminución en el potencial del ánodo. Esta reducción significativa en el potencial del ánodo podría estar relacionada con un mero aumento en la superficie electroactiva de los ánodos de espuma de Ni-Co. Para evaluar esta cuestión, se realizaron mediciones de capacitancia electroquímica. Los resultados, que se muestran en la Figura 2.21, indican claramente que la superficie electroactiva de los ánodos de espuma de Ni-Co (en términos de capacitancia) es comparable (ligeramente menor) a la obtenida con el Pt/C-PE, pero no es mayor. En consecuencia, la disminución en el potencial del ánodo no puede justificarse en términos de un aumento en la superficie electroactiva de los ánodos de espuma de Ni-Co.

a)



b)

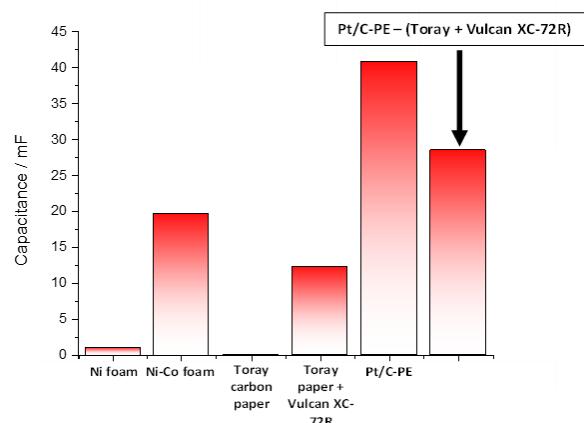
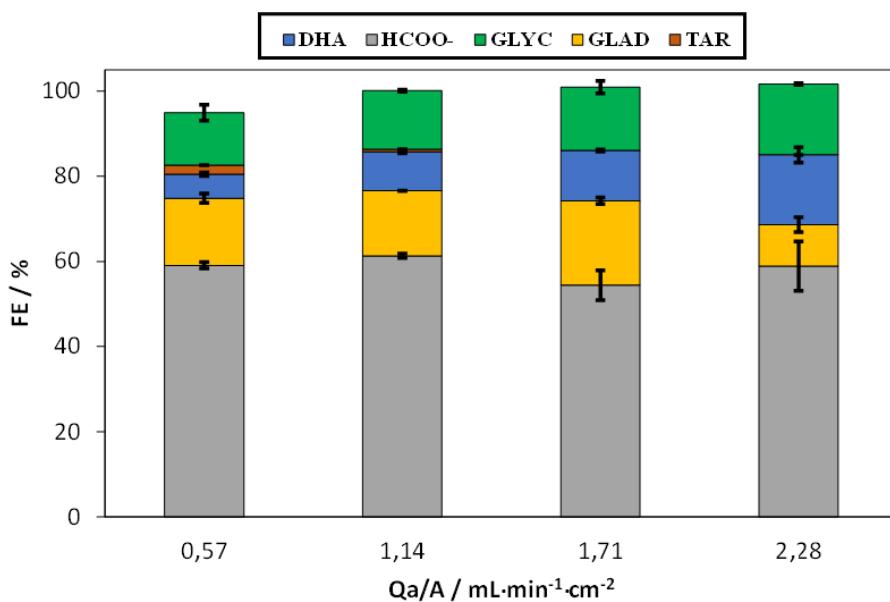


Figura 2.21. a) Valores de corriente (del sustrato de espuma de Ni, de la espuma de Ni-Co, del papel de carbono Toray, del papel de carbono Toray + Vulcan XC-72R y del Pt/C-PE) frente a diferentes velocidades de barrido ($20-100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); y b) valores de capacitancia ajustados.

Curiosamente, al aumentar Q_a/A a $2,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, se produjo un aumento de hasta el 15 % en las $[\text{HCOO}^-]$ en el cátodo ($0,83 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y mejoró los FEs y las r de este producto a un 74 % y $1,74 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Los bajos potenciales anódicos (1,20 V vs. Ag/AgCl) y voltajes absolutos de celda registrados (2,33 V) permitieron obtener ECs contenidos de tan solo $165 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, lo que representó el mejor resultado hasta ese momento para este tipo de sistemas acoplados. Ajustando la j, el Q_c/A y el Q_a/A a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $1,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, se obtuvieron $[\text{HCOO}^-]$ de aproximadamente $7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en la corriente de anolito de salida. Del mismo modo, se observaron FE y r de este producto prometedoras del 83 % y $3,87 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, bajo estas condiciones de operación. Cabe destacar que el uso de ánodos de espuma Ni-Co resultó en ECs de tan solo $219 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, lo que supone un incremento del 32 % (al doblarse la j de 45 a $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Otra ventaja destacada de este sistema electroquímico acoplado es la capacidad de producir productos oxidados de valor añadido a partir de glicerol en el ánodo. En resumen, el principal producto oxidado de la GOR con FEs que oscilan entre el 50 y el 60 % fue HCOO^- (Figura 2.22a), el cual se detectó en concentraciones modestas en la corriente del anolito ($<0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), como se puede verificar en la Figura 2.22b. Por otro lado, las FEs y las r de productos oxidados de la GOR, como DHA o GLAD, tendieron a aumentar con velocidades espaciales más altas (mayores valores de Q_a/A). Estos resultados en términos de producción de productos C3 y concretamente intermedios como la DHA o el GLAD también se vieron favorecidos respecto al empleo de ánodos de Pt/C-PE (sección 2.2.2) atribuido en parte a que se redujeron los potenciales anódicos, reduciendo así la formación de productos más oxidados de uno (HCOO^-) o dos carbonos (GLYC). No obstante, es importante señalar que velocidades espaciales más altas resultan en concentraciones más bajas de productos (Figura 2.22b) y en un CB más bajo. El rendimiento de la GOR también se puede evaluar utilizando otras figuras de mérito, como la X_{Gly} , el CB y la FE acumulada de cada prueba, indicando la cuantificación exitosa de una parte significativa de los productos de oxidación de glicerol.

a)



b)

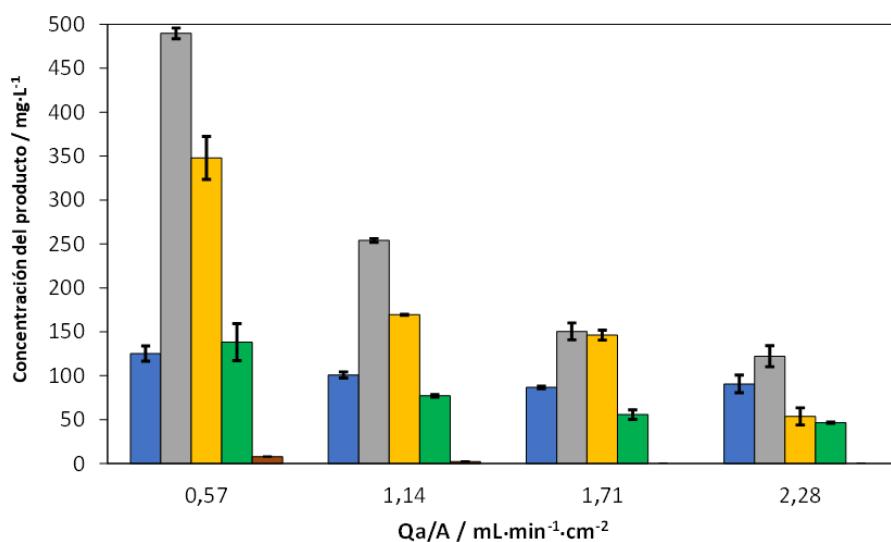


Figura 2.22. a) FEs hacia los diferentes productos de oxidación del glicerol detectados y **b)** concentraciones de productos de oxidación del glicerol cuantificadas en función del Qa/A para una j fija de $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

El uso de ánodos basados en espuma de Ni-Co arrojó resultados prometedores, especialmente con voltajes de celda reducidos en comparación con el Pt/C-PE (sección 2.2.2) y r de HCOO^- similares en el cátodo, lo que resultó en bajos ECs. En particular, al impulsar un Qa/A de $2,28 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, se lograron resultados interesantes en términos de FEs y r para HCOO^- , superando nuestro enfoque con Pt/C-PE. Todo esto se analizará en más detalle en la sección

2.2.8, comparando estos resultados con el resto de ánodos empleados en este Tesis Doctoral para catalizar la GOR de un solo paso mientras se lleva cabo la ERCO_2 continua a HCOO^- . Sin embargo, el uso de un catolito líquido conlleva a concentraciones bajas de HCOO^- en el cátodo ($<7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), por lo tanto, resulta interesante trabajar con una corriente de CO_2 humidificado en el cátodo con el objetivo de alcanzar concentraciones de HCOO^- mucho más altas y más cercanas a los requisitos industriales (Díaz-Sainz et al., 2021).

2.2.5. Estudio de la electrorreducción de CO_2 a formiato en fase gas: acoplamiento de la oxidación de glicerol con ánodos de espumas de níquel-cobalto. Comparación con los ánodos particulados de platino

Esta investigación doctoral continúo explorando la ERCO_2 continua en fase gas para la producción de soluciones de formiato altamente concentradas emparejada con la GOR de un solo paso en el ánodo de espuma de Ni-Co en un reactor de tipo filtro-prensa. En este sentido, no había precedentes en la literatura sobre el empleo un reactor con una MEA el cual fuese alimentado por CO_2 humidificado del lado del cátodo para producir disoluciones altamente concentradas de HCOO^- mientras se lleva a cabo la GOR de un solo paso en el ánodo hacia diferentes productos de valor añadido. En particular, los resultados obtenidos en la sección 2.2.4 arrojan que las espumas de Ni-Co permiten reducir los potenciales anódicos respecto a la implementación de los Pt/C-PE para la GOR. Por ello, en esta sección se ha enfocado en la integración de la espuma de Ni-Co en una MEA, con el fin de operar mediante una alimentación de CO_2 humidificado en el cátodo, manteniendo los voltajes de celda bajo valores tolerables. Además, se realizó una comparación con los resultados preliminares obtenidos utilizando Pt/C-PE (para catalizar la GOR) en una half-MEA. Además, se presentan resultados significativos, abordando el impacto del Qa/A en las figuras de mérito del cátodo, así como la distribución de productos de oxidación del glicerol en el ánodo. Los resultados de esta sección también se explican en mayor detalle en el artículo del Chemical Engineering Journal (Capítulo 4.3).

2.2.5.1. Operación en fase gaseosa para aumentar la concentración de formiato en el cátodo

En esta sección, se evaluó y comparó el acoplamiento de la GOR con la producción de HCOO^- en el cátodo en un reactor MEA alimentado con CO_2 humidificado en el cátodo, en comparación con estudios previos con el mismo sistema electroquímico y condiciones de operación en los que se utilizó Pt/C-PE como ánodos para catalizar la GOR. En este sentido, para minimizar la resistencia óhmica y reducir los voltajes de la celda, se estudió el uso de un sistema MEA con un ánodo de espuma de Ni-Co ensamblado con la membrana y el cátodo, asegurando así un mojado eficiente de la membrana de intercambio catiónico. La integración de un sistema MEA con una corriente de CO_2 humidificado ofrece una solución prometedora para alcanzar concentraciones de HCOO^- significativamente más altas en comparación con la configuración del reactor alimentado con

catolito (fase líquida). Como se mencionó anteriormente, la CC de Bi/C en el cátodo se fijó en $1,50 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para todas las pruebas electroquímicas alimentadas por CO_2 humidificado en el cátodo, según un trabajo anterior (Díaz-Sainz et al., 2021).

Se realizaron pruebas preliminares en fase gas con Pt/C-PE (nanopartículas de platino soportadas en carbono comercial (20% en peso de contenido metálico) con una CC de $1,00 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) como ánodos para catalizar la GOR, resultando en concentraciones de HCOO^- de aproximadamente $90 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a una $V_{\text{c}/A}$, una j y un $Q_{\text{a}/A}$ de $0,02 \text{ mol H}_2\text{O}\cdot[\text{mol CO}_2\cdot\text{cm}^2]^{-1}$, 45 mA cm^{-2} y $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Sin embargo, las FE y r resultantes para este producto fueron del 56 % y $1,32 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Además, se registraron altos voltajes absolutos de celda de $4,95 \text{ V}$, atribuidos a los altos potenciales de ánodo ($3,73 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl), lo que resultó en ECs de hasta $467 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$.

Trabajando a un $V_{\text{c}/A}$ ($0,02 \text{ mol H}_2\text{O}\cdot[\text{mol CO}_2\cdot\text{cm}^2]^{-1}$), una j ($45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y un $Q_{\text{a}/A}$ de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, mediante el empleo de un ánodo de espuma de Ni-Co en un sistema MEA se obtuvieron $[\text{HCOO}^-]$ de hasta $172 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con valores prometedores de las diferentes figuras de mérito utilizadas para evaluar el rendimiento del cátodo. En particular las FE y r hacia este producto objetivo fueron aproximadamente del 80 % y $1,86 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Las $[\text{HCOO}^-]$ de $172 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y los voltajes absolutos de celda registrados de $3,29 \text{ V}$, permitieron obtener ECs reducidos de $221 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$. Este valor fue casi un 53 % más bajo que el EC obtenido con ánodos de Pt/C-PE para la GOR.

Los resultados obtenidos con el reactor alimentado por catolito (ver sección 2.2.4) indicaron que al aumentar $Q_{\text{a}/A}$ a $2,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, se pueden mejorar las concentraciones de HCOO^- en el cátodo, mejorando así las figuras de mérito analizadas (Díaz-Sainz et al., 2023). Esta mejora puede atribuirse a un equilibrio optimizado entre la hidratación de la membrana y la disponibilidad de potasio (K^+) cerca de la superficie del catalizador, lo que facilita la recolección de HCOO^- concentrado directamente del flujo catódico (Li et al., 2021).

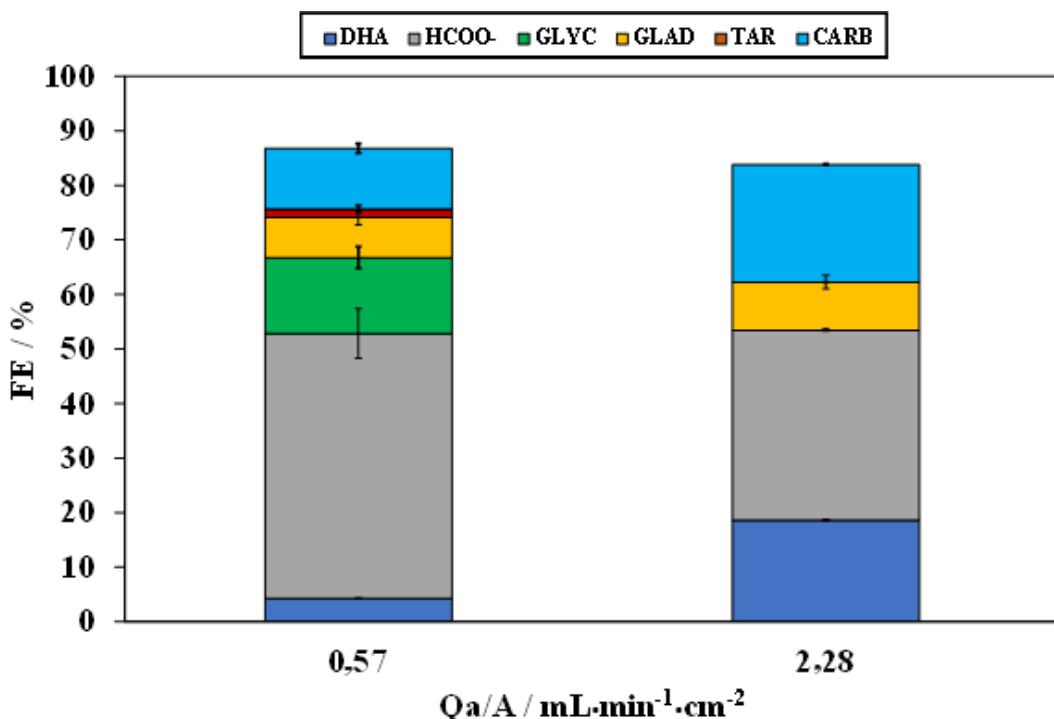
Al aumentar también $Q_{\text{a}/A}$ de $0,57$ a $2,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la operación en fase gaseosa, se observó una mejora relevante de las figuras de mérito asociadas con la producción de HCOO^- en el cátodo. Se produjeron soluciones concentradas de HCOO^- de hasta $359 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($>30 \%$ en peso) con FEs para este producto elevadas del 95 % y ECs prometedores de $192 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$. Estos resultados prometedores demuestran que el dispositivo electroquímico acoplado con la espuma de Ni-Co puede lograr una producción de HCOO^- comparable a estudios previos acoplados con la OER y utilizando la misma configuración experimental (Díaz-Sainz et al. 2021).

2.2.5.2. Análisis del efecto del caudal del anolito en la distribución de los productos de oxidación del glicerol acoplado con la operación en fase gaseosa en el cátodo

Esta sección se centra en evaluar la distribución de productos de oxidación de glicerol, las r y las FEs de los productos detectados en la corriente de salida del anolito durante la ERCO₂ en fase gas a HCOO⁻ en el cátodo. Para una fácil comprensión de los datos presentados, la Figura 2.23 presenta una evaluación de las FEs (2.23a) y r (2.23b) de los principales productos detectados de la GOR en la corriente de salida del anolito del reactor MEA para diferentes valores de Qa/A de 0,57 y 2,28 mL·min⁻¹·cm⁻², respectivamente. Se realizaron experimentos iniciales bajo las mismas condiciones de operación que estudios anteriores (Díaz-Sainz et al., 2021), incluyendo un Qa/A de 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻², una j de 45 mA·cm⁻² y un Vc/A de 0,02 mol H₂O·[mol CO₂·cm²]⁻¹. El HCOO⁻ fue el producto primario obtenido de la GOR bajo las condiciones operativas específicas mencionadas anteriormente, con una FE interesante de hasta el 48,62 % y una r de 850 µmol·m⁻²·s⁻¹. Además, la producción de productos C2, como GLYC, se cuantificó con una FE y una r de 13,91 % y 180,68 µmol·m⁻²·s⁻¹, respectivamente. A las j dadas, CARB, el producto más oxidado, se obtuvo con una FE y una r de hasta el 11,12 % y 110,50 µmol·m⁻²·s⁻¹, respectivamente. También se lograron FEs y r prometedoras para productos de 3 carbonos como el GLAD (7,37 % y 172,04 µmol·m⁻²·s⁻¹) y el TAR (1,52 % y 8,80 µmol·m⁻²·s⁻¹), respectivamente. Finalmente, bajo condiciones alcalinas, se produjo DHA como producto de alto valor añadido, con una FE y una r para este producto de 4,23 % y 98,83 µmol·m⁻²·s⁻¹, respectivamente.

Se realizó un análisis exhaustivo de los productos de oxidación, alcanzando un CB y una FE acumulada del 2 y 86 %, respectivamente. Esto implica que la mayoría de los productos de la GOR fueron detectados con éxito. La FE acumulada restante podría atribuirse a cantidades mínimas de productos gaseosos, como CO₂ generado a partir de la GOR, y/o a la más competitiva y reactiva OER, que podría haber sido influenciada por la alta concentración de KOH en el anolito (Huang et al., 2021; Wan et al., 2022). Aunque algunos productos, como la DHA, son conocidos por ser inestables en condiciones alcalinas (De Souza et al., 2019), reducir el tiempo de residencia de la DHA en este medio, antes de neutralizarlo con H₂SO₄ 1,0 M, es decir, simplemente operando a mayores Qa/A, se mostró como una alternativa conveniente.

a)



b)

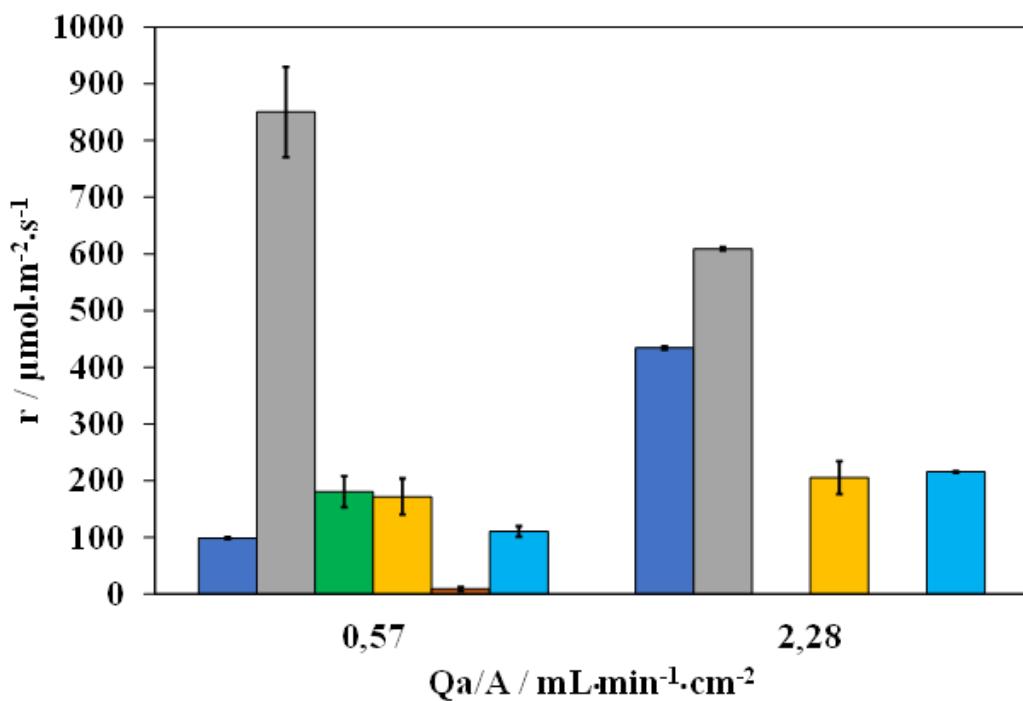


Figura 2.23. a) FEs y b) r de los diferentes productos detectados de la GOR en el reactor MEA en fase gaseosa en función del Qa/A, con una operación de un solo paso a través del compartimento del ánodo con valores fijos de Vc/A y de j de 0,02 mol H₂O·[mol CO₂·cm²]⁻¹ y 45 mA·cm⁻², respectivamente.

Para obtener más información al respecto, se realizó una prueba adicional con Qa/A de 2,28 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Bajo estas condiciones anódicas, las FEs hacia HCOO^- disminuyeron al 34,82 %, mientras que la formación de CARB con una FE del 21,57 % aumentó, como se muestra en la Figura 2.23a. Las r de HCOO^- y CARB también se vieron afectadas, con valores de 609 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y 215 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Esto podría atribuirse a que el CARB se forma a partir de la oxidación adicional del anión HCOO^- sobre la superficie del catalizador de Ni-Co, lo que podría explicar la reducción en la FE y la r de HCOO^- para este valor de Qa/A (Matheus Batista Cordeiro de Souza, 2022).

A un Qa/A de 2,28 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, no se detectó GLYC en la corriente de salida del anolito, posiblemente porque el GLYC está correlacionado con la re-oxidación del anión GLYA, que proviene a su vez por oxidación del GLAD. De manera similar, el TAR tampoco se detectó en la corriente de salida del anolito del reactor de prensa de filtro, y su detección se asoció con la misma vía de reacción que el anión GLYC. En cambio, hubo un ligero aumento en la FE y r de GLAD, que fueron del 8,8 % y 205,34 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Este aumento puede atribuirse al bajo tiempo de residencia del GLAD, lo que resulta en una menor degradación/re-oxidación de este compuesto en otros compuestos como el GLYC, el TAR o el HCOO^- .

Finalmente, se observó que todos los productos de oxidación tenían concentraciones más bajas al aumentar Qa/A de 0,57 a 2,28 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, excepto la concentración de DHA, que aumentó ligeramente de 94 a 103 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las FEs y r para la DHA aumentaron de 4,23 % y 98,83 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, a 18,62 % y 434 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, indicando que mayores cantidades de este producto relevante pueden obtenerse en condiciones alcalinas al controlar el Qa/A introducido al reactor de tipo filtro-prensa.

2.2.6. Microfibras de níquel como catalizador para la oxidación del glicerol: acoplamiento con la valorización electroquímica continua de CO_2 a formiato en fase gas

En esta sección se recogen los resultados que se enmarcan dentro de la estancia de investigación realizada en el Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier. En ella, siguiendo la metodología para la fabricación (sección 2.1.3.4) y testeo (sección 2.1.4.2, sección 2.1.4.3 y sección 2.1.4.4) se han fabricado electrodos basados en Ni-CMFs (con bajo contenido de Ni<5 % en peso), permitiendo reducir los costes asociados al uso intensivo de metales como el Ni, en contraposición con metales depositados por técnicas de electrodeposición (como es el caso de las espumas de Ni-Co (sección 2.2.5) donde se alcanzan cargas metálicas de hasta 8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) (Andreu et al., 2022). Para ello se ha realizado una caracterización físico-química de las Ni-CMFs y posteriormente se ha llevado una caracterización electroquímica más detallada este material. Por último, se ha empleado este material como catalizador soportado en un ánodo

particulado para llevar a cabo la GOR de un solo paso en condiciones alcalinas en el reactor de tipo filtro-prensa mientras se lleva a cabo la ERCO_2 hacia HCOO^- en fase gas sobre la superficie del Bi-GDE.

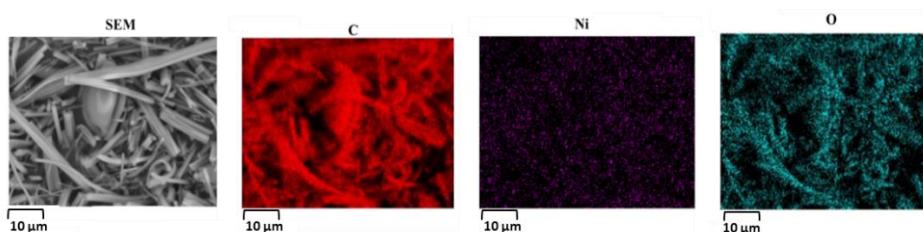
2.2.6.1. Caracterización físico-química de las microfibras de níquel

La baja presencia de Ni metálico se contrasta en el SEM y en el mapeo SEM/EDS con de la Figura 2.24a y 2.24b, respectivamente. Las imágenes de TEM (Figura 2.24c) y las imágenes de alta resolución de sus interfaces revelan claramente que las Ni-CMF comprenden nanopartículas de Ni envueltas por múltiples capas de grafeno. Además, el mapeo TEM/EDS (Figura 2.24d) muestra la presencia y homogeneidad de las nanopartículas de Ni en la superficie de las microfibras. Finalmente, las mediciones de XRD de la figura 2.24e muestran un pico a 26 grados que se refiere al grafito, mientras que los picos a 44,4, 51,7 y 76,3 grados se refieren al níquel. Por otro lado, el espectro XPS (figura 2.24f) contiene los picos de Ni 2p (para una energía de enlace de 854, eV) y 1s (para 400,9 eV). La figura 2.24f también representa representan los picos de O 1s (para 532,65 eV), N 1s (para 400,9 eV) y de C 1s (para 284,8 eV).

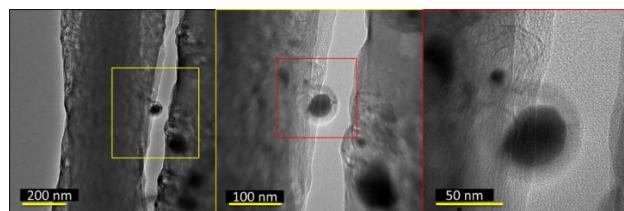
a)



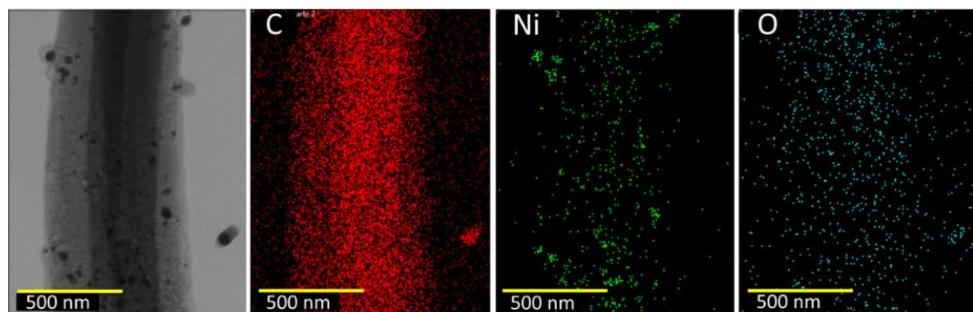
b)



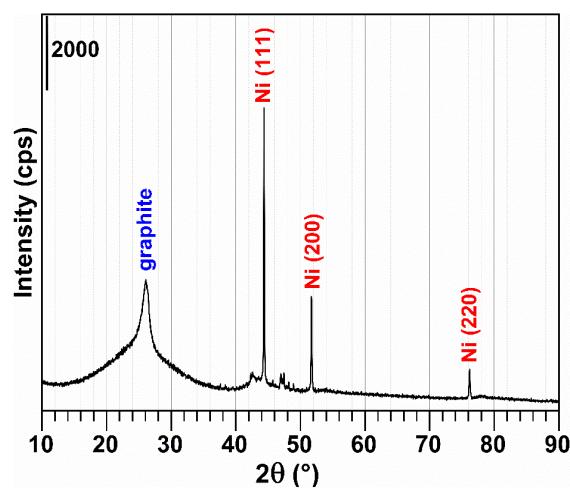
c)



d)



e)



f)

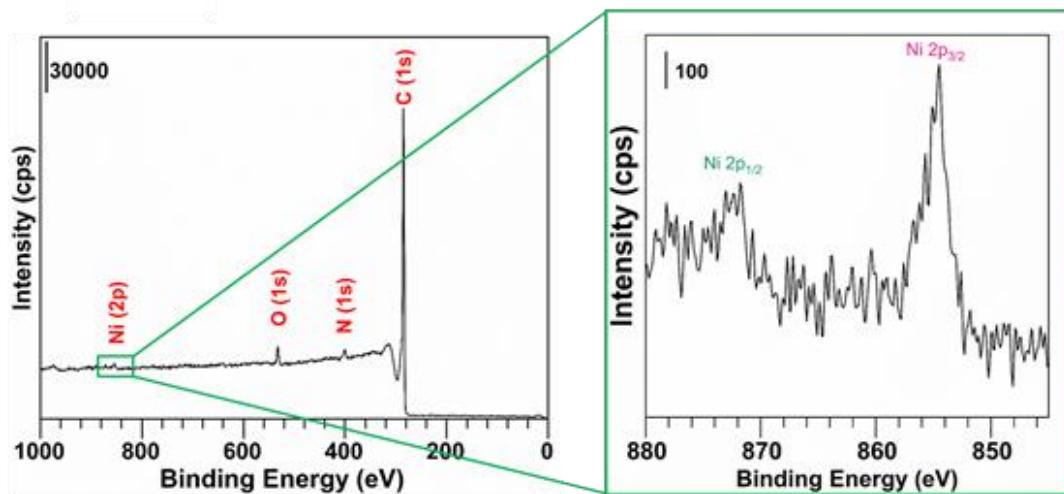
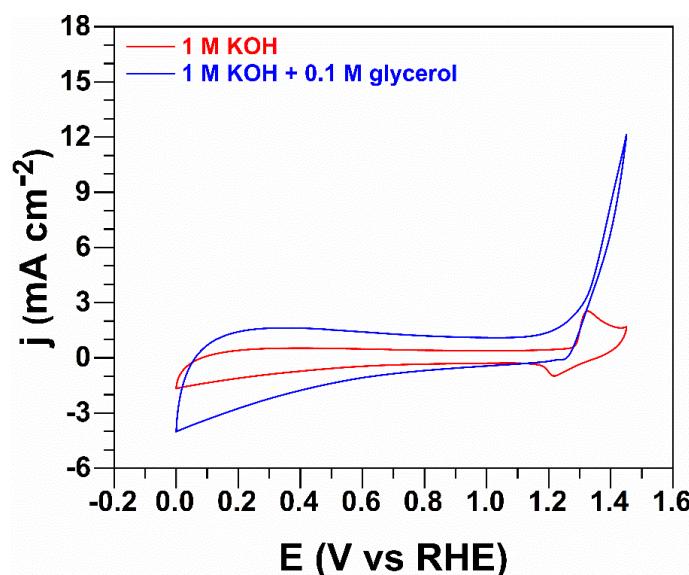


Figura 2.24. a) Imagen SEM de emisión de campo, b) mapeo SEM/EDS c) análisis TEM, d) mapeo de TEM/EDS e) patrones XRD y f) estudio XPS representativo de las Ni-CMFs.

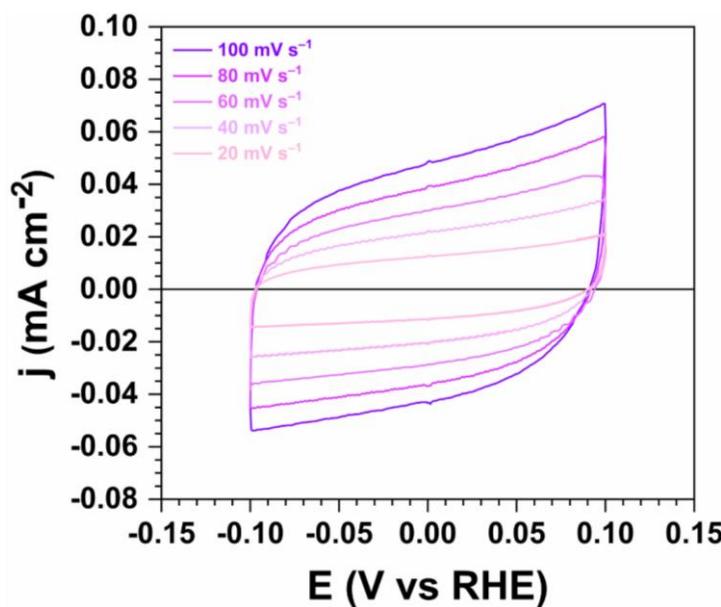
2.2.6.2. Caracterización electroquímica de las microfibras de níquel

En primer lugar, se llevó a cabo la CV de las Ni-CMFs (figura 2.25a) en KOH 1,0 M (línea roja), observando que la región no Faradaica se establecía entre 0,86 y 1,06 V vs. RHE con el objetivo de llevar a cabo mediciones de capacitancia para estimación del ECSA del material. En este sentido, la figura 2.25b muestra el experimento capacitivo realizado para las Ni-CMFs en la celda de tres electrodos no dividida a diferentes velocidades de barrido ($20 - 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Como resultado de ello, se pudo estimar una capacitancia ajustada de 0,85 mF lo cual se contrasta con la baja carga de metálica de Ni observada en el mapeo SEM/EDS (Figura 2.24b).

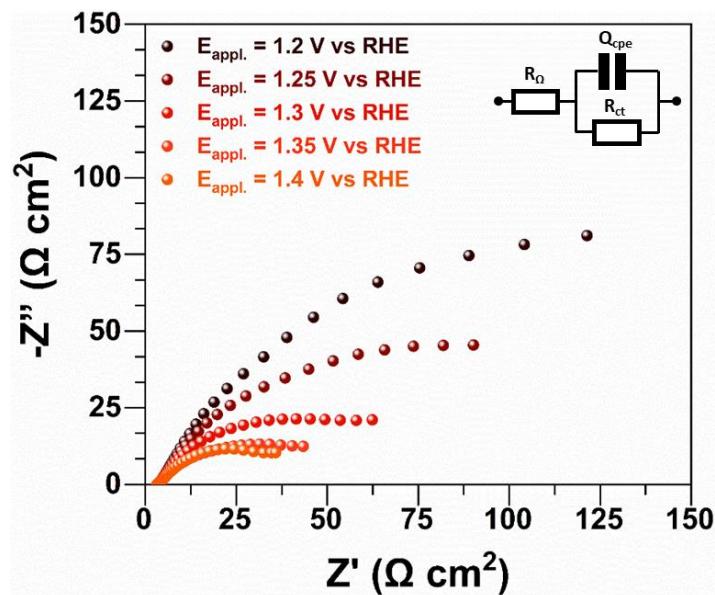
a)



b)



c)



d)

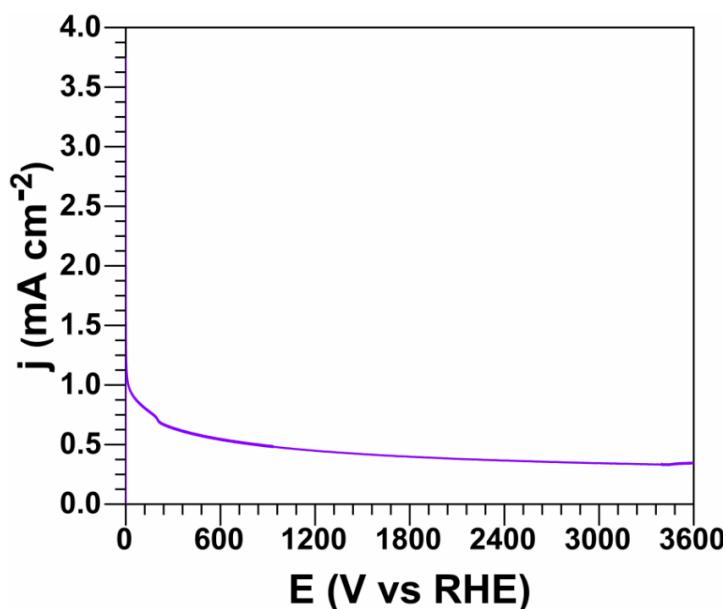


Figura 2.25. a) CV de las Ni-CMFs (con una CC de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$) en KOH 1,0 M sin presencia de glicerol (línea roja) y con glicerol 0,1 M (línea azul) (50 mV s^{-1} , 25 °C). **b)** mediciones de capacitancia de las Ni-CMFs para diferentes velocidades de barrido (20-100 mV s^{-1}) en KOH 1,0 M. **c)** EIS en el plano complejo a 10^{-3} to 200 kHz con el circuito equivalente ($R_O + Q_{\text{cpe}} / R_{\text{ct}}$), y **d)** CA de las Ni-CMFs de 3600 s realizadas a $E_{\text{appl.}} = 1,265 \text{ V}$ vs. RHE en KOH 1,0 M + glicerol 0,1 M.

Para ver el comportamiento de las Ni-CMFs se decidió llevar a cabo una CV en la solución de KOH 1,0 M con glicerol 0,1 M (línea azul de la Figura 2.25a). En este sentido la figura 2.25a (línea naranja) muestra que el potencial de inicio para la oxidación de glicerol se establece en 1,1 V vs.

RHE, lo cual se contrasta con los resultados obtenidas con materiales basados en Ni (Coutanceau et al., 2019). Otra figura que puede proporcionar más información sobre el rendimiento de las Ni-CMFs para llevar a cabo la GOR es la EIS a unos $E_{appl} = 1,2, 1,25, 1,3, 1,35$ y $1,4$ V vs. RHE (sin corrección iR) en la propia solución de KOH 1,0 M más glicerol 0,1 M. En particular, la Figura 2.25c muestra la EIS en el plano complejo de Nyquist y los datos ajustados utilizando el circuito eléctrico equivalente representativo compuesto por $R_\Omega + Q_{cpe} / R_{ct}$. Finalmente se llevaron a cabo una prueba cronoamperométrica (Figura 2.25d) de 1 h observando una respuesta estable (0,4 – 0,5 mA) de las Ni-CMFs a E_{appl} de 1,265 V vs. RHE.

2.2.6.3. Microfibras de níquel como catalizador anódico para catalizar la oxidación del glicerol de un solo paso acoplada la electrorreducción continua de CO₂ a formiato en fase gas

Por un lado, para el cátodo, los primeros experimentos con Ni-CMF/CC se llevaron a cabo con una Vc/A , j y Qa/A de $0,02 \text{ molH}_2\text{O} \cdot [\text{molCO}_2 \cdot \text{cm}^2]^{-1}$, $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $0,57 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente. Bajo estas condiciones de operación, se obtuvieron $[\text{HCOO}^-]$ de $74,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ junto con FEs aceptables para este producto del 63,4 %. Durante estas pruebas duplicadas con ánodos de Ni-CMF/CC, se informaron voltajes absolutos promedio de 3,59 V (atribuido en parte al potencial anódico de 2,49 V vs. Ag/AgCl), obteniendo ECs específicos de $305 \text{ kWh} \cdot \text{kmol}^{-1}$.

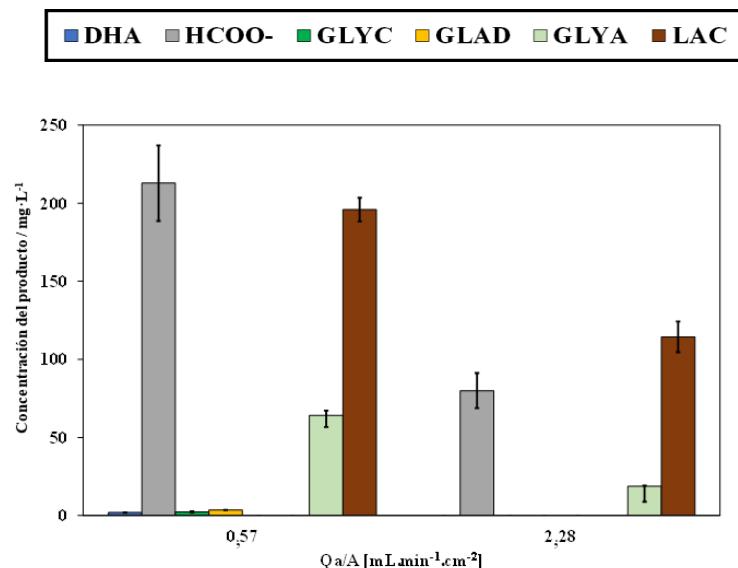
Al aumentar el Qa/A de $0,57$ a $2,28 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, se puede observar un efecto en la formación de HCOO^- a partir de CO_2 con la implementación de Ni-CMF/CC como ánodo, mejorando la $[\text{HCOO}^-]$ y, por lo tanto, las figuras de mérito relacionadas. Esta tendencia también fue detectada en el trabajo anterior con espumas de Ni-Co (sección 2.2.5) y podría atribuirse a un equilibrio optimizado entre la hidratación de la membrana y la disponibilidad de potasio (K^+) cerca de la superficie del catalizador (de vital importancia para la formación de productos reducidos de CO_2 (Resasco et al., 2017), facilitando la recolección de HCOO^- concentrado directamente del flujo catódico (Li et al., 2021). Con el uso de ánodos basados en Ni-CMF/CC, la $[\text{HCOO}^-]$ aumentó de $74,8$ a $100,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ al bombardear una Qa/A de $0,57$ a $2,28 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, y así, las FEs mejoraron un 15 %. A pesar de que los voltajes absolutos de la celda aumentaron ligeramente casi un 2 % (de 3,59 a 3,66 V), los ECs por kmol de HCOO^- se redujeron a $269 \text{ kWh} \cdot \text{kmol}^{-1}$, respectivamente. En resumen, se observa que ajustando ciertas variables de operación del ánodo mediante la implementación de ánodos basados en Ni-CMF, como el Qa/A , hay un potencial para mejorar las figuras de mérito del cátodo. Esta mejora se refleja tanto en los ECs como en las $[\text{HCOO}^-]$ en el cátodo. Por lo tanto, el reactor MEA alimentado con CO_2 humidificado desarrollado en este trabajo muestra un rendimiento interesante para producir soluciones concentradas de HCOO^- , mientras la GOR tiene lugar en la superficie del Ni-CMF/CC.

Por otro lado, para el ánodo, alimentando un Qa/A de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, mostraron que los principales productos formados a partir de la GOR fueron el HCOO^- y el LAC con concentraciones de hasta $212,8$ y $195,89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 2.26a), respectivamente. Otro producto C3 de la oxidación del glicerol, como el GLAD, también se detectó con concentraciones de $64,23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 2.26a), lo que llevó a FEs para este producto del $4,92 \%$ (Figura 2.26b). Se midieron cantidades mínimas de intermedios como el GLAD ($3,56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y la DHA ($1,95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), así como un producto C2, el GLYC, con concentraciones de solo $2,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 2.26a). La implementación de ánodos basados en espumas de Ni-Co (sección 2.2.5) mostró que la producción de intermedios (FEs de DHA + GLAD del $18,14 \%$) fue mayor, en parte atribuida a los bajos sobrepotenciales del ánodo ($2,29 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para la espuma de Ni-Co frente a $2,49 \text{ vs. Ag/AgCl}$ para el Ni-CMF/CC), aunque algunos estudios señalan que la modificación de Ni con Co, Fe o CoFe no cambió significativamente el potencial de inicio de la GOR, que siempre permaneció por encima de $1,1 \text{ V vs. RHE}$, pero tuvo un efecto en la distribución de productos de la GOR (Coutanceau et al., 2019; Oliveira et al., 2014). También puede estar relacionado con el hecho de que la GOR ocurre a altos potenciales de ánodo (mayores a $1,1 \text{ V vs. RHE}$) en catalizadores basados en Ni, lo que lleva a bajas selectividades de productos C3 (y mejora la producción de HCOO^-) (Coutanceau et al., 2019; Oliveira et al., 2014). Teniendo en cuenta las concentraciones de HCOO^- anteriores y el Qa/A ($0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) bombeado al reactor MEA, se obtuvieron r y FEs para HCOO^- de $449,25 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25,68 \%$, respectivamente, mostrando la preferencia intrínseca de los materiales basados en Ni hacia este producto C1 (Junqueira et al., 2023; van den Bosch et al., 2023). La presencia de DHA se correlaciona con las FEs para LAC ($8,85 \%$), ya que el LAC es el principal subproducto de la degradación de DHA en entornos altamente alcalinos (pH 14) (sección 2.2.2). Ajustar el tiempo de residencia de DHA en el electrolito alcalino antes de neutralizarlo con una solución ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4 1,0 \text{ M}$) se puede lograr modificando el Qa/A.

Al aumentar la Qa/A de $0,57$ a $2,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, las concentraciones de productos oxidados disminuyen debido a la dilución del producto (Figura 2.26a). Para nuestra sorpresa, LAC fue el principal producto C3 de la GOR con concentraciones interesantes de hasta $114 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (una reducción de casi el 72% con respecto al valor obtenido a Qa/A de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, Figura 2.26a) y no se detectó DHA en la HPLC, y así, las FEs para LAC aumentaron del $8,85$ al $20,68 \%$. El GLYA también se midió con bajas concentraciones de hasta $18,75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que combinadas con una alta Qa/A de $2,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ llevaron a aumentar la FE hacia este producto en casi un 17% (de $4,92$ a $5,75 \%$, Figura 2.26b). Por otro lado, el HCOO^- como producto más oxidado de la GOR fue cuantificado bajo estas condiciones de operación con concentraciones de casi $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el flujo de anolito de salida (suponiendo una reducción de hasta el 62%), representando un incremento de hasta el 50% en sus respectivas r y FE (Figura 2.26b). Esta tendencia creciente en la FE hacia el HCOO^- también se observó en la sección 2.2.2 con ánodos de Pt/C-PE en el reactor de tipo filtro-prensa alimentado con catolito en el compartimento catódico. Aunque el catalizador en base Ni es conocido por su alta selectividad en la producción de productos C1 como

el HCOO^- a partir de glicerol, la utilización de CMFs altamente conductoras como soporte para las nanopartículas de Ni (contenido de Ni < 5 % en peso), junto con la operación de un solo paso del anolito a través del reactor tipo MEA desarrollado en esta sección, permite la producción de productos menos oxidados como el LAC y el GLYA con una eficiencia destacable.

a)



b)

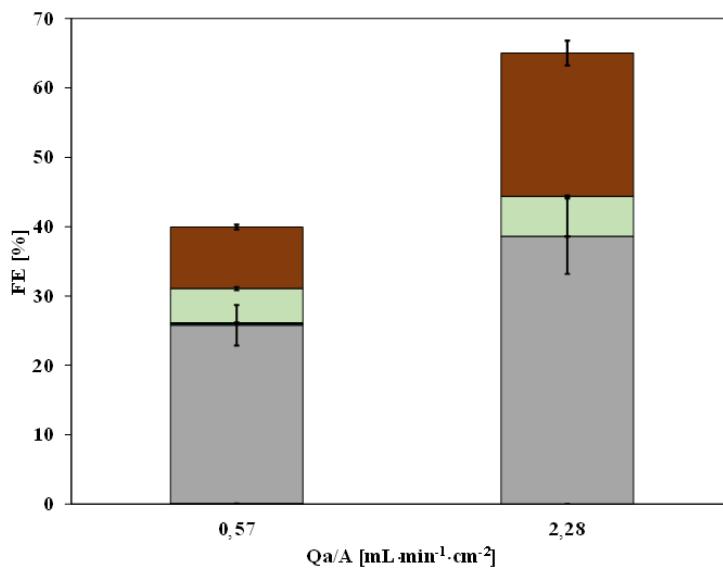


Figura 2.26. a) Concentraciones de productos de oxidación de glicerol medidas en la corriente de anolito de salida, y **b)** sus FEs para los experimentos en el reactor MEA en función del Qa/A bombeado al reactor MEA alimentado con CO_2 humidificado desarrollado en esta sección, para una j de 45 mA cm^{-2} .

2.2.7. Estudio de la electrorreducción de CO₂ a formiato en fase líquida: acoplamiento de la oxidación del glicerol con ánodos de espuma de oro y oro-indio

Por último, en el marco de trabajos de investigación en colaboración con la Universidad de Barcelona, se realizaron pruebas para evaluar la posibilidad de utilizar ánodos de espuma de Au o espuma de Au-In destinados a catalizar la GOR de un solo paso, mientras se producía la ERCO₂ continua a HCOO⁻ en el cátodo en fase líquida. Todo esto se hace con el fin de comparar los resultados obtenidos con las configuraciones de reactor de tipo filtro-prensa con alimentación líquida en el cátodo (secciones 2.2.2, 2.2.3 y 2.2.4), así como con el objetivo de incrementar la j a niveles relevantes desde un punto de vista comercial. Estos ánodos se implementan en este sistema con el objetivo de emplear un substrato metálico de espuma de Ni con la incorporación de materiales nobles como el Au (que se ha empleado ampliamente como catalizador para la GOR en condiciones alcalinas (Katryniok et al., 2011; T. Li and Harrington, 2021)) o el Au con deposiciones de un metal del bloque p como es el In para observar posibles mejoras en la formación de productos menos oxidados (Kwon et al., 2014) (al igual que sucedía en la sección 2.2.3 donde el Bi era el metal del bloque p que modificaba las propiedades del Pt).

2.2.7.1. Efecto de acoplar las espumas de oro y oro-indio en la producción de formiato del cátodo

Como una primera aproximación, se suministró electrolito acuoso (KHCO₃ 0,45 M + KCl 0,5 M) al compartimento catódico a un Qc/A de 0,15 y 0,07 mL·min⁻¹·cm⁻², respectivamente, y a j de 90 y 200 mA·cm⁻², respectivamente, comparando los resultados de ambas espumas entre sí (con y sin la electrodeposición de In). Se estableció un Qa/A en 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻² con el propósito de minimizar el consumo de electrolito y aumentar la concentración de los productos de oxidación de glicerol en la corriente de salida del anolito, sin comprometer el rendimiento del Bi-GDE para la producción de HCOO⁻. La comparación del rendimiento de estos sistemas se llevó a cabo bajo la misma configuración experimental y condiciones de operación.

En primer lugar, se observó que los voltajes absolutos de celda registrados tanto con las espumas de Au y Au-In son muy similares entre sí. En particular, durante las pruebas con las espumas de Au, se registraron voltajes absolutos de celda de 3,10 V, midiendo [HCOO⁻] de hasta 6,78 g·L⁻¹ en el catolito. Como resultado de ello, se obtuvieron FEs hacia este producto de hasta el 80 %, combinado con excelentes ECs de tan solo 206 kWh·kmol⁻¹. La implementación de las espumas de Au-In permitió operar a voltajes muy similares a los anteriores (3,31 V), pero las [HCOO⁻] medidas en el catolito fueron menores (6,21 g·L⁻¹), obteniendo ECs de 241 kWh·kmol⁻¹ (incremento de casi el 17 % respecto a la espuma de Au).

Como resultado de implementar estas espumas, el reactor pudo operar a j relevantes de hasta 200 mA·cm⁻². Trabajando a estas altas j de 200 mA·cm⁻², los voltajes absolutos de celda registrados mediante la implementación de estas espumas se mantuvieron valores estables de 4,5 – 4,6 V. Como sucedió a j de 90 mA·cm⁻², las producciones de HCOO⁻ en el cátodo a 200

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ fueron similares obteniendo concentraciones de $17,28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (para la espuma de Au) y $16,11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (para la espuma de Au-In), respectivamente. Como resultado de ello, se obtuvieron FEs hacia el HCOO^- del 43 y 40 %, respectivamente, para la implementación de espumas de Au y Au-In, respectivamente. Dado que los voltajes absolutos de celda y las producciones de HCOO^- en el cátodo mostraron una similitud notable, los ECs fueron muy similares, registrando $566 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ para la espuma de Au y $590 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ para la espuma de Au-In.

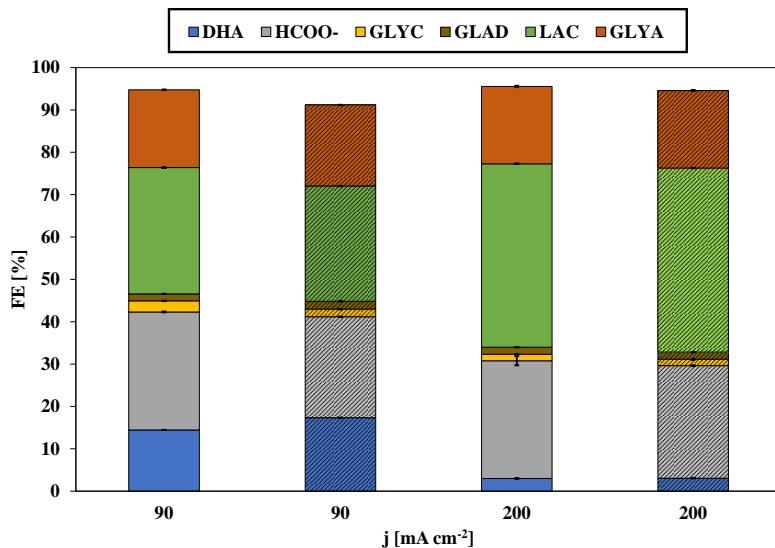
2.2.7.2. Efecto de acoplar las espumas de oro y oro-indio en la distribución de los productos de oxidación del glicerol

A continuación, se discutirán los resultados obtenidos con los ánodos basados en espumas de Au y Au-In, a Qa/A de $0.57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este Qa/A ha sido seleccionado de acuerdo a que permite obtener altas concentraciones de los productos de oxidación del glicerol, sin verse un gran detrimiento en la formación de HCOO^- en el Bi-GDE. La figura 2.27 recoge las FEs (Figura 2.27a) y las concentraciones de los productos (Figura 2.27b) de oxidación del glicerol obtenidos en función del ánodo empleado, que puede ser una espuma de Au (barras no rayadas) o una espuma de Au-In (barras rayadas).

Como puede verse en la figura 2.27a, a j de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ las FEs hacia los productos C3 supera ampliamente la barrera del 50 % tanto espumas de Au como de Au-In. En este sentido, cabe destacar que los resultados obtenidos son los mejores en términos de producción de productos C3 (LAC, DHA, GLYA, GLAD) a partir de glicerol reportados hasta el momento. Se puede observar además que se midió una mayor concentración de DHA ($767 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con las espumas de Au-In, respecto a la implementación de espumas de Au ($639 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), tal y como puede verse en la figura 2.27b. Por consiguiente, las FEs hacia este producto fueron del 17,34 % con las espumas de Au-In, siendo casi un 17 % más altas que las obtenidas con las espumas de Au (Figura 2.27a). Otro producto C3 que esta correlacionado con la DHA es el LAC, el cual se genera por vía degradación indirecta de la DHA, y el cual se ha medido con interesantes concentraciones de hasta 1319 (para espuma de Au) y $1203 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (para espuma de Au-In), respectivamente. En consecuencia, se lograron FEs muy similares para el LAC, alcanzando el 29,83% y el 27,22% con las espumas de Au y Au-In, respectivamente. Como otro intermedio de la GOR no estable en medio alcalino, se detectó GLAD con concentraciones por debajo de los $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obteniéndose FEs por debajo del 2 %. Por otro lado, y como producto C3 de re-oxidación del GLAD, se detectó el GLYA que se midió con concentraciones próximas a $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en el anolito, por consiguiente, se alcanzaron FEs hacia este producto del 18,36 (para la espuma de Au) y el 19,15 % (para la espuma de Au-In), respectivamente. El único producto C2 medido fue el GLYC proveniente de la re-oxidación del GLYA, el cual se cuantificó con concentraciones modestas de 58,65 (para la espuma de Au) y $40,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (para la espuma de Au-In), respectivamente. Con ello, se estimaron unas FEs hacia este producto de tan solo el 2,62 (para la espuma de Au) y 1,79 % (para la espuma de Au-In), respectivamente. Por último, el HCOO^- como producto C1 más oxidado, se obtuvo con

concentraciones y FEs de $461,52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 27,85 %, respectivamente, empleando la espuma de Au. En cambio, con la espuma de Au-In, la concentración de HCOO^- se redujo a $395,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dando una FE hacia este producto del 23,84 %.

a)



b)

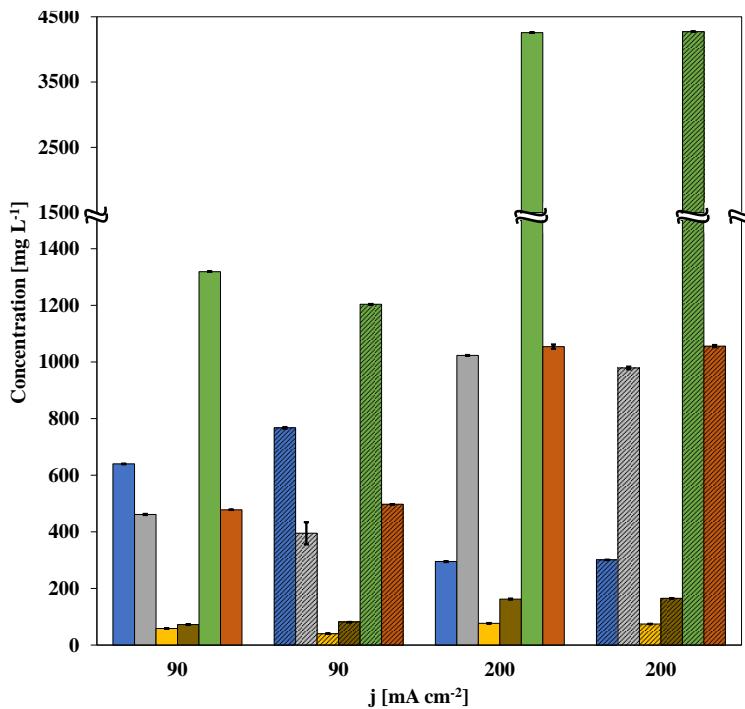


Figura 2.27. a) FEs de los productos oxidados detectados de la GOR catalizada por un electrodo de espuma de Au (como barras sin rayas) o un electrodo de espuma de Au-In (como barras rayadas), operando a diferentes j de 90 y $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Todos estos experimentos se llevaron a cabo a un Qa/A de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. **b)** Concentraciones de los productos oxidados detectados de la GOR catalizada por un electrodo de espuma de Au (como barras sin rayas) o un electrodo de espuma de Au-In (como barras rayadas), al operar a diferentes j de 90 y $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Todos estos experimentos se llevaron a cabo a un Qa/A de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Por último, se realizaron experimentos a j relevantes de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tanto con las espumas de Au como de Au-In. Como puede observarse en la Figura 2.27a, las FEs acumuladas de cada producto se aproximan mucho al 100 %, demostrando la alta selectividad de estos ánodos por catalizar la GOR, en lugar de la competitiva OER. La influencia de la OER pudo observarse en trabajos previos donde se empleaban Pt/C-PE y Pt/C-PE mod. c/ Bi donde apenas se llegaba a FEs acumuladas totales del 60%. Además, puede observarse en la figura 2.27 que la distribución de productos fue muy similar tanto la espuma de Au como la de Au-In. Como pudo observarse a j de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el producto mayoritario fue el LAC (con altas concentraciones de hasta $4,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), en contrapartida, las concentraciones de DHA se redujeron considerablemente, no superando la barrera de los $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esto demuestra que el sistema es capaz de generar mucha DHA, pero gran parte de este producto acaba degradándose a LAC por efecto del pH del anolito ($\text{pH} = 14$) (De Souza et al., 2019). Por consiguiente, las FEs para el LAC se incrementaron hasta el 43 % y las de DHA se redujeron hasta el 3 %. El resto de productos (GLAD, GLYA, GLYC, HCOO⁻) incrementaron las concentraciones notablemente (cerca del doble en muchos casos) al incrementarse la j a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tal y como puede verse en la figura 2.28b. Como resultado de ello y teniendo en cuenta la alta corriente suministrada al reactor, las FEs de todos estos productos se mantuvieron en valores muy similares a los obtenidos con j de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 2.27a).

2.2.8. Comparación de los rendimientos en la electrorreducción de CO₂ a formiato mediante los diferentes dispositivos electroquímicos acoplados

En esta sección se compararán los resultados obtenidos en el cátodo Bi-GDE a través de la producción continua de HCOO⁻, mientras se llevaba a cabo la GOR de un solo paso en los diversos ánodos implementados en esta Tesis Doctoral. Además, los resultados obtenidos con el sistema acoplado también se compararán con los obtenidos la ERCO₂ continua hacia HCOO⁻ emparejada a la OER (Díaz-Sainz et al., 2019). Se destacarán los principales hallazgos en términos de las diversas figuras de mérito analizadas ([HCOO⁻], FE y r de este producto objetivo, así como el EC por kmol de HCOO⁻). Por último, se compararon los resultados obtenidos mediante la alimentación de CO₂ humidificado en el cátodo (secciones 2.2.5 y 2.2.6) con los trabajos más prometedores de la bibliografía en fase gas que reportaron los mejores rendimientos entre las diferentes figuras de mérito del cátodo ([HCOO⁻/HCOOH], FE hacia el HCOO⁻ o HCOOH y el EC).

La tabla 2.3 resume los principales resultados obtenidos en términos de las diferentes figuras de mérito analizadas para analizar el rendimiento de la ERCO₂ continua hacia HCOO⁻ con un Bi-GDE operando con un catolito líquido en el cátodo. Los primeros experimentos se realizaron con los catalizadores de Pt comerciales conformando el Pt/C-PE. Como puede verse en la tabla 2.3, a j , Qc/A y Qa/A de $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, los

potenciales anódicos (2,47 V vs. Ag/AgCl) y por tanto los voltajes absolutos de celda (3,46 V) registrados fueron muy superiores a los obtenidos con DSA/O₂ para la OER (1,96 V vs. Ag/AgCl y 3,00 V, respectivamente) o con la espuma de Ni-Co para la GOR (1,29 V vs. Ag/AgCl y 2,69 V, respectivamente) bajo las mismas condiciones de operación. Este comportamiento puede atribuirse, por un lado, a la naturaleza del substrato de papel de carbono que conforma el Pt/C-PE, el cual presenta una ligera hidrofobicidad, empeorando el contacto entre la fase acuosa y la fase sólida del ánodo, en comparación con la placa metálica del DSA/O₂. Por otro lado, la reducción de los potenciales anódicos con las espumas de Ni-Co puede atribuirse a la naturaleza metálica porosa de espuma de níquel, que es más hidrofílica y mejora el contacto entre la fase acuosa y sólida, reduciendo la resistencia óhmica al ensamblarse con la membrana de Nafion.

Como resultado, a una j y Qa/A de 45 mA·cm⁻² y 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻², los ECs registrados fueron casi un 6 % menores en el sistema con la espuma de Ni-Co en comparación con a el dispositivo con el ánodo de Pt/C-PE para la GOR, pero superiores en más de un 10 % en comparación con los obtenidos con el DSA/O₂ para la OER. Por otro lado, en términos de concentración de HCOO⁻ en el cátodo emparejado con el Pt/C-PE para la GOR, los resultados obtenidos se mantuvieron en valores similares a los obtenidos con el DSA/O₂ para la OER, superando incluso los alcanzados con la espuma de Ni-Co para la GOR, mejorándose así figuras de mérito como la FE y el r, en más de un 20 % respecto al sistema con la espuma de Ni-Co. La tabla 2.3 también revela hay una posible vía de mejora de los resultados en términos de producción de HCOO⁻ en el Bi-GDE al incrementarse el Qa/A hasta 4,56 mL·min⁻¹·cm⁻², obteniéndose un incremento de hasta casi el 10 % en la [HCOO⁻] y FE para este producto en el caso de los Pt/C-PE. De manera análoga, esto también se observó para el sistema con la espuma de Ni-Co para la GOR donde se incrementaron las [HCOO⁻] y las FEs hacia este producto hasta en más de un 13 %. Esto puede deberse a una mejora de la GOR en el ánodo, aumentando así el flujo de electrones suministrados al cátodo a través del circuito externo, y a una mejora del transporte de cationes (K⁺) y protones a altos caudales de anolito desde el ánodo al cátodo a través de la membrana de intercambio catiónico, crucial para la reducción del CO₂ a HCOO⁻.

Para incrementar la producción de HCOO⁻ en el cátodo, se llevó a cabo el mismo estudio, pero a una j, un Qc/A y un Qa/A de 90 mA·cm⁻², 0,15 mL·min⁻¹·cm⁻² y 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻², respectivamente. Como puede observarse en la tabla 2.3, los resultados obtenidos con los ánodos Pt/C-PE presentan resultados similares a los obtenidos con el DSA/O₂ para la OER, al igual que sucedía a j y Qc/A de 45 y 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻². Concretamente este sistema registró los potenciales anódicos más altos (3,26 V vs. Ag/AgCl) y como consecuencia de ello los ECs se incrementaron hasta un 52 % respecto a los obtenidos con el DSA/O₂. Estos resultados distan también mucho de los obtenidos con las espumas de Au y Au-In donde los potenciales anódicos menos positivos (2,01 y 2,10 V vs. Ag/AgCl, respectivamente) llevaron a obtener ECs más contenidos de 206 y 242 kWh·kmol⁻¹, respectivamente, lo que representa un aumento del 10 y

30 % con respecto al DSA/O₂ para la OER. Para estas condiciones de operación, las concentraciones de HCOO⁻ en el Bi-GDE no distaron mucho entre sí, obteniendo por tanto figuras de mérito como la FE y el r muy similares. Al incrementarse el Qa/A a 1,71 mL·min⁻¹·cm⁻² para esta j (90 mA·cm⁻²) y este Qc/A (0,15 mL·min⁻¹·cm⁻²), su pudieron comparar los resultados con los ánodos de Pt/C-PE, Pt/C-PE mod. c/ Bi y espuma de Ni-Co. Para estos valores más altos de Qa/a no se vieron cambios significativos en las [HCOO⁻] así como en los potenciales registrados respecto valores de Qa/A de 0,57 mL·min⁻¹·cm⁻². Como puede verse en la tabla 2.3, las [HCOO⁻] no distaron mucho entre sí para los tres sistemas analizados, destacándose las obtenidas con el Pt/C mod. c/ Bi (7,86 g·L⁻¹) y obteniendo por ende destacadas FE y r de 93 % y 4,37 mmol·m⁻²·s⁻¹, respectivamente, lo que representa un aumento del 16 % y 12 % con respecto al Pt/C-PE y la espuma de Ni-Co, respectivamente. Bajo estas condiciones operación, los ánodos de Pt/C-PE mostraron los voltajes absolutos de celda más altos (4,52 V), lo que resultó en los ECs más altos de 301 kWh·kmol⁻¹, superando hasta en más de un 35 % los obtenidos con el Pt/C-PE mod. c/ Bi o la espuma de Ni-Co.

Por último y no menos importante, se llevaron a cabo experimentos a j relevantes de 200 mA·cm⁻² y un Qc/A de 0,07 mL·min⁻¹·cm⁻² con el objetivo de incrementar las [HCOO⁻] a niveles más significativos. En general, para diferentes valores de Qa/A, tal y como puede observarse en la tabla 2.3, las [HCOO⁻] se mantuvieron en un rango muy acotado (15 - 18 g·L⁻¹) obteniendo FEs hacia este producto que no superan el 50 %, atribuido en parte a que se favorece la reacción de evolución de hidrógeno. Sin embargo, sí que se observa una gran diferencia en términos de potenciales, en función de la naturaleza del ánodo empleado para catalizar la GOR. Por un lado, al emplearse ánodos particulados (tanto Pt/C-PE como Pt/C-PE mod. c/ Bi) se registraron potenciales anódicos muy altos (próximos a 5,0 V vs. Ag/AgCl) que favorecen el incremento de los voltajes absolutos de celda (>6,7 V), dando, por tanto, ECs apreciablemente más altos (>800 kWh·kmol⁻¹). Por otro lado, ánodos porosos como la espuma de Au y la espuma de Au-In permitieron registrar potenciales anódicos más contenidos (<2,6 V vs. Ag/AgCl), lo que permitió reducir los ECs hasta en aproximadamente un 30 % en comparación con los electrodos particulados (Pt/C-PE y Pt/C-PE mod. c/ Bi), los cuales fueron superiores en poco más del 20 % a los obtenidos con el DSA/O₂ para catalizar la OER.

Tabla 2.3. El rendimiento del Bi/C-GDE (con una CC de $0,75 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) en la producción de HCOO^- al trabajar con un catolito líquido en el lado del cátodo, teniendo en cuenta: **(i)** el electrodo de contraelectrodo y la reacción de oxidación del ánodo, que puede ser la GOR catalizada por el Pt/C-PE (sección 2.2.2), el Pt/C-PE mod. c/ Bi (sección 2.2.3), la espuma de Ni-Co (sección 2.2.4) o la espuma de Au o la espuma de Au-In (sección 2.2.7); o la OER potenciada por el DSA/ O_2 (Díaz-Sainz et al., 2019); **(ii)** el Qa/A; **(iii)** el Qc/A; **(iv)** la j suministrada; **(v)** el voltaje absoluto de la celda; **(vi)** el potencial del ánodo; **(vii)** la $[\text{HCOO}^-]$; **(viii)** la FE hacia HCOO^- ; **(ix)** la r de HCOO^- ; y **(x)** el EC por kmol de HCOO^- [EC].

Ánodo / Reacción de oxidación	Qa/A [mL min ⁻¹ cm ⁻²]	Qc/A [mL min ⁻¹ cm ⁻²]	j [mA cm ⁻²]	Voltaje de celda absoluta [V]	Potencial anódico [V]	[HCOO^-] [g L ⁻¹]	FE para HCOO^- [%]	r HCOO^- [mmol m ⁻² s ⁻¹]	EC [kWh kmol ⁻¹]
Pt/C-PE - GOR	0,57	45	0,57	3,46	2,47	0,88	79	1,86	233
Espuma de Ni-Co – GOR				2,69	1,29	0,72	65	1,52	220
DSA/ O_2 - OER				3,00	1,96	0,90	81	1,90	197
Pt/C-PE - GOR	1,14	45	1,14	3,70	2,70	0,94	85	1,99	232
Espuma de Ni-Co – GOR				2,72	1,32	0,71	64	1,50	226
Pt/C-PE - GOR				3,27	2,28	0,84	75	1,75	233
Espuma de Ni-Co – GOR	1,71	45	1,71	2,82	1,38	0,69	62	1,45	243
Pt/C-PE - GOR				3,27	2,28	0,73	66	1,54	265
Espuma de Ni-Co – GOR				2,33	1,20	0,83	74	1,74	165
Pt/C-PE - GOR	4,56	45	4,56	3,55	2,41	0,96	87	2,04	217
Pt/C-PE - GOR				4,51	3,26	7,17	85	4,00	283
Espuma de Au - GOR				3,10	2,01	6,78	81	3,76	206

Espuma de Au-In - GOR		0,15	90	3,31	2,10	6,21	74	3,45	242
DSA/O ₂ - OER				3,10	1,80	7,51	89	4,18	186
Pt/C-PE - GOR	1,14			4,60	3,51	7,31	87	4,06	283
Pt/C-PE - GOR				4,52	3,36	6,78	80	3,76	301
Pt/C-PE mod. c/ Bi - GOR	1,71			3,62	2,08	7,86	93	4,37	208
Espuma de Ni-Co - GOR				3,40	1,80	6,98	83	3,87	219
Pt/C-PE - GOR	2,28			4,61	3,43	8,22	97	4,56	252
Pt/C-PE - GOR	4,56			4,59	3,39	8,39	99	4,65	2,46
Espuma de Au - GOR		0,57	200	4,60	2,42	17,28	43	4,47	566
Espuma de Au-In - GOR				4,50	2,58	16,11	40	4,17	590
DSA/O ₂ - OER				4,50	2,60	18,02	45	4,67	535
Pt/C-PE - GOR	1,14			6,73	4,86	17,87	44	4,63	813
Pt/C-PE - GOR		1,71		6,94	5,11	15,60	39	4,04	936
Pt/C-PE mod. c/ Bi - GOR				6,91	4,99	16,40	41	4,26	900

A pesar de los interesantes resultados obtenidos en configuración líquida, es necesario incrementar las $[HCOO^-]$ a niveles relevantes mediante la introducción de una corriente de CO_2 humidificada en el cátodo. En este sentido, la tabla 2.4 resume los principales resultados obtenidos en términos de las diferentes figuras de mérito analizadas para analizar el rendimiento de la $ERCO_2$ continua hacia $HCOO^-$ con un Bi-GDE operando fase gas en el cátodo. Dado los precedentes del grupo DePRO con esta configuración en fase gas (Díaz-Sainz et al., 2021), se decidió trabajar a j de $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y a un $V_{c/A}$ de $0,02 \text{ molH}_2\text{O} \cdot [\text{molCO}_2 \cdot \text{cm}^2]^{-1}$, estudiándose así la influencia del $Q_{a/A}$. Los primeros experimentos se realizaron con los catalizadores de Pt comerciales conformando el Pt/C-PE, permitiendo el paso de anolito entre la membrana y el ánodo. Como puede verse en la tabla 2.4, a j , $V_{c/A}$ y $Q_{a/A}$ de $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0,02 \text{ molH}_2\text{O} \cdot [\text{molCO}_2 \cdot \text{cm}^2]^{-1}$ y $0,57 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente, los potenciales anódicos de los Pt/C-PE registrados fueron al menos un 50 % más altos que los medidos con la espuma de Ni-Co (2,29 V vs. Ag/AgCl) o el Ni-CMF/CC (2,49 V vs. Ag/AgCl), lo que resultó en un incremento de los ECs de hasta el 111 % y 53 %, respectivamente, en comparación con los valores obtenidos con la espuma de Ni-Co y el Ni-CMF/CC. Bajo estas condiciones de operación, es especialmente prometedor el uso de espumas de Ni-Co como ánodo para la GOR, ya que permiten obtener voltajes absolutos de celda (3,29 V) muy próximos a los obtenidos con el DSA/ O_2 para la OER (3,00 V), sin suponer un detrimiento significativo en figuras de mérito como la $[HCOO^-]$.

Tabla 2.4. Rendimiento del Bi/C-GDE (con una CC de $1,50 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) en la producción de HCOO^- en el reactor alimentado con CO_2 humidificado en el cátodo, trabajando con una $V_{\text{c}/\text{A}}$ y una j de $0,02 \text{ molH}_2\text{O} [\text{molCO}_2 \text{ cm}^2]^{-1}$ y 45 mA cm^{-2} , respectivamente, teniendo en cuenta: (i) el contra-electrodo y la reacción de oxidación del ánodo, que puede ser la GOR que puede ser catalizada por los ánodos basados en Pt/C-PE (sección 2.2.5), espuma de Ni-Co (sección 2.2.5) o los electrodos de Ni-CMF (sección 2.2.6); o la OER potenciada por un DSA/ O_2 (Díaz-Sainz et al., 2021); (ii) el Q_{a}/A ; (iii) el potencial del ánodo; (iv) la $[\text{HCOO}^-]$; (v) la FE hacia HCOO^- ; (vi) la r de HCOO^- ; (vii) el EC por kmol de HCOO^- [EC]; y (viii) la desviación estándar.

Ánodo – reacción de oxidación	Q_{a}/A [$\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$]	Potencial de ánodo [V]	$[\text{HCOO}^-]$ [g L^{-1}]	FE para HCOO^- [%]	$r\text{HCOO}^-$ [$\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	EC [kWh kmol^{-1}]	Desviación estándar [%]
Pt/C-PE – GOR	0,57	3,73	89,5	56,1	1,32	467	0,79
Espuma de Ni-Co – GOR		2,29	172,5	79,9	1,86	221	3,18
Ni-CMF/CC – GOR		2,49	74,8	63,4	1,47	305	2,98
DSA/ O_2 – OER		2,00	337,0	89,1	2,08	189	3,44
Pt/C-PE – GOR	2,28	3,75	77,4	39,9	0,92	700	2,89
Espuma de Ni-Co – GOR		2,39	359,5	95,1	2,21	192	0,98
Ni-CMF/CC – GOR		2,68	100,1	72,9	1,69	269	5,28

Una forma de mejorar los resultados en términos de $[HCOO^-]$ y figuras de mérito relacionadas es incrementar el Qa/A, tal y como puede verse en la tabla 2.4. Esta mejora puede atribuirse a un equilibrio optimizado entre la hidratación de la membrana y la disponibilidad de potasio (K^+) cerca de la superficie del catalizador, lo que facilita la recolección de $HCOO^-$ concentrado directamente del flujo catódico (Li et al., 2021). Este hecho es especialmente importante con configuraciones de reactor en donde se alimenta CO_2 humidificado en el cátodo y a la presencia de K^+ para llevar a cabo la $ERCO_2$ (Resasco et al., 2017). Por un lado, al incrementarse el Qa/A de 0,57 a 2,28 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$, las $[HCOO^-]$ disminuyeron casi un 14 % cuando se implementó un Pt/C-PE como ánodo por la GOR, lo que resultó en una FE, r y ECs de 39,9%, 0,92 $mmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ y 700 $kWh \cdot kmol^{-1}$, respectivamente. Por otro lado, para una j, un Vc/A y un Qa/A de 45 $mA \cdot cm^{-2}$, 0,02 $molH_2O \cdot [molCO_2 \cdot cm^2]^{-1}$ y 2,28 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ se obtienen mejoras en términos de las diferentes figuras de mérito en los sistemas acoplados con la GOR con ánodos de espuma de Ni-Co y Ni-CMF/CC, respectivamente (tabla 2.4). Concretamente estos dos sistemas emplearon una configuración MEA donde el cátodo, la membrana y el ánodo estaban conjuntamente ensamblados a diferencia del sistema con el Pt/C-PE (Half-MEA) donde el flujo de anolito pasa entre la membrana y el ánodo. En el sistema MEA con el ánodo de Ni-CMF/CC, la $[HCOO^-]$ aumentó significativamente casi un 100 % al incrementarse el Qa/a de 0,57 a 2,28 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$. De forma similar, en el sistema MEA con la espuma de Ni-Co se logró un aumento de hasta el 108 % en la $[HCOO^-]$, alcanzando los 359 $g \cdot L^{-1}$, al pasar de un Qa/A de 0,57 a 2,28 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$, incluso mejorando la concentración del producto objetivo en casi un 7 % en comparación con el mismo sistema, pero con un DSA/ O_2 como ánodo para la OER.

En este sentido, uno de los propósitos de esta sección fue llevar a cabo una comparación cuantitativa de los resultados obtenidos en las secciones 2.2.5 y 2.2.6 con los trabajos más relevantes de la bibliografía en fase gas (llevando a cabo la OER o la HOR en el ánodo) que reportaron los mejores rendimientos en términos de las diferentes figuras de mérito del cátodo (como la $[HCOO^-]/[HCOOH]$, la FE hacia $HCOO^-$ o $HCOOH$ y el EC). En particular, varios estudios recientes han explorado la $ERCO_2$ a $HCOO^-$ o $HCOOH$ en operación continua en fase gas, muchos de los cuales informan notables rendimientos (Figura 2.29) (De Mot et al., 2020; Díaz-Sainz et al., 2021; Fan et al., 2020; Lee et al., 2018; Li et al., 2021; Lin et al., 2023; Xia et al., 2019; Yang et al., 2017, 2020). Estos hallazgos son esperanzadores para el desarrollo de estos dispositivos electroquímicos a mayor escala. Por ejemplo, Fan et al. (Fan et al., 2020) y Xia et al. (Xia et al., 2019) informaron $[HCOOH]$ de aproximadamente 500 $g \cdot L^{-1}$ utilizando un reactor de tres compartimentos, con FEs hacia el producto objetivo que no superaban el 40 %, mientras que la HOR tiene lugar en la superficie del ánodo (Figura 2.28a). La Figura 2.28b muestra que estos estudios con reactores de tres compartimentos lograron ECs superiores a 350 kWh por kmol de $HCOOH$ (equivalente a 7,60 $kWh \cdot kg^{-1}$). En contraste, todas las demás referencias incluidas en la Figura 2.28 utilizaron el OER en el ánodo y alcanzaron excelentes resultados en términos de las diferentes figuras de mérito analizadas.

Díaz-Sainz et al. (Díaz-Sainz et al., 2021) obtuvieron uno de los mejores compromisos entre las figuras de mérito con $[HCOO^-]$, FE y EC de $337 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 89 % y $180 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, respectivamente, a j de $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Lin y colaboradores (Lin et al., 2023) lograron $[HCOOH]$ de hasta $161 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con interesantes FE hacia este producto y EC del 93 % y $255 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, respectivamente, al emparejar la OER en el ánodo en condiciones ácidas con una solución de H_2SO_4 0,5 M. Li et al. (Li et al., 2021) alcanzaron prometedoras $[HCOO^-]$ de $153 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con FE y EC del 80 % y 267 kWh por kmol de $HCOO^-$, respectivamente, utilizando un reactor de dos compartimentos. De manera similar, Yang et al.(Yang et al., 2020) obtuvieron $[HCOOH]$ de hasta $151,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con FE y EC para este producto del 76 % y $246 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, respectivamente, al implementar un reactor de tres compartimentos. Lee y colaboradores (Lee et al., 2018) lograron prometedoras $[HCOO^-]$ de $116 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con ECs de solo 152 kWh por kmol de producto objetivo mediante el uso de una CEM como soporte del electrocatalizador. Los resultados alcanzados mediante la implementación de las Ni-CMFs como catalizador de la GOR (sección 2.2.6), permitió obtener en el cátodo $[HCOO^-]$ de hasta $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con FE hacia este producto de 73 % combinadas con interesantes ECs de $267 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$. Otro enfoque llevado a cabo por Yang et al.(Yang et al., 2017), con un reactor de tres compartimentos, obtuvo $[HCOOH]$ de $94 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con una prometedora FE hacia este producto y ECs del 94 % y $200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, respectivamente. Finalmente, De Mot et al.(De Mot et al., 2020) obtuvieron $[HCOO^-]$ de $65,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con FE de hasta el 80 % a EC de $181 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$.

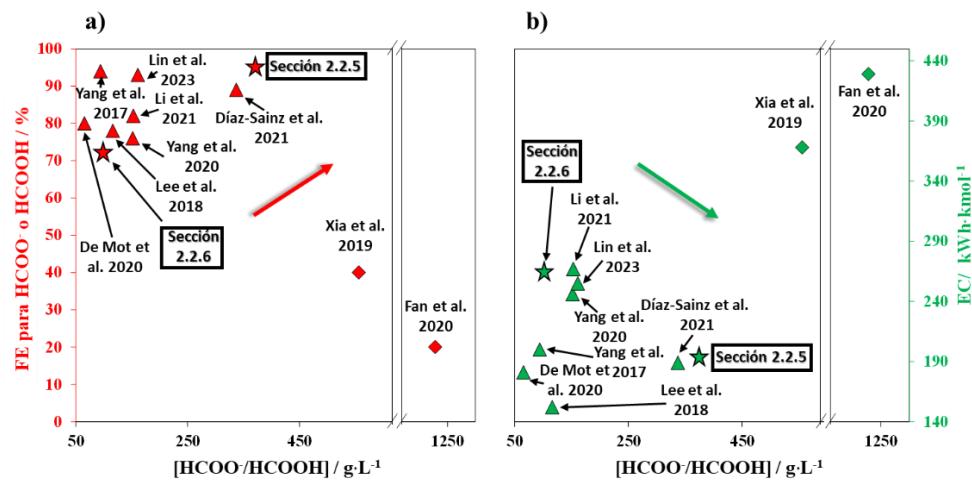


Figura 2.28. Estado actual del arte para la ERCO₂ continua en fase gaseosa a HCOOH o HCOO⁻ en términos de dos figuras de mérito: **a)** la FE para HCOO⁻ o HCOOH (representada por símbolos rellenos en rojo); y **b)** el EC por kmol de HCOO⁻ o HCOOH (representado por símbolos rellenos en verde) en función de la [HCOO⁻/HCOOH]. Los estudios representados por formas de diamante (◆◆) han empleado la HOR como reacción de oxidación (refs.(L. Fan et al., 2020; Xia et al., 2019)); mientras que las referencias con formas de triángulo (▲▲) han empleado la OER como reacción de oxidación (refs. (De Mot et al., 2020; Díaz-Sainz et al., 2021; Lee et al., 2018; Li et al., 2021; Lin et al., 2023; Yang et al., 2017, 2020)). El símbolo de estrella (★★) representa los datos obtenidos en las secciones 2.2.5 y 2.2.6, que han llevado a cabo la GOR en el ánodo.

Entre los diversos trabajos reportados en la literatura, solo el propuesto por Fan et al. (Fan et al., 2020) cumple con los requisitos de [HCOOH] (>85 % en peso o 1020 g·L⁻¹, que es la concentración más común del producto en el mercado (Irtem et al., 2016; Pérez-fortes and Tzimas, 2016)), aunque con FE bajos del 20 % hacia este producto y EC de hasta 429 kWh·kmol⁻¹ (correspondiente a 9,32 kWh·kg⁻¹). Otras dos aproximaciones (Díaz-Sainz et al., 2021; Xia et al., 2019) logran concentraciones del producto objetivo superiores al 21 % en peso (Fernández-Caso et al., 2023; Rumayor et al., 2019), y solo uno (Díaz-Sainz et al., 2021) de ellos demuestra tanto altas concentraciones de producto como FE y EC prometedores para estos productos al emparejar la OER en el ánodo. Sin embargo, ninguno de estos trabajos logra emparejar una reacción de oxidación más relevante que la HOR o la OER en el lado del ánodo. A pesar de que existen varios desafíos para volverse comercialmente viable, la producción electroquímica de HCOO⁻ o HCOOH a partir de CO₂ se muestra prometedora (Fernández-Caso et al., 2023). La literatura reciente ha documentado resultados notables y, en particular, el dispositivo electroquímico desarrollado con espumas de Ni-Co para catalizar la GOR en la sección 2.2.5 logra altas concentraciones de producto (359 g·L⁻¹), excelentes FE (95 %) y bajo ECs (192 kWh·kmol⁻¹). Estos hallazgos representan un compromiso interesante en la ERCO₂ continua en fase gaseosa a HCOO⁻ o HCOOH. Además, lo que distingue este enfoque es su capacidad para alcanzar este hito al acoplar una reacción de oxidación más relevante, en este caso la GOR, en lugar de la OER o la HOR.

2.3. Nomenclatura del capítulo 2

Au	Oro
AEM	Membrana de intercambio aniónico
Bi	Bismuto
Bi/C	Nanopartículas de bismuto soportadas sobre carbono
Bi-GDE	Electrodos de Difusión de Gases de Bismuto
Bi mod. Pt/C-PE	Electrodo particulado de Pt modificado con átomos de Bi
BPM	Membrana bipolar
CA	Cronoamperometría
CARB	(Bi)carbonatos
CB	Balance de carbono, %
CC	Carga de catalizador, $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
CEM	Membrana de intercambio catiónico
CL	Capa catalítica
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
CV	Voltametría cíclica
DHA	Dihidroxiacetona
DSA/O ₂	Ánodo dimensionalmente estable hacia O ₂
EC	Consumo energético por kmol de HCOO ⁻ /HCOOH, kWh·kmol ⁻¹
ECSA	Área electroactiva, m^2
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
ERCO ₂	Electrorreducción de CO ₂
Espuma de Au	Materiales basados en Au depositados sobre una espuma de Ni
Espuma de Au-In	Materiales basados en Au-In depositados sobre una espuma de Ni
Espuma de Ni-Co	Materiales basados en Ni-Co depositados sobre una espuma de Ni
FE	Eficiencia Faradaica hacia el producto, %
GDE	Electrodo de difusión de gases
GLAD	Gliceraldehido
GLYA	Anión glicerato, ácido glicérico
GLYC	Anión glicolato, ácido glicólico
GOR	Reacción de oxidación del glicerol
Half-MEA	Semi ensamblaje membrana electrodo
HCOO ⁻	Anión formiato
[HCOO ⁻]	Concentración de formiato, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
HCOOH	Ácido fórmico
[HCOOH]	Concentración de ácido fórmico, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
In	Indio
j	Densidad de corriente geométrica, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
MEA	Ensamblaje membrana-electrodo total
MPL	Capa microporosa
MOX	Anión mesoxalato, ácido mesoxálico
Ni	Níquel
Ni-CMF	Microfibra de níquel
Ni-CMF/CC	Electrodo particulado de Ni-CMF (con sustrato de tela de carbono)
LAC	Lactato, ácido láctico
OER	Reacción de evolución de oxígeno
OX	Oxalato, ácido oxálico
Pd	Paladio
Pt	Platino
Pt/C	Nanopartículas de Pt soportadas sobre carbono
Pt/C-PE	Electrodo particulado de Pt
Qa/A	Caudal volumétrico de anolito por unidad de área geométrica de electrodo, $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$
Qc/A	Caudal volumétrico de catolito por unidad de área geométrica de electrodo, $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$
r	Velocidad de producción, $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ o $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TAR	Anión tartronato, ácido tartrónico
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
X _{Gly}	Conversión de glicerol, %
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
XRD	Difracción de rayos X

2.4. Referencias del capítulo 2

- Andreu, T., Mallafré, M., Molera, M., Sarret, M., Oriol, R., Sirés, I. (2022). Effect of Thermal Treatment on Nickel-Cobalt Electrocatalysts for Glycerol Oxidation. *ChemElectroChem*, 9(9), 1–7. <https://doi.org/10.1002/celc.202200100>
- Ávila-Bolívar, B., García-Cruz, L., Montiel, V., Solla-Gullón, J. (2019). Electrochemical reduction of CO₂ to formate on easily prepared carbon-supported Bi nanoparticles. *Molecules*, 24(11), 2032. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES24112032>
- Ávila-Bolívar, B., Montiel, V., Solla-Gullón, J. (2022). Electrochemical reduction of CO₂ to formate on nanoparticulated Bi-Sn-Sb electrodes. *ChemElectroChem*, 9(9), e202200272. <https://doi.org/10.1002/celc.202200272>
- Ávila-Bolívar, B., Montiel, V., Solla-Gullón, J. (2021). On the activity and stability of Sb₂O₃/Sb nanoparticles for the electroreduction of CO₂ toward formate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115440. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115440>
- Barhoum, A., Rasouli, R., Yousefzadeh, M., Rahier, H., Bechelany, M. (2018). Nanofiber Technology: History and Developments. *Handbook of Nanofibers*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42789-8_54-1
- Birdja, Y. Y., Koper, M. T. M. (2017). The importance of cannizzaro-type reactions during electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 139(5), 2030–2034. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12008>
- Burdyny, T., Smith, W. A. (2019). CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. *Energy and Environmental Science*, 12(5), 1442–1453. <https://doi.org/10.1039/c8ee03134g>
- Bushuyev, O. S., De Luna, P., Dinh, C. T., Tao, L., Saur, G., van de Lagemaat, J., Kelley, S. O., Sargent, E. H. (2018). What Should We Make with CO₂ and How Can We Make It? *Joule*, 2(5), 825–832. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.003>
- Cao, C., Ma, D.-D., Gu, J.-F., Xie, X., Zeng, G., Li, X., Han, S.-G., Zhu, Q.-L., Wu, X.-T., Xu, Q. (2020). Metal-Organic Layers Leading to Atomically Thin Bismuthene for Efficient Carbon Dioxide Electroreduction to Liquid Fuel. *Angewandte Chemie - International Edition*, 59(35), 15014–15020. <https://doi.org/10.1002/anie.202005577>
- Chen, Y., Vise, A., Klein, W. E., Cetinbas, F. C., Myers, D. J., Smith, W. A., Deutsch, T. G., Neyerlin, K. C. (2020). A Robust, Scalable Platform for the Electrochemical Conversion of CO₂ to Formate: Identifying Pathways to Higher Energy Efficiencies. *ACS Energy Letters*, 5(6), 1825–1833. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00860>

Choi, B. U., Tan, Y. C., Song, H., Lee, K. B., Oh, J. (2021). System Design Considerations for Enhancing Electroproduction of Formate from Simulated Flue Gas. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(5), 2348–2357. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08632>

Cofell, E. R., Nwabara, U. O., Bhargava, S. S., Henckel, D. E., Kenis, P. J. A. (2021). Investigation of Electrolyte-Dependent Carbonate Formation on Gas Diffusion Electrodes for CO₂ Electrolysis. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(13), 15132–15142. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c21997>

Cofell, E. R., Park, Z., Nwabara, U. O., Harris, L. C., Bhargava, S. S., Gewirth, A. A., Kenis, P. J. A. (2022). Potential Cycling of Silver Cathodes in an Alkaline CO₂ Flow Electrolyzer for Accelerated Stress Testing and Carbonate Inhibition. *ACS Applied Energy Materials*, 5(10), 12013–12021. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01308>

Coutanceau, C., Baranton, S., Kouamé, R. S. B. (2019). Selective electrooxidation of glycerol into value-added chemicals: A short overview. *Frontiers in Chemistry*, 7, 1–15. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00100>

De Mot, B., Hereijgers, J., Duarte, M., Breugelmans, T. (2019). Influence of flow and pressure distribution inside a gas diffusion electrode on the performance of a flow-by CO₂ electrolyzer. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122224. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122224>

De Mot, B., Ramdin, M., Hereijgers, J., Vlugt, T. J. H., Breugelmans, T. (2020). Direct Water Injection in Catholyte-Free Zero-Gap Carbon Dioxide Electrolyzers. *ChemElectroChem*, 7(18), 3839–3843. <https://doi.org/10.1002/celc.202000961>

De Souza, M. B. C., Guima, K. E., Fernández, P. S., Martins, C. A. (2022). Glycerol Is Converted into Energy and Carbonyl Compounds in a 3D-Printed Microfluidic Fuel Cell: In Situ and in Operando Bi-Modified Pt Anodes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14(22), 25457–25465. <https://doi.org/10.1021/acsaami.2c04313>

De Souza, M. B. C., Vicente, R. A., Yukuhiro, V. Y., Pires, C. T. G., Chequepán, W., Bott-Neto, J. L., Solla-Gullón, J., Fernández, P. S. (2019). Bi-modified Pt Electrodes toward Glycerol Electrooxidation in Alkaline Solution: Effects on Activity and Selectivity. *ACS Catalysis*, 9(6), 5104–5110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00190>

De Souza, M. B. C., Yukuhiro, V. Y., Vicente, R. A., Vilela Menegaz Teixeira Pires, C. T. G., Bott-Neto, J. L., Fernández, P. S. (2020). Pb- And Bi-Modified Pt Electrodes toward Glycerol Electrooxidation in Alkaline Media. Activity, Selectivity, and the Importance of the Pt Atoms Arrangement. *ACS Catalysis*, 10(3), 2131–2137. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04805>

Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., García-Cruz, L., Montiel, V., Irabien, A. (2019). CO₂ electroreduction to formate: Continuous single-pass operation in a filter-press reactor at high current densities using Bi gas diffusion electrodes. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.035>

Díaz-Sainz, G. (2021). Utilización de CO₂ por vía electroquímica: desarrollo de un proceso en continuo para la obtención de formiato con alta eficiencia. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.

Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Ávila-Bolívar, B., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Irabien, A. (2021). Improving trade-offs in the figures of merit of gas-phase single-pass continuous CO₂ electrocatalytic reduction to formate. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126965. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126965>

Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A. (2022). Continuous electroreduction of CO₂ towards formate in gas-phase operation at high current densities with an anion exchange membrane. *Journal of CO₂ Utilization*, 56(2), 101822. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101822>

Díaz-Sainz, G., Fernández-Caso, K., Lagarteira, T., Delgado, S., Alvarez-Guerra, M., Mendes, A., Irabien, A. (2023). Coupling continuous CO₂ electroreduction to formate with efficient Ni-based anodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109171. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.109171>

Fan, L., Xia, C., Zhu, P., Lu, Y., Wang, H. (2020). Electrochemical CO₂ reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor. *Nature Communications*, 11(1), 3633. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17403-1>

Fan, T., Ma, W., Xie, M., Liu, H., Zhang, J., Yang, S., Huang, P., Dong, Y., Chen, Z., Yi, X. (2021). Achieving high current density for electrocatalytic reduction of CO₂ to formate on bismuth-based catalysts. *Cell Reports Physical Science*, 2(3), 100353. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100353>

Fernández-Caso, K., Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A. (2023). Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate. *ACS Energy Letters*, 8, 1992–2024. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c00489>

Fernández-Caso, K., Molera, M., Andreu, T., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Díaz-Sainz, G., Álvarez-Guerra, M., Irabien, A. (2024). Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. *Chemical Engineering Journal*, 480(2023), 147908. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147908>

Fernández-Caso, K., Peña-Rodríguez, A., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A. (2023). Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products. *Journal of CO₂ Utilization*, 70, 102431. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102431>

Fink, A. G., Navarro-Pardo, F., Tavares, J. R., Legrand, U. (2024). Scale-up of electrochemical flow cell towards industrial CO₂ reduction to potassium formate. *ChemCatChem*, 16(4), 1867-3880. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300977>

Garcia, A. C., Birdja, Y. Y., Tremiliosi-Filho, G., Koper, M. T. M. (2017). Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals. *Journal of Catalysis*, 346, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.013>

Grigioni, I., Sagar, L. K., Li, Y. C., Lee, G., Yan, Y., Bertens, K., Miao, R. K., Wang, X., Abed, J., Won, D. H., Garcíá De Arquer, F. P., Ip, A. H., Sinton, D., Sargent, E. H. (2021). CO₂ Electroreduction to Formate at a Partial Current Density of 930 mA cm⁻² with InP Colloidal Quantum Dot Derived Catalysts. *ACS Energy Letters*, 6(1), 79–84. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02165>

Houache, M. S. E., Hughes, K., Safari, R., Botton, G. A., Baranova, E. A. (2020). Modification of Nickel Surfaces by Bismuth: Effect on Electrochemical Activity and Selectivity toward Glycerol. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 15095–15107. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22378>

Huang, J. E., Li, F., Ozden, A., Rasouli, A. S., de Arquer, F. P. G., Liu, S., Zhang, S., Luo, M., Wang, X., Lum, Y., Xu, Y., Bertens, K., Miao, R. K., Dinh, C. T., Sinton, D., Sargent, E. H. (2021). CO₂ electrolysis to multicarbon products in strong acid. *Science*, 372(6546), 1074–1078. <https://doi.org/10.1126/science.abg6582>

Huang, X., Zou, Y., Jiang, J. (2021). Electrochemical Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone in Borate Buffer: Enhancing Activity and Selectivity by Borate–Polyol Coordination Chemistry. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(43), 14470–14479. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04795>

Irtem, E., Andreu, T., Parra, A., Hernández-Alonso, M. D., García-Rodríguez, S., Riesco-García, J. M., Penelas-Pérez, G., Morante, J. R. (2016). Low-energy formate production from CO₂ electroreduction using electrodeposited tin on GDE. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(35), 13582–13588. <https://doi.org/10.1039/c6ta04432h>

Iwata, R., Zhang, L., Wilke, K. L., Gong, S., He, M., Gallant, B. M., Wang, E. N. (2021). Bubble growth and departure modes on wettable/non-wettable porous foams in alkaline water splitting. *Joule*, 5(4), 887–900. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.02.015>

Jiang, X., Lin, L., Youwen, R., Li, R., Jiang, Q., Yang, Y., Gao, D. (2022). Boosting CO₂ electroreduction to formate via bismuth oxide. *Nano Research*, 16(10), 12050–12057.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-5073-0>

Junqueira, A. J. R. C., Das, D., Brix, A. C., Dieckhöfer, S., Weidner, J., Wang, X., Shi, J. (2023). Simultaneous anodic and cathodic formate production in a paired electrolyzer by CO₂ reduction and glycerol oxidation. *ChemSusChem*, 16(11), e202202349.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202202349>

Katryniok, B., Kimura, H., Skrzyńska, E., Girardon, J. S., Fongarland, P., Capron, M., Ducoulombier, R., Mimura, N., Paul, S., Dumeignil, F. (2011). Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals. *Green Chemistry*, 13(8), 1960–1979.
<https://doi.org/10.1039/c1gc15320j>

Kibria, M. G., Edwards, J. P., Gabardo, C. M., Dinh, C. T., Seifitokaldani, A., Sinton, D., Sargent, E. H. (2019). Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Advanced Materials*, 31(31), 1807166.
<https://doi.org/10.1002/adma.201807166>

Kwon, Y., Hersbach, T. J. P., Koper, M. T. M. (2014). Electro-Oxidation of Glycerol on Platinum Modified by Adatoms: Activity and Selectivity Effects. *Topics in Catalysis*, 57(14–16), 1272–1276.
<https://doi.org/10.1007/s11244-014-0292-6>

Lee, W., Kim, Y. E., Youn, M. H., Jeong, S. K., Park, K. T. (2018). Catholyte-Free Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *Angewandte Chemie - International Edition*, 130(23), 6999–7003.
<https://doi.org/10.1002/ange.201803501>

Li, H., Oloman, C. (2007). Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate - Part 2: Scale-up. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(10), 1107–1117.
<https://doi.org/10.1007/s10800-007-9371-8>

Li, J., Jiang, K., Bai, S., Guan, C., Wei, H., Chu, H. (2022). High productivity of tartronate from electrocatalytic oxidation of high concentration glycerol through facilitating the intermediate conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 317, 121784.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121784>

Li, L., Ozden, A., Guo, S., Pelayo García de Arquer, F., Wang, C., Zhang, M., Zhang, J., Jiang, H., Wang, W., Dong, H., Sinton, D., Sargent, E. H., Zhong, M. (2021). Stable, active CO₂ reduction to formate via redox-modulated stabilization of active sites. *Nature Communications*, 12(1), 5223.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-25573-9>

Li, T., Harrington, D. A. (2021). An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd and Au. *ChemSusChem*, 14(6), 1472–1495. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002669>

Lima, C. C., Rodrigues, M. V. F., Neto, A. F. M., Zanata, C. R., Pires, C. T. G. V. M. T., Costa, L. S., Solla-Gullón, J., Fernández, P. S. (2020). Highly active Ag/C nanoparticles containing ultra-low quantities of sub-surface Pt for the electrooxidation of glycerol in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 279, 119369. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119369>

Lin, L., He, X., Zhang, X. G., Ma, W., Zhang, B., Wei, D., Xie, S., Zhang, Q., Yi, X., Wang, Y. (2023). A Nanocomposite of Bismuth Clusters and Bi₂O₂CO₃ Sheets for Highly Efficient Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate. *Angewandte Chemie - International Edition*, 62(3), e202214959. <https://doi.org/10.1002/anie.202214959>

Liu, C., Hirohara, M., Maekawa, T., Chang, R., Hayashi, T., Chiang, C. Y. (2020). Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst – CuO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118543. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118543>

Liu, L.-X., Li, X., Cai, Y., Du, H., Liu, F., Zhang, J.-R., Fu, J., Zhu, W. (2022). Hierarchical S-modified Cu porous nanoflakes for efficient CO₂ electroreduction to formate. *Nanoscale*, 14(37), 13679–13688. <https://doi.org/10.1039/d2nr03433f>

Liu, P. X., Peng, L. W., He, R. N., Li, L. L., Qiao, J. L. (2022). A high-performance continuous-flow MEA reactor for electroreduction CO₂ to formate. *Journal of Electrochemistry*, 28(1), 1–9. <https://doi.org/10.13208/j.electrochem.210423>

Lu, X., Leung, D. Y. C., Wang, H., Xuan, J. (2017). A high performance dual electrolyte microfluidic reactor for the utilization of CO₂. *Applied Energy*, 194, 549–559. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.091>

Masel, R. I., Liu, Z., Yang, H., Kaczur, J. J., Carrillo, D., Ren, S., Salvatore, D., Berlinguette, C. P. (2021). An industrial perspective on catalysts for low-temperature CO₂ electrolysis. *Nature Nanotechnology*, 16(2), 118–128. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00823-x>

Matheus Batista Cordeiro de Souza. (2022). Development of p-block adatom-modified platinum electrocatalysts for the electrochemical conversion of glycerol in alkaline medium. Tesis Doctoral, Universidad de Campinas.

Merino-Garcia, I., Tinat, L., Albo, J., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A., Durupthy, O., Vivier, V., Sánchez-Sánchez, C. M. (2021). Continuous electroconversion of CO₂ into formate using 2 nm tin oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120447. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120447>

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., Sinton, D. (2021). Single Pass CO₂Conversion Exceeding 85% in the Electrosynthesis of Multicarbon Products via Local

CO₂Regeneration. ACS Energy Letters, 6(4), 2952–2959.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01122>

Oliveira, V. L., Morais, C., Servat, K., Napporn, T. W., Tremiliosi-Filho, G., Kokoh, K. B. (2014). Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. Electrochimica Acta, 117, 255–262.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.127>

Park, M., Shin, W. (2021). Long-term stable and selective conversion of carbon dioxide to formate using dental amalgam electrode. Journal of CO₂ Utilization, 45, 101435.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101435>

Pei, Y., Pi, Z., Zhong, H., Cheng, J., Jin, F. (2022). Glycerol oxidation-assisted electrochemical CO₂ reduction for the dual production of formate. Journal of Materials Chemistry A, 10(3), 1309–1319. <https://doi.org/10.1039/d1ta07119j>

Peña, A., Fernández-Caso, K., Diaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Montiel, V., Solla-Gullon, J. (2024). Single-Pass Electrooxidation of Glycerol on Bismuth-Modified Platinum Electrodes as an Anodic Process Coupled to the Continuous CO₂ Electroreduction toward Formate. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 12(9), 3671–3679. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07131>

Pérez-fortes, M., Tzimas, E. (2016). Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production. Synthesis of methanol and formic acid. Luxemburg: Publications Office of the European Union. <https://doi.org/10.2790/89238>

Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M., Yuan, Z. (2021). Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: A review. Energy and Environmental Science, 14(4), 1959–2008.
<https://doi.org/10.1039/d0ee03756g>

Resasco, J., Chen, L. D., Clark, E., Tsai, C., Hahn, C., Jaramillo, T. F., Chan, K., Bell, A. T. (2017). Promoter Effects of Alkali Metal Cations on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. Journal of the American Chemical Society, 139(32), 11277–11287.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06765>

Rizk, M. R., Abd El-Moghny, M. G., Abdelhady, H. H., Ragheb, W. M., Mohamed, A. H., Fouad, H. F., Mohsen, M., Kamel, A. S., El-Deab, M. S. (2022). Tailor-designed bimetallic Co/Ni macroporous electrocatalyst for efficient glycerol oxidation and water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 47(75), 32145–32157. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.129>

Rumayor, M., Dominguez-Ramos, A., Irabien, A. (2019). Environmental and economic assessment of the formic acid electrochemical manufacture using carbon dioxide: Influence of

the electrode lifetime. Sustainable Production and Consumption, 18, 72–82.
<https://doi.org/10.1016/J.SPC.2018.12.002>

Sáez, A., Solla-Gullón, J., Expósito, E., Montiel, V., Aldaz, A. (2009). Gold supported catalytic layer: An intermediate step between fundamental and applied fuel cell studies. *Electrochimica Acta*, 54(27), 7071–7077. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.029>

Sassenburg, M., Kelly, M., Subramanian, S., Smith, W. A., Burdyny, T. (2023). Zero-Gap Electrochemical CO₂ Reduction Cells: Challenges and Operational Strategies for Prevention of Salt Precipitation. *ACS Energy Letters*, 8(1), 321–331. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c01885>

Sen, S., Brown, S. M., McLain L., Brushett, F. R. (2019). Electroreduction of carbon dioxide to formate at high current densities using tin and tin oxide gas diffusion electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 49, 917–928. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01332-z>

She, X., Zhai, L., Wang, Y., Xiong, P., Li, M. M. J., Wu, T. S., Wong, M. C., Guo, X., Xu, Z., Li, H., Xu, H., Zhu, Y., Tsang, S. C. E., Lau, S. P. (2024). Pure-water-fed, electrocatalytic CO₂ reduction to ethylene beyond 1,000 h stability at 10 A. *Nature Energy*, 9(2024), 81–91. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01415-4>

Solla-Gullón, J., Rodríguez, P., Herrero, E., Aldaz, A., Feliu, J. M. (2008). Surface characterization of platinum electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(10), 1359–1373. <https://doi.org/10.1039/b709809j>

Van den Bosch, B., Rawls, B., Brands, M. B., Koopman, C., Phillips, M. F., Figueiredo, M. C., Gruter, G. J. M. (2023). Formate Over-Oxidation Limits Industrialization of Glycerol Oxidation Paired with Carbon Dioxide Reduction to Formate. *ChemPlusChem*, 88(4), e202300112. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300112>

Vidal-Iglesias, F. J., Arán-Ais, R. M., Solla-Gullón, J., Herrero, E., Feliu, J. M. (2012). Electrochemical characterization of shape-controlled Pt nanoparticles in different supporting electrolytes. *ACS Catalysis*, 2(5), 901–910. <https://doi.org/10.1021/cs200681x>

Vivier, V., Régis, A., Sagon, G., Nedelec, J. Y., Yu, L. T., Cachet-Vivier, C. (2001). Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochimica Acta*, 46(6), 907–914. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00677-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00677-0)

Wan, H., Dai, C., Jin, L., Luo, S., Meng, F., Chen, G., Duan, Y., Liu, C., Xu, Q., Lu, J., Xu, Z. J. (2022). Electro-Oxidation of Glycerol to High-Value-Added C1-C3 Products by Iron-Substituted Spinel Zinc Cobalt Oxides. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14(12), 14293–14301. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02215>

Wang, Z., Zhou, Y., Xia, C., Guo, W., You, B., Xia, B. Y. (2021). Efficient Electroconversion of Carbon Dioxide to Formate by a Reconstructed Amino-Functionalized Indium-Organic Framework Electrocatalyst. *Angewandte Chemie - International Edition*, 60(35), 19107–19112. <https://doi.org/10.1002/anie.202107523>

Wu, D., Hao, J., Song, Z., Fu, X. Z., Luo, J. L. (2021). All roads lead to Rome: An energy-saving integrated electrocatalytic CO₂ reduction system for concurrent value-added formate production. *Chemical Engineering Journal*, 412, 127893. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127893>

Xia, C., Zhu, P., Jiang, Q., Pan, Y., Liang, W., Stavitsk, E., Alshareef, H. N., Wang, H. (2019). Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO₂ reduction using solid-electrolyte devices. *Nature Energy*, 4(9), 776–785. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0451-x>

Xing, Z., Hu, X., Feng, X. (2021). Tuning the Microenvironment in Gas-Diffusion Electrodes Enables High-Rate CO₂ Electrolysis to Formate. *ACS Energy Letters*, 6, 1694–1702. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00612>

Xu, Y., Edwards, J. P., Liu, S., Miao, R. K., Huang, J. E., Gabardo, C. M., O'Brien, C. P., Li, J., Sargent, E. H., Sinton, D. (2021). Self-Cleaning CO₂ Reduction Systems: Unsteady Electrochemical Forcing Enables Stability. *ACS Energy Letters*, 6(2), 809–815. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02401>

Yang, H., Kaczur, J. J., Sajjad, S. D., Masel, R. I. (2017). Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing Sustainion™ membranes. *Journal of CO₂ Utilization*, 20, 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.04.011>

Yang, H., Kaczur, J. J., Sajjad, S. D., Masel, R. I. (2020). Performance and long-term stability of CO₂ conversion to formic acid using a three-compartment electrolyzer design. *Journal of CO₂ Utilization*, 42, 101349. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101349>

Yao, K., Wang, H., Yang, X., Huang, Y., Kou, C., Jing, T., Chen, S., Wang, Z., Liu, Y., Liang, H. (2022). Metal-organic framework derived dual-metal sites for electroreduction of carbon dioxide to HCOOH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 311(2022), 121377. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121377>

Zelocualtecatl Montiel, I., Dutta, A., Kiran, K., Rieder, A., Iarchuk, A., Vesztergom, S., Mirolo, M., Martens, I., Drnec, J., Broekmann, P. (2022). CO₂ Conversion at High Current Densities: Stabilization of Bi(III)-Containing Electrocatalysts under CO₂ Gas Flow Conditions. *ACS Catalysis*, 12(17), 10872–10886. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02549>

Zhai, Y., Guan, S., Sridhar, N., Agarwal, A. S. (2019). 10253420B2. US Pat.

Zhang, J., Fan, T., Huang, P., Lian, X., Guo, Y., Chen, Z., Yi, X. (2022). Electro-Reconstruction-Induced Strain Regulation and Synergism of Ag-In-S toward Highly Efficient CO₂ Electrolysis to

Formate. Advanced Functional Materials, 32(25), 2113075.

<https://doi.org/10.1002/adfm.202113075>

Zhang, M., Wei, W., Zhou, S., Ma, D., Cao, A., Wu, X. (2021). Engineering conductive network of atomically thin bismuthene with rich defects enables CO₂ reduction to formate with industry-compatible current densities and stability. *Energy and Environmental Science*, 14(9), 4998–5008.

<https://doi.org/10.1039/D1EE01495A>

Zhang, Y., Chen, Y., Liu, R., Wang, X., Liu, H., Zhu, Y., Qian, Q., Feng, Y., Cheng, M., Zhang, G. (2022). Oxygen vacancy stabilized Bi₂O₂CO₃ nanosheet for CO₂ electroreduction at low overpotential enables energy efficient CO-production of formate. *InfoMat*, 5(3), 2567-3165.
<https://doi.org/10.1002/inf2.12375>

Zhang, Z., Xin, L., Qi, J., Chadderdon, D. J., Sun, K., Warsko, K. M., Li, W. (2014). Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 871–878. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.018>

Zheng, T., Liu, C., Guo, C., Zhang, M., Li, X., Jiang, Q., Xue, W., Li, H., Li, A., Pao, C.-W., Xiao, J., Xia, C., Zeng, J. (2021). Copper-catalysed exclusive CO₂ to pure formic acid conversion via single-atom alloying. *Nature Nanotechnology*, 16(12), 1386–1393.
<https://doi.org/10.1038/s41565-021-00974-5>

Zhou, Y., Shen, Y., Piao, J. (2018). Sustainable Conversion of Glycerol into Value-Added Chemicals by Selective Electro-Oxidation on Pt-Based Catalysts. *ChemElectroChem*, 5(13), 2196-0216.
<https://doi.org/10.1002/celc.201800309>

Zhou, Y., Shen, Y., Xi, J., Luo, X. (2019). Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone by PtAg Skeletons. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(32), 28953–28959.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b09431>

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

3.1. Conclusiones

Los principales resultados obtenidos a lo largo de la presente Tesis Doctoral han sido difundidos a través de 16 comunicaciones presentadas en congresos nacionales e internacionales (5 de las mismas recogidas en libros con ISBN), en 3 revistas científicas incluidas en posiciones del primer decil (D1) o primer cuartil (Q1) según el *Journal of Citation Reports - Science Edition (JCR)* y en otro artículo enviado recientemente a una revista de alto factor de impacto. Las publicaciones en revistas científicas se enumeran a continuación, indicando su índice de impacto en el año 2023, el cuartil de la revista en la categoría correspondiente y la posición relativa en dicha categoría.

1. Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Electroreduction of CO₂: advances in the continuous production of formic acid and formate. *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 1992–2024. Índice de impacto: 19,3. Q1 y D1. Energy & Fuels: 8/173.
2. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products. *J. CO₂ Util.* **2023**, 70, 102431. Índice de impacto: 7,2. Q1. Chemical Engineering: 19/171.
3. Fernández-Caso, K.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. *Chem. Eng. Journal*, **2024**, 15, 147908. Índice de impacto: 13,3. Q1 y D1. Chemical Engineering: 7/171.
4. Fernández-Caso, K.; Hagheh-Kavousi, Z.; Holade, Y.; Cornu, Y.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Bechelany, M. Low nickel loading carbon microfibers fabricated by electrospinning for the glycerol electrosynthesis coupled with the continuous gas-phase CO₂ reduction reaction towards formate. Pendiente de publicación.

Las principales conclusiones extraías del trabajo, en relación al acoplamiento de la GOR de un solo paso a la conversión electroquímica continua de CO₂ a HCOO⁻ en un reactor tipo filtro-prensa, desarrollado en la presente Tesis Doctoral, son las siguientes:

- 1) Tras una revisión exhaustiva de la conversión electroquímica continua de CO₂ a HCOO⁻ o HCOOH, se ha señalado la importancia de optimizar varios aspectos de rendimiento (medido a través de las diferentes figuras de mérito analizadas). Aunque se han logrado avances notables en la producción continua de HCOOH y HCOO⁻, la optimización integral

de todas las figuras de mérito sigue siendo un reto. La concentración del producto emerge como un factor crítico para la viabilidad económica y ambiental del proceso. A pesar de alcanzar altas velocidades de producción, la baja concentración del producto objetivo sigue siendo un desafío clave. La eficiencia Faradaicas de los trabajos revisados muestra una amplia variabilidad, con margen para mejoras considerables. La necesidad de una mayor atención al consumo energético se enfatiza para futuras investigaciones. La evaluación comparativa revela la escasez de estudios que aborden la combinación de altas concentraciones de producto y altas densidades de corriente. En general, la revisión destaca la necesidad de un enfoque integral que aborde tanto la eficiencia Faradaica como la concentración del HCOO⁻ o HCOOH para avanzar en esta área de investigación. El análisis realizado también ha demostrado claramente que la mayoría de los estudios sobre electrorreducción continua de CO₂ a HCOOH/HCOO⁻ se han centrado en el cátodo, dejando el ánodo para la evolución del oxígeno, reforzando que existen amplias oportunidades para mejorar el ánodo, mediante el acoplamiento de reacciones de oxidación de interés, como la oxidación selectiva del glicerol

- 2) En primer lugar, se ha demostrado que es viable acoplar la GOR catalizada por un Pt/C-PE para producir productos de alto valor añadido con la ERCO₂ a HCOO⁻, operando ambas semirreacciones de manera continua. El innovador sistema desarrollado permite la coproducción de HCOO⁻ y productos de 1 a 3 carbonos a partir de la co-valorización electroquímica de CO₂ y glicerol, respectivamente. Bajo condiciones similares a estudios previos, se detectaron varios productos de oxidación del glicerol, logrando conversiones de glicerol y balances de carbono de 2,45% y 1,15%, respectivamente. El estudio de la influencia del caudal del anolito en la distribución de productos permitió identificar DHA como un producto de oxidación significativo de C3 a caudales más altos. Además, se analizó el efecto de la densidad de corriente en la distribución de productos de oxidación, encontrando que densidades de corriente más altas favorecen productos más simples como HCOO⁻ sobre intermediarios como DHA o GLAD. Notablemente, la eficiencia de producción de HCOO⁻ en el cátodo se mantuvo comparable a los sistemas que utilizan ánodos de DSA/O₂ para la OER, con eficiencias faradaicas hacia el HCOO⁻ de hasta 85% a 90 mA·cm⁻² mientras se llevaba a cabo la GOR en el ánodo.
- 3) En el marco de una visita científica en el Instituto de Electroquímica de la Universidad de Alicante, se ha logrado una modificación significativa en la distribución de los productos oxidados de la GOR en comparación con los ánodos Pt/C-PE mediante la adición de partículas de Bi₂O₃ en el anolito, obteniendo un ánodo Pt/C-PE modificado por átomos de Bi. La novedad de este sistema radica en que es la primera vez que se emplean electrodos de Pt modificados por átomos de Bi para catalizar la GOR mientras se lleva a cabo la ERCO₂ a HCOO⁻ en el cátodo en un reactor de flujo continuo. La presencia de Bi₂O₃,

actuando como proveedor de átomos de Bi durante los experimentos, ha resultado en una mayor producción de productos de tres carbonos a j de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, como la DHA ($283 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) o el TAR ($23 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), en la corriente de anolito de salida. Esta mejora se observa incluso a j altas y comercialmente relevantes de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esto puede atribuirse no solo al tiempo de residencia más corto en el anolito alcalino antes de la neutralización con H_2SO_4 , sino también a un cambio en el mecanismo de reacción debido a la presencia de especies de Bi adsorbidas sobre la superficie del Pt durante los experimentos electroquímicos. Curiosamente, a una j de $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la presencia de Bi_2O_3 en el anolito también induce una mejora significativa del EC ($208 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$), la FE (93 %) y concentración de HCOO^- ($7,86 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) durante la ERCO_2 hacia HCOO^- . En el ánodo, para $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, las concentraciones de DHA se incrementaron hasta en un 44 % respecto a las obtenidas con los Pt-C-PE.

- 4) Se ha evaluado la influencia de acoplar la GOR de un solo paso catalizada por ánodos porosos basados en espumas de Ni-Co (metales no nobles) con la ERCO_2 continua a HCOO^- en fase líquida. El sistema desarrollado ha permitido obtener producciones de HCOO^- similares en el cátodo a las obtenidas mediante el empleo del Pt/C-PE como ánodo, pero a potenciales de ánodo más reducidos. Como consecuencia de ello, la implementación de estas espumas de Ni-Co ha permitido reducir considerablemente los voltajes de celda absolutos a 2,33 V operando a $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y por tanto los ECs obtenidos a $165 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$.
- 5) Se ha demostrado la viabilidad de acoplar la GOR de un solo paso, catalizada por ánodos de espuma de Ni-Co, con la ERCO_2 continua a HCOO^- en fase gas, empleando una configuración MEA. Este enfoque es totalmente innovador, ya que no existían precedentes en la literatura donde se combinase la GOR con ERCO_2 hacia HCOO^- en fase gas empleando una MEA. Los resultados obtenidos se han comparado con otro sistema, empleando ánodos Pt/C-PE para catalizar la GOR de un solo paso, en configuración half-MEA. El sistema MEA con la espuma de Ni-Co desarrollado permite obtener concentraciones de HCOO^- de hasta $359 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con FEs hacia este producto del 95%, logrando a su vez ECs contenidos de $192 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, mejorando lo reportado con el ánodo Pt/C-PE bajo mismas condiciones de operación. Por si no fuera poco, el reactor MEA desarrollado para este fin incrementa un 6 % las concentraciones de HCOO^- y la FE para este producto frente al sistema half-MEA con un DSA/ O_2 para catalizar la OER. Además, estos resultados se obtuvieron a un Qa/A de $2,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, logrando producir DHA a partir de la GOR con una prometedora FE hacia este producto de hasta 18%.
- 6) Se llevó a cabo la fabricación y caracterización de Ni-CMFs con un contenido de Ni ultra bajo (<5 % en peso) para catalizar la GOR en el marco de una estancia de investigación

realizada en el Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier. Este material exhibe rendimientos interesantes al evitar la aglomeración de nanopartículas no soportadas. La novedad de esta aproximación reside en que es la primera vez que se emplean las Ni-CMFs para catalizar la GOR, además de reducir sustancialmente la cantidad de Ni metálico frente a otras técnicas como la electrodeposición. Se desarrolló un reactor MEA en el cual las Ni-CMFs fueron depositados en un sustrato de tela de carbono, conformando el ánodo particulado, para catalizar la GOR de un solo paso mientras que la ERCO_2 en fase gas a HCOO^- tuvo lugar en el cátodo. A pesar de que los Ni-CMFs presentan un bajo contenido de metal ($50 \mu\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) en comparación con los ánodos basados en espuma de Ni-Co ($8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), el nuevo electrolizador MEA desarrollado demuestra ser viable para la co-valorización continua de CO_2 y glicerol. En particular, para un Qa/A y j de $2,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, se obtuvieron eficiencias de Faradaicas para LAC y HCOO^- de 20,68 y 38,60 %, respectivamente, a partir de glicerol mediante el uso de ánodos de Ni-CMF. Simultáneamente, se obtuvieron soluciones de HCOO^- altamente concentradas de hasta $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, combinadas con FEs interesantes del 72,9 %, en el cátodo.

- 7) Como experimentos preliminares, se ha estudiado la influencia de acoplar la GOR de un solo paso catalizada por ánodos de diferente naturaleza basados en espumas de Au y Au-In con la ERCO_2 continua a HCOO^- en fase líquida. El empleo de este tipo de ánodos ha permitido operar a j relevantes de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obteniéndose $[\text{HCOO}^-]$ de hasta aproximadamente $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, llevándose a cabo de forma simultánea la GOR de un solo paso con notables rendimientos (FEs acumuladas cercanas al 100 %). En particular, el sistema acoplado con la espuma de Au-In fue capaz de obtener concentraciones de DHA de hasta casi $0,77 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ combinadas con excelentes FEs hacia este producto de hasta el 17 % a un Qa/A y una j de $0,57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente.
- 8) A lo largo de la Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo un estudio en profundidad del acoplamiento de la GOR de un solo paso al proceso de ERCO_2 continua a HCOO^- utilizando diferentes catalizadores en el ánodo, configuraciones de electrodo (particulado o en forma de espuma metálica porosa) y configuraciones de reactor electroquímico (con alimentación líquida y con alimentación gas). En la Tabla 3.1, se resumen los mejores resultados obtenidos en los diversos estudios, y que se encuentran explicados en detalle en los correspondientes apartados de la Tesis Doctoral.

Tabla 3.1. Evolución de los mejores resultados obtenidos en los diversos apartados de la Tesis Doctoral durante el proceso de ERCO_2 continua a HCOO^- acoplado a la GOR de un solo paso, expresada en términos de: $[\text{HCOO}^-]$ del cátodo ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); FE hacia el HCOO^- en el cátodo (%); j suministrada ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); voltaje absoluto de celda registrado (V); FE acumulada de los diferentes productos de la GOR; y FE hacia la DHA (%).

Tipo de alimentación empleada en el cátodo	Fase líquida			Fase gas		Fase líquida
	Apartado 2.2.2	Apartado 2.2.3	Apartado 2.2.4	Apartado 2.2.5	Apartado 2.2.6	
Figuras de mérito						
Concentración de HCOO^- [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	17,9	16,4	7,0	359,0	100,1	16,1
Eficiencia Faradaica hacia HCOO^- [%]	44	41	83	95	73	40
Máxima densidad de corriente [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	200	200	90	45	45	200
Voltaje absoluto de celda [V]	6,7	6,9	3,4	3,4	3,7	4,5
Eficiencia Faradaica acumulada de la GOR [%]	60,4	43,0	98,6	83,8	65,0	94,6
Eficiencia Faradaica hacia DHA [%]	0,1	2,7	4,1	18,6	N. D.	3,1

3.2. Trabajo futuro

En relación a los resultados alcanzados en esta Tesis Doctoral, se identifican como pertinentes las siguientes líneas de investigación para avanzar en el desarrollo científico-técnico de este proceso. Estas líneas de estudio son fundamentales para incrementar de escala el proceso de co-valorización desarrollado.

- 1) Continuar trabajando en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos, tanto para el cátodo como para el ánodo. Por un lado, seguir investigando el testeo de catalizadores catódicos basados en aleaciones bimétalicas o trimetálicas de metales como Bi, Sn, In, Pb, Cu, Sb, entre otros. Por otro lado, explorar el empleo de catalizadores anódicos no nobles (como el Ni) o nobles (como el Pd) con la incorporación de metales del bloque p (como Bi, Sn, In o Pb). Esto se podría llevar a cabo en colaboración con grupos de investigación especializados en estas áreas a nivel nacional e internacional.
- 2) Seguir investigando la implementación de este tipo de catalizadores durante largos tiempos de operación bajo condiciones relevantes (como por ejemplo a $j > 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), por encima de las 100 h. Para este cometido, se puede analizar configuraciones de reactor diferentes como la de tres compartimentos o incrementar la hidrofobicidad de la capa de difusión de gases del cátodo con el objetivo de reducir el impacto de formación de sales de (bi)carbonato/ HCOO^- cuando se opera en fase gas en el cátodo. Alternativamente, estudiar la posibilidad de emplear un electrolito ácido (basados en disoluciones de H_2SO_4 y K_2SO_4) en el compartimento catódico cuando se trabaja en fase líquida. En relación con esto, anolitos ácidos de la misma naturaleza cuando se opere una MEA con CO_2 humidificado en el cátodo. Esto permitiría generar HCOOH (ácido carboxílico) en lugar de su sal correspondiente HCOO^- , evitando así la precipitación de sales (tanto del producto como de (bi)carbonatos) en la parte posterior del GDE. Por otro lado, se pueden desarrollar ánodos con diferentes metodologías con el objetivo de mejorar su estabilidad, empleando, por ejemplo, ionómeros aniónicos en los ánodos particulados (diferentes a los basados Nafion empleados en esta Tesis Doctoral) que son más estables en medio alcalino. Concretamente, para los ánodos porosos basados en espumas de Ni, emplear tratamientos térmicos eficaces que permitan reducir la delaminación de los materiales electrodepositados.
- 3) Seguir mejorando las técnicas analíticas puestas a punto durante esta Tesis Doctoral, así como posibles alternativas, que permitan una mayor precisión en la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los productos derivados de la oxidación del glicerol por vía electroquímica. Dada la complejidad de la GOR, estudiar la posibilidad de complementar dichas técnicas analíticas con técnicas de caracterización *in situ* como la espectroscopía (Raman, FT-IR, entre otras) para comprender mejor posibles los

mecanismos de reacción involucrados, así como cambios de morfología/estado químico del catalizador anódico empleado.

- 4) Investigar la utilización de disoluciones de anolito alternativas, distintas a las condiciones alcalinas abordadas en esta Tesis Doctoral, como por ejemplo, en medio ácido. El propósito es evitar reacciones de degradación de intermedios cruciales como la DHA y el GLAD, además de reducir la influencia de la reacción competitiva de evolución de oxígeno. De forma paralela, se debe estudiar qué tipo de catalizadores anódicos metálicos pueden aguantar este tipo de condiciones ácidas, además de ser selectivos mediante bajos sobrepotenciales de ánodo a la formación de intermedios como la DHA. Otro aspecto de sumo interés, es el estudio del proceso con anolitos reales o que simulen la composición de una corriente de glicerol crudo (salida de las biorefinerías), con el objetivo de mejorar aspectos tecno-económicos del proceso de co-valorización. Por último, estudiar la recirculación del anolito (varios pasos del anolito a través del reactor) con el objetivo de incrementar la conversión del glicerol, y por tanto la concentración de los diferentes productos oxidados de la GOR. Este aspecto es de sumo interés ya que determinará los costes de separación de estos compuestos aguas abajo del reactor electroquímico.
- 5) De manera análoga a lo que se está haciendo actualmente en algunos proyectos del grupo de investigación DePRO, donde se acopla la ERCO₂ con la OER (Validación de un prototipo de planta de reciclado de CO₂ en la industria textil (VALCO₂-T) y Demonstrating energy intensive industry-integrated solutions to produce liquid renewable energy carriers from CAPTUred carbon emissions (CAPTUS)), se debe seguir explorando el escalado de este tipo de dispositivos electroquímicos para la co-valorización de CO₂ y glicerol (a escala demostrador). En este sentido, debe abordarse el escalado mediante la implementación de celdas de flujo con área geométricas más grandes (>25 cm²) o la construcción de electrolizadores para co-valorización de CO₂ y glicerol en formato stacks. Además, en este sentido se han llevado a cabo interesantes avances en el propio grupo DePRO en la optimización de técnicas de fabricación de electrodos como es la pirólisis por pulverización para el escalado de este tipo de dispositivos electroquímicos de forma viable y replicable.

A pesar de los notables avances alcanzados en el acoplamiento de la GOR de un solo paso con la ERCO₂ a HCOO⁻ a lo largo de esta Tesis Doctoral, persisten diversos desafíos que deben abordarse para lograr la implementación exitosa de este proceso a mayor escala. Por lo tanto, es imperativo seguir dedicando esfuerzos de investigación en este ámbito.

CHAPTER 3. CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

3.1. Conclusions

The main results obtained throughout this Doctoral Thesis have been disseminated through 16 presentations at national and international conferences (5 of them included in books with ISBN), in 3 scientific journals ranked in the first decile (D1) or first quartile (Q1) according to the Journal of Citation Reports - Science Edition (JCR) and in another paper recently submitted to a high-impact journal. The publications in scientific journals are listed below, indicating their impact factor in 2023, the journal's quartile in the corresponding category, and the relative position in that category.

1. Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate. *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 1992–2024. Impact factor: 19.3. Q1 and D1. Energy & Fuels: 8/173.
2. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous Carbon Dioxide Electroreduction to Formate Coupled with the Single-Pass Glycerol Oxidation to High Value-Added Products. *J. CO₂ Util.* **2023**, 70, 102431. Impact factor: 7.2. Q1. Chemical Engineering: 19/171.
3. Fernández-Caso, K.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. *Chem. Eng. Journal*, **2024**, 15, 147908. Impact factor: 13.3. Q1 and D1. Chemical Engineering: 7/171.
4. Fernández-Caso, K.; Hagheh-Kavousi, Z.; Holade, Y.; Cornu, Y.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Bechelany, M. Low nickel loading carbon microfibers fabricated by electrospinning for the glycerol electrosynthesis coupled with the continuous gas-phase CO₂ reduction reaction towards formate. Pending publication.

The main conclusions drawn from this work, regarding the coupling of single-pass GOR to the continuous electrochemical conversion of CO₂ to HCOO⁻ in a filter-press type reactor, developed in this Doctoral Thesis, are as follows:

- 1) After a comprehensive review of the continuous electrochemical conversion of CO₂ to HCOO⁻ or HCOOH, the importance of optimizing various performance aspects (measured

through the different figures of merit analyzed) has been highlighted. Although notable advances have been made in the continuous production of HCOOH and HCOO⁻, overall optimization of all figures of merit remains a challenge. Product concentration emerges as a critical factor for the economic and environmental viability of the process. Despite achieving high production rates, the low concentration of the target product remains a key challenge. The Faradaic efficiency towards HCOO⁻ or HCOOH of the reviewed works shows a wide variability, with considerable room for improvement. The need for greater attention to energy consumption is emphasized for future research. The comparative evaluation reveals a scarcity of studies addressing the combination of high product concentrations and high current densities. Overall, the review highlights the need for an integrated approach that addresses both Faradaic efficiency and the concentration of HCOO⁻ or HCOOH to advance in this research area. The analysis also clearly demonstrated that most of the studies on continuous electroreduction of CO₂ to HCOOH/HCOO⁻ have focused on the cathode, leaving the anode for oxygen evolution, reinforcing that there are ample opportunities to improve the anode by coupling oxidation reactions of interest, such as the selective oxidation of glycerol.

- 2) Firstly, it has been demonstrated that coupling GOR to produce high-value-added products with ERCO₂ to HCOO⁻ is viable, with both half-reactions operating continuously. The innovative system developed enables the co-production of HCOO⁻ and 1 to 3-carbon products from the electrochemical co-valorization of CO₂ and glycerol, respectively. Under conditions similar to previous studies, several glycerol oxidation products were detected, achieving glycerol conversions and carbon balances of 2.45% and 1.15%, respectively. The study of the influence of the anolyte flow rate on product distribution allowed to identify DHA as a significant 3 carbon oxidation product at higher flow rates. Additionally, the effect of current density on the distribution of oxidation products was analyzed, finding that higher current densities favor simpler products like HCOO⁻ over intermediates such as DHA or GLAD. Notably, the efficiency of HCOO⁻ production at the cathode remained comparable to systems using DSA/O₂ anodes for OER, with Faradaic efficiencies towards HCOO⁻ of up to 85% at 90 mA·cm⁻² while the GOR was carried out at the anode.
- 3) A more relevant modification of the distribution of GOR oxidized products has been achieved compared to Pt/C-PE anodes by adding Bi₂O₃ particles in the anolyte, obtaining a Pt/C-PE modified by Bi atoms. The novelty of this system lies in the fact that it is the first time that Pt electrodes modified by Bi atoms are used to catalyze the GOR while the conversion of ERCO₂ to HCOO⁻ takes place at the cathode in a continuous flow reactor. The presence of Bi₂O₃ (acting as a supplier of Bi atoms during the experiments) in the anolyte has resulted in a higher production of three-carbon products at j of 90 mA·cm⁻², such as DHA (283 μmol·m⁻²·s⁻¹) or TAR (23 μmol·m⁻²·s⁻¹), in the output anolyte stream.

Additionally, this improvement is observed even at high and commercially relevant j of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. This can be attributed not only to the shorter residence time in the alkaline anolyte before neutralization with H_2SO_4 but also to a change in the reaction mechanism due to the presence of adsorbed Bi species on the surface of Pt during the electrochemical experiments. Interestingly, at a j of $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the presence of Bi_2O_3 in the anolyte also induces a significant improvement in EC ($208 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$), FE (93 %), and HCOO^- concentration ($7,86 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) during CO_2 electroreduction towards HCOO^- . At the anode, for $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, DHA concentrations were increased by up to 44 % compared to those obtained with Pt/C-PE.

- 4) The influence of coupling single-pass GOR catalyzed by porous anodes based on Ni-Co foams (non-noble metals) with continuous CO_2 electroreduction to HCOO^- in liquid-phase has been evaluated. The developed system has allowed for similar HCOO^- productions at the cathode as those obtained using Pt/C-PE as the anode, but at reduced anode potentials. As a result, the implementation of these Ni-Co foams has significantly reduced absolute cell voltages to 2.33 V operating at $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, and therefore the ECs obtained to $165 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$.
- 5) The viability of coupling single-pass GOR catalyzed by Ni-Co foam anodes with continuous gas-phase CO_2 electroreduction to HCOO^- has been demonstrated, developing a MEA reactor for this purpose. This approach is entirely innovative as there were no precedents in the literature for combining GOR with ERCO_2 towards HCOO^- in the gas phase using a MEA. The obtained results were compared with another system using Pt/C-PE anodes to catalyze single-pass GOR in a half-MEA configuration. The MEA system with the developed Ni-Co foam-based anodes allows for obtaining HCOO^- concentrations of up to $359 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ with FEs towards this product of 95%, simultaneously achieving ECs of $192 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, improving upon what was reported with the Pt/C-PE anode under the same operating conditions. Moreover, the MEA reactor developed for this purpose increases HCOO^- concentrations and the FE for this product by 6% compared to the half-MEA system with a DSA/ O_2 to catalyze the OER. Additionally, these results were achieved at a Qa/A of $2.28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, producing DHA from GOR with a promising FE of up to 18% for this product.
- 6) The fabrication and characterization of Ni-CMFs with an ultra-low Ni content (<5 wt. %) for catalyzing the GOR were carried out during a research stay at the European Institute of Membranes at the University of Montpellier. This material exhibits interesting performances by preventing the agglomeration of unsupported nanoparticles. The novelty of this approach lies in the fact that it's the first time Ni-CMFs are used to catalyze GOR, besides significantly reducing the amount of metallic Ni compared to other techniques like electrodeposition. Additionally, a MEA reactor was developed in which the

Ni-CMFs were deposited on a carbon cloth substrate, forming the particulate anode, to catalyze single-pass GOR while gas-phase CO₂ electroreduction to HCOO⁻ took place at the cathode. Despite Ni-CMFs presenting low metal content (50 µg·cm⁻²) compared to Ni-Co/Ni foam-based anodes (8 mg·cm⁻²), the new MEA electrolyzer developed proves feasible for the continuous co-valorization of CO₂ and glycerol. In particular, for a Qa/A and j of 2.28 mL·min⁻¹·cm⁻² and 45 mA·cm⁻², respectively, FEs for LAC and HCOO⁻ of 20.68 and 38.60%, respectively, were obtained from GOR using Ni-CMF anodes. Simultaneously, highly concentrated HCOO⁻ solutions of up to 100 g·L⁻¹, combined with interesting FEs of 72.9%, were obtained at the cathode.

- 7) As preliminary experiments, the influence of coupling the single-pass GOR catalyzed by different nature anode-based foams, namely Au and Au-In, with continuous CO₂ electroreduction to HCOO⁻ in aqueous phase has been studied. The results obtained have been compared between both foams, also investigating the influence of j and its effect on the distribution of GOR oxidized products, as well as on the cathode's performance. The use of such anodes has allowed operation at relevant j of 200 mA·cm⁻², achieving [HCOO⁻] of up to approximately 16 g·L⁻¹, simultaneously carrying out the single-pass GOR with remarkable efficiencies (overall FEs close to 100 %). Particularly, the coupled system with Au-In foam was able to attain DHA concentrations of nearly 0.77 g·L⁻¹ combined with excellent FEs towards this product of up to 17 % at a Qa/A and j of 0.57 mL·min⁻¹·cm⁻² and 90 mA·cm⁻², respectively.
- 8) Throughout the Doctoral Thesis, an in-depth study of the coupling of the single-pass GOR to the continuous CO₂ electroreduction to HCOO⁻ has been carried out using different catalysts at the anode, electrode configurations (particulate or in the form of porous metal foam), and an electrochemical reactor (with liquid feed and gas feed, forming an MEA). Table 3.1 summarizes the best results obtained from the various studies, which are explained in detail in the corresponding sections of the Doctoral Thesis.

Table 3.1. Evolution of the best results obtained in the various sections of the Doctoral Thesis during the continuous ERCO₂ process coupled with the single-pass GOR, expressed in terms of: [HCOO⁻] at the cathode (g·L⁻¹); FE towards HCOO⁻ at the cathode (%); supplied current density (mA·cm⁻²); registered absolute cell voltage (V); overall FE of different GOR products; and FE towards DHA (%).

Type of feed used at the cathode	Aqueous phase			Gas phase		Aqueous phase
	Section 2.2.2	Section 2.2.3	Section 2.2.4	Section 2.2.5	Section 2.2.6	
Figures of merit						
HCOO⁻ concentration [g·L⁻¹]	17.9	16.4	7.0	359.0	100.1	16.1
Faradaic efficiency for HCOO⁻ [%]	44	41	83	95	73	40
Maximum current density [mA·cm⁻²]	200	200	90	45	45	200
Absolute cell voltage [V]	6.7	6.9	3.4	3.4	3.6	4.5
Overall Faradaic efficiency for GOR [%]	60.4	43.0	98.6	83.8	65.0	94.6
Faradaic efficiency for DHA [%]	0.1	2.7	4.1	18.6	N.D.	3.1

3.2. Future work

Regarding the results achieved in this Doctoral Thesis, the following research areas are identified as relevant to advance in the scientific-technical development of this process. These lines of study are essential for scaling up the developed co-valorization process.

- 1) Continue working on the development of new catalytic materials for both the cathode and the anode. On one hand, continue researching the testing of cathode catalysts based on bimetallic or trimetallic alloys of metals such as Bi, Sn, In, Pb, Cu, among others. On the other hand, explore the use of non-noble anode catalysts (such as Ni) or noble ones (such as Pd) with the incorporation of p-block metals (such as Bi, Sn, In, or Pb). This could be carried out in collaboration with specialized research groups in these areas at national and international levels.
- 2) Continue researching the implementation of these types of catalysts for long operation times under relevant conditions (such as at $j > 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), for more than 100 hours. For this purpose, different reactor configurations can be analyzed, such as the three-compartment system, or increasing the hydrophobicity of the gas diffusion layer of the cathode to reduce the impact of (bi)carbonate/ HCOO^- salt formation when operating in gas phase at the cathode. Alternatively, consider the possibility of using an acidic electrolyte (based on H_2SO_4 and K_2SO_4 solutions) in the cathodic compartment when working in the liquid phase. In relation to this, acidic anolytes of the same nature when operating an MEA with humidified CO_2 at the cathode. This would allow the generation of HCOOH (carboxylic acid) instead of its corresponding salt HCOO^- , thus preventing the precipitation of salts (both the product and (bi)carbonates) at the back of the GDE. On the other hand, anodes can be developed using different methodologies aimed at enhancing their stability. For instance, employing anionic ionomers in particulate anodes (different from the Nafion-based ones used in this Doctoral Thesis) that are more stable in an alkaline environment. Specifically, for porous anodes based on Ni foams, effective thermal treatments can be employed to reduce delamination of electrodeposited materials.
- 3) To continue improving the analytical techniques refined during this Doctoral Thesis, as well as possible alternatives, which allow greater precision in the qualitative and quantitative determination of all the products derived from the oxidation of glycerol by electrochemical means. Given the complexity of GOR, studying the possibility of complementing these analytical techniques with in situ characterization techniques such as spectroscopy (Raman, FT-IR, among others) to better understand possible reaction mechanisms involved, as well as changes in morphology/chemical state of the anodic catalyst employed.

- 4) Investigate the use of alternative anolyte solutions, different from the alkaline conditions addressed in this Doctoral Thesis, such as, for example, in acidic medium. The purpose is to avoid degradation reactions of crucial intermediates like DHA and GLAD, in addition to reducing the influence of the competitive OER. In parallel, study which type of metallic anodic catalysts can withstand such acidic conditions, in addition to being selective through low anode overpotentials towards the formation of intermediates such as DHA. Another aspect of utmost interest is the examination of the process with real anolytes or those simulating the composition of a stream of crude glycerol (output from biorefineries), aiming to improve techno-economic aspects of the co-valorization process. Lastly, investigate the anolyte recirculation (multiple passes of the anolyte through the reactor) to increase glycerol conversion, and hence the concentration of different GOR oxidized products. This aspect is of utmost interest as it will determine the separation costs of these compounds downstream of the electrochemical reactor.
- 5) Similarly to what is currently being done in some projects of the DePRO research group, where CO₂ electroreduction is coupled with the OER (Validation of a CO₂ Recycling Plant Prototype in the Textile Industry (VALCO₂-T) and Demonstrating energy intensive industry-integrated solutions to produce liquid renewable energy carriers from CAPTUREd carbon emissions (CAPTUS)), the scaling up of this type of electrochemical devices for the co-valorization of CO₂ and glycerol (at demonstrator scale) should be further explored. In this regard, scaling up should be addressed by implementing flow cells with larger geometric areas (>25 cm²) or constructing electrolyzers for the co-valorization of CO₂ and glycerol in stack format. Furthermore, in this regard, interesting progress has been made within the DePRO group itself in optimizing electrode fabrication techniques using the spray pyrolysis method to feasibly study the scaling up of such electrochemical devices. Moreover, in this regard, interesting advances have been made within the DePRO group itself in optimizing electrode fabrication techniques, such as spray pyrolysis, for the scalable and replicable production of these types of electrochemical devices.

Despite the significant advances achieved in coupling single-pass GOR with the electroreduction of CO₂ to HCOO⁻ throughout this Doctoral Thesis, several challenges persist that must be addressed to achieve successful implementation of this process on a larger scale. Therefore, it is imperative to continue dedicating research efforts in this area.

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

SCIENTIFIC ARTICLES

CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS / SCIENTIFIC ARTICLES

4.1. Kevin Fernández-Caso, Guillermo Díaz-Sainz, Manuel Álvarez-Guerra, Angel Irabien. 2023. Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate. ACS Energy Letters. 8, 1992–2024.

Resumen

El estudio de la reducción electroquímica del CO₂ para obtener formiato (HCOO⁻) o ácido fórmico (HCOOH) está recibiendo mucha atención como una tecnología prometedora. Dado que la operación en modo continuo se ha vuelto necesaria para la implementación práctica de la reducción electroquímica del CO₂, en los últimos años ha habido un aumento rápido en el número de enfoques de investigación centrados en este aspecto. Esta Revisión de Enfoque proporciona una discusión unificada de los estudios disponibles sobre la electrorreducción continua de CO₂ a HCOO⁻/HCOOH, considerando las diferentes características importantes del diseño del proceso. Además, este documento evalúa cuantitativamente el rendimiento de diferentes estudios que involucran reactores electroquímicos continuos para convertir CO₂ en HCOOH/HCOO⁻, comparando figuras de mérito relevantes típicamente utilizadas, incluido el consumo de energía. Aunque se han logrado algunos compromisos relevantes, la optimización simultánea de todas las figuras de mérito sigue siendo un desafío. Finalmente, las conclusiones resaltan las tendencias detectadas y discuten aspectos relevantes que tendrán que abordar los futuros estudios en este campo.

Original abstract

The study of the electrochemical CO₂ reduction to obtain formate (HCOO⁻) or formic acid (HCOOH) is receiving much attention as a promising technology. Since continuous-mode operation has become necessary for practical implementation of electrochemical CO₂ reduction, recent years have seen a rapid increase in the number of research approaches focusing on this aspect. This Focus Review provides a unified discussion of the available studies on the continuous electroreduction of CO₂ to HCOO⁻/HCOOH, considering the different important features of process design. Moreover, this paper quantitatively assesses the performance of different studies that involve continuous electrochemical reactors for converting CO₂ to HCOOH/HCOO⁻, comparing relevant typically used figures of merit, including energy consumption. Although some relevant trade-offs have already been achieved, the simultaneous optimization of all the figures of merit remains a challenge. Finally, concluding remarks highlight the detected trends and discuss relevant aspects that will have to be tackled by future studies in this field.

Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate

Kevin Fernández-Caso, Guillermo Díaz-Sainz,* Manuel Alvarez-Guerra, and Angel Irabien



Cite This: *ACS Energy Lett.* 2023, 8, 1992–2024

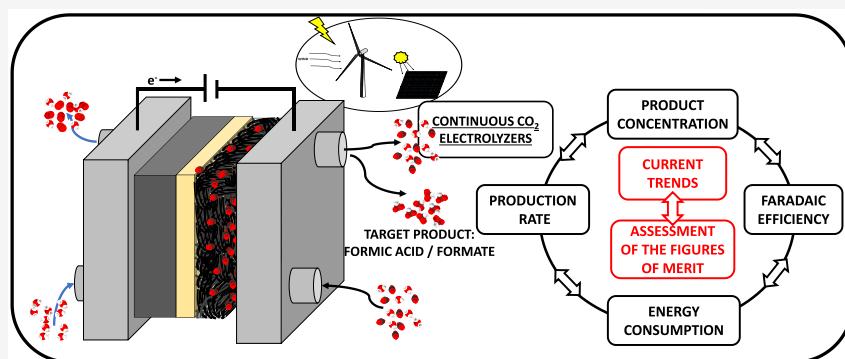


Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations



ABSTRACT: The study of the electrochemical CO₂ reduction to obtain formate (HCOO⁻) or formic acid (HCOOH) is receiving much attention as a promising technology. Since continuous-mode operation has become necessary for practical implementation of electrochemical CO₂ reduction, recent years have seen a rapid increase in the number of research approaches focusing on this aspect. This Focus Review provides a unified discussion of the available studies on the continuous electroreduction of CO₂ to HCOO⁻/HCOOH, considering the different important features of process design. Moreover, this paper quantitatively assesses the performance of different studies that involve continuous electrochemical reactors for converting CO₂ to HCOOH/HCOO⁻, comparing relevant typically used figures of merit, including energy consumption. Although some relevant trade-offs have already been achieved, the simultaneous optimization of all the figures of merit remains a challenge. Finally, concluding remarks highlight the detected trends and discuss relevant aspects that will have to be tackled by future studies in this field.

One of the goals at the recent United Nations Climate Change Conference (COP26) hosted in Glasgow was to limit the increase of global temperature by up to 1.5 °C above the pre-industrial level.¹ For this purpose, the estimated remaining carbon budget is 420 Gt of CO₂.² Thus, it is necessary to reduce CO₂ emissions to mitigate climate change.^{3,4} Different strategies are available for reducing CO₂ emissions, such as (i) improving the energy efficiency of processes, (ii) employing carbon-free fuels, and (iii) developing approaches based on CO₂ capture, utilization, and storage (CCUS).^{5,6} The CCUS strategies have received special attention since they lower the CO₂ emissions in the atmosphere while extracting value-added products from CO₂ conversion.⁷

In this regard, electroreduction of CO₂ to form value-added chemicals can be considered as a promising option because it

requires low temperature and pressure and stores energy from renewable and intermittent sources (e.g., solar and wind energy) in the form of chemicals.^{8,9} Various compounds can be obtained by CO₂ electroreduction, such as carbon monoxide (CO),^{10–13} hydrocarbons (e.g., methane (CH₄) or ethylene (C₂H₄)),^{14–17} alcohols (e.g., methanol (CH₃OH) or ethanol (C₂H₅O)),^{18,19} formic acid (HCOOH), and formate (HCOO⁻).^{20–22}

Received: March 7, 2023

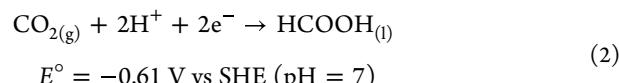
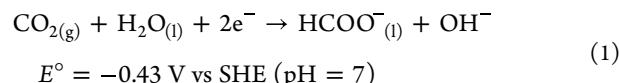
Accepted: March 17, 2023

Among them, HCOO^- and HCOOH (depending on pH value) are among the most valuable products that can be obtained by CO_2 electrocatalytic reduction. The global market for HCOOH was around 710 000 tonnes in 2021, and it is expected to be increased to 1 300 000 tonnes by 2035, conditioned in part by its possible future emerging applications.²³ In September 2022, the price of HCOOH in the USA was USD\$1099 per ton,²⁴ while the main alkali formates such as sodium formate (HCOONa) and calcium formate ($(\text{HCOO})_2\text{Ca}$) have an estimated value of USD\$444 and 1123 per ton, respectively.^{25,26} These compounds can be used as precursors for the production of other value-added chemicals and feedstock for fuels.²⁷ Furthermore, they are used as raw materials in different industries, such as for silage preservation, as additives in animal feeds, for textile finishing, and as anti-icing agents, and as intermediates in the chemical and pharmaceutical industries.²⁷ HCOO^- can also be used as a more effective and environmentally friendly treatment for slippery (icy) roads than salts.²⁸ HCOONa specifically can also be employed for various uses such as the production of sodium hydrosulfate (NaHSO_4) or the generation of HCOOH . Moreover, HCOONa can be directly employed in leather tanning and printing processes, as a food additive, and as an enzyme stabilizer in detergents.²⁹ Additionally, $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ can also be used in leather tanning, as a cement additive, for silage treatment, in gas generation and flue gas desulfurization, for safety explosives, and as a de-icing agent, among others.³⁰

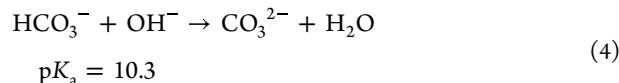
Among the current number of uses of HCOOH or HCOO^- , the most promising applications are as reactants in fuel cells and as renewable hydrogen carrier molecules. HCOO^- and HCOOH are being considered as a starting reagents for direct formic acid or formate fuel cells in small portable appliances.^{31–33} Moreover, HCOOH is a promising material for hydrogen storage. Hydrogen as an energy vector could be a solution for storing and delivering energy from renewable sources, but it is very difficult to use due to the extremely low critical point and density; hence, the problems associated with hydrogen storage hinder its implementation in fuel cells on a larger scale.^{34,35} Therefore, alternative chemical hydrogen storage mechanisms have been developed using HCOOH due to its high storage density (53 g L⁻¹ of hydrogen).³⁶ Furthermore, with the use of a suitable catalyst, HCOOH can be easily decomposed into CO_2 and H_2 .^{37,38}

HCOOH production is currently based on the thermochemical processes of methanol carbonylation and hydrocarbon oxidation.^{39–42} Conventional plants mainly synthesize HCOOH by the hydrolysis of methyl formate in a process that involves two stages: (i) liquid-phase carbonylation of methanol with carbon monoxide to methyl formate in the presence of a basic catalyst such as sodium or potassium methoxide ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOOCH}_3$) and (ii) hydrolysis of methyl formate to HCOOH and CH_3OH ($\text{CH}_3\text{OOCH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH}$), where the methanol liberated in the second stage (ii) is returned to the first stage (i).⁴⁰ Another route for the production of HCOOH entails the formation of the acid from its salts. The main HCOO^- salts (HCOONa and $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$) are available industrially as byproducts from the production of polyhydric alcohols.^{40,43} For example, pentaerythritol ($\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$) is produced by the reaction between formaldehyde (HCHO) and acetaldehyde (CH_3CHO) in alkaline conditions ($3\text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow (\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$). Consequently, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$ also reacts with HCHO by Cannizaro rearrangement

(($\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO} + \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4 + \text{HCOOH}$) to give pentaerythritol and HCOOH , which is inevitably converted into the corresponding HCOO^- salt ($\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ or $2\text{HCOOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{HCOO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$) due to the presence of a basic medium.^{40,43} The formation of the acid HCOOH from HCOO^- salts involves an additional final step of acidolysis ($2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HCOOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ or $(\text{HCOO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HCOOH} + \text{CaSO}_4$), which requires the addition of a chemical reagent like sulfuric acid (H_2SO_4) or phosphoric acid (H_3PO_4) and the consequent unavoidable co-production of salts.⁴⁰ HCOOH produced can be purified to different commercial concentrations for several uses, mainly by energy-intensive distillation-based separation processes such as azeotropic or extractive distillation, among others.⁴⁰ Exploring the production of HCOOH and HCOO^- by means of alternatives to the conventional routes, and particularly, the possibility of obtaining these products through the electrochemical valorization of CO_2 , is very attractive. Some studies have demonstrated that, under certain conditions and improvements, continuous electroreduction of CO_2 could be techno-economically and environmentally sustainable for producing HCOOH .^{39,44–46} HCOO^- and HCOOH must be differentiated as a function of their pH and electrochemical potentials versus standard hydrogen electrode (SHE) (eqs 1 and 2). On the one hand, since $\text{pK}_a = 3.8$, HCOOH is produced at strongly acidic pHs, while HCOO^- is formed at slightly acidic, neutral, or basic pHs.²⁸



Alkaline conditions are necessary to suppress the hydrogen evolution reaction (HER), enabling high Faradaic efficiencies (FEs) toward CO_2 reduction products such as HCOO^- .^{47,48} Locally on the catalyst layer, alkaline conditions are predominant during the CO_2 reduction reaction by the production hydroxide anion radicals (eq 1).⁴⁷ Nevertheless, these conditions generate in turn a competing reaction of CO_2 with hydroxide, producing carbonates and bicarbonates (eqs 3 and 4).



Classic reviews discussing the mechanical aspects and reaction pathways (e.g., refs 49–52), as well as the fundamentals and general characteristics of CO_2 electro-reduction (e.g., refs 27, 53–55) can be found in the literature. Recent studies also highlight the advances and challenges of electrochemical CO_2 reduction (e.g., ref 56). The increasing interest in the electroreduction of CO_2 to obtain useful products has rapidly increased the number of studies conducted in this field over the past decade. The high volume of publications explains the recent appearance of numerous review articles focusing on certain aspects and components involved in CO_2 electrochemical reduction. The catalysts

involved in CO₂ electroreduction have been given particular attention, with excellent general reviews (e.g., refs 57, 58) and reviews focusing on metal-based (e.g., refs 59–63), homogeneous (e.g., refs 64, 65), and carbon-based heterogeneous catalysts (e.g., refs 66–70). For example, the effects of the oxidation state of nanomaterials on the structure and catalytic performance of the cathode catalysts have been studied,⁷¹ while Wang et al.⁷² have reviewed the regulation of the coordination structure of single metal atoms and their effect on the selectivity and activity of the CO₂ reduction reaction. The type of electrodes used as cathodes (particularly gas-diffusion electrodes, GDEs; refs 73–76), as well as the configuration and type of reactor/electrolyzer (e.g., refs 77–84), including specific types like membrane reactors (e.g., refs 85, 86), have also been reviewed, and different innovative strategies (e.g., tandem catalysts, upgraded electrodes, promising electrolytes, advanced devices; refs 87–89) and approaches of electrode engineering (considering the key roles of morphology and interface of electrode materials; ref 90) have been considered to improve the performance of CO₂ electroreduction systems.

This review paper aims to provide a unified discussion of the studies on the electroreduction of CO₂ to HCOO[−] or HCOOH that operate in a continuous mode. The review discusses the current trends and assesses the most relevant figures of merit.

Notably, most of the studies on the electroreduction of CO₂ to form HCOOH or HCOO[−] use either discontinuous (e.g., refs 20, 91–94) or semi-continuous (e.g., refs 95–97) modes. Most of the studies in discontinuous operation use H-type reactors to test new catalysts since the operation is simple.⁹⁸ However, compared with discontinuous cells, continuous electrochemical equipment can minimize the limitation of mass transport, improving the CO₂ conversion rate to a meaningful level,⁸³ thus, continuous operation increases the FE for the target product, resulting in reduced energy consumption (EC), higher selectivities, and lower electrolyte loadings.⁹⁹ Particular emphasis should be placed on the

possibility of operating continuous-flow reactors at higher currents than batch reactors, thus achieving higher production rates.⁹⁹ These advantages make continuous operation necessary for future practical and industrial implementation. Studies on continuous CO₂ electroreduction has gained momentum in the recent years. Several recent excellent specific reviews exist on the electrochemical conversion of CO₂ to HCOO[−] or HCOOH,^{28,100–105} with particular emphasis on the reaction mechanisms involved and the different types of electrocatalysts used as cathodes, and involving Sn-based catalysts.^{104,105} However, a comprehensive review on continuous CO₂ electroreduction to form HCOOH or HCOO[−] is still lacking. Moreover, the state of the art for continuous electrochemical reduction of CO₂ conversion to form HCOOH or HCOO[−], which analyzes and compares these studies with respect to the relevant figures of merit used to assess the performance, has not yet been assessed in detail, and would interest the scientific community.

To fill this gap, this Focus Review aims to provide a unified discussion of the studies on the electroreduction of CO₂ to HCOO[−] or HCOOH that operate in a continuous mode. The review is structured into two main parts. Section 1 reviews and discusses the current trends, considering aspects related to process design, such as configuration of the electrochemical reactor, type of feed, nature of the catalyst, configuration of the working electrode, type of counter electrode used in the anode, and the different membranes implemented for separating the reactor compartments. Additionally, this work also assesses the results of the continuous CO₂ electroreduction studies to form HCOOH or HCOO[−] considering the most relevant figures of merit that are used to measure the performance of these electrochemical processes: HCOOH/HCOO[−] concentration, FE of HCOOH/HCOO[−], production rate, EC, and current density used in the continuous operation. All these aspects are discussed in Section 2 that presents a quantitative comparative assessment, analyzes the trends, and detects relevant trade-offs, based on important design aspects, such as type of feed, reactor configuration, and nature of the catalyst or membrane used as separator. Finally, the conclusions section, Section 3, highlights the detected trends and mentions relevant challenges that need to be tackled and could guide future research efforts for the practical development of continuous electrochemical processes to convert CO₂ into HCOOH or HCOO[−].

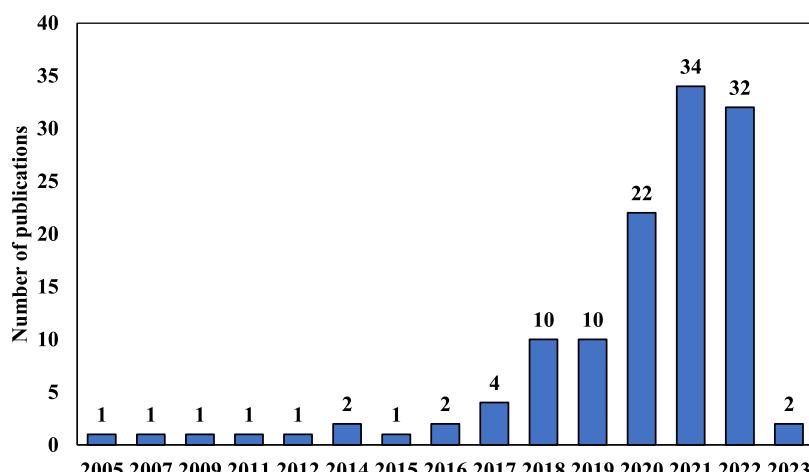


Figure 1. Number of reported publications per year for the continuous CO₂ electroreduction to HCOOH/HCOO[−]. Studies published until 5 January 2023 in Scopus and Web of Science have been used.

Table 1. Main Features, Aspects, and Figures of Merit of Studies Reported in the Literature for the Continuous Electrocatalytic Reduction of CO₂ to HCOOH and HCOO⁻ in Terms of (i) Reactor Configuration, (ii) Type of Feed with the Corresponding Concentration for Liquids Feeds, (iii) Catalyst Nature and Configuration of the Working Electrode, (iv) Type of Counter Electrode Used in the Anode, and (v) Type of Membrane (When Applicable)^a

Reference	Electrochemical reactor configuration	Feed (C#/A)	Cathode	Anode	Membrane	Current density [mA·cm ⁻²]	Concentration of the target product [g·L ⁻¹]	Faradaic efficiency [%]	Product rate [mmol·m ⁻² ·s ⁻¹]	Energy consumption per kmol of product [kWh·kmol ⁻¹]	Icons of graphical representations of section 3
106	Undivided reactor	Na ₂ SO ₄ (0.1 M)	Sn plate	DSA	No membrane	(-)	19.20	(-)	(-)	(-)	
						50	17.20	55	1.42	(-)	
107	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Sn plate	Ir-MMO	BPM (Fumasep)	100	20.07	65	4.00	277*	
108	Two - compartment reactor	Humidified CO ₂ / KOH (1.0 M)	Sn-CCME	Pt/C-CCME	CEM (Nafion 115)	40	116.20	78	1.61*	152*	
109	Three-compartment reactor	Humidified CO ₂ / DI water / DI water	Sn-GDE	IrO ₂ -GDE	AEM (Sustainion) / CEM (Nafion 212)	(-)	186.04	(-)	(-)	(-)	
				IrO ₂ on expanded Ti	AEM (Sustainion) / CEM (Nafion 324)	140	94.00	94	6.82	200*	
110	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	DSA	CEM (Nafion 117)	200	16.90	42	4.38	545*	
111	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ / KOH (1.0 M)	Sn-CCME	DSA	CEM (Nafion 117)	45	19.20	49	1.15	244	
112	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) / KOH (1.0 M)	Copper tinmed foil	Pt on Ti plate	CEM (Nafion 450)	133	2.02	50	(-)	300	
113	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.1 M) / H ₂	Sn-GDE	Pt-GDE	CEM (Nafion 212)	3	(-)	64	(-)	(-)	
114	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (2.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn particulate fixed bed	316 SS, 10# screen	CEM (Nafion 117)	310	(-)	95	0.15*	(-)	
	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (2.0 M) + KHCO ₃ (3.0 M) / KOH (2.0 M)	Sn particulate fixed bed	316 SS, 10# screen	CEM (Nafion 117)	310	46.35	63	10.12*	340	
115	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	Sn-GDE	Pt foil	AEM (FAD)	50	1.91	51	1.47	398*	
116	Two-compartment reactor	Na ₂ SO ₄ (0.5 M) / Na ₂ CO ₃ (0.5 M)	Sn-GDE	Pt/C-GDE	CEM (Nafion 212)	214	1.80	74	7.40	182	
	Two-compartment reactor	Na ₂ SO ₄ (0.5 M) / Na ₂ CO ₃ (0.5 M)	Sn-GDE	Pt/C-GDE	CEM (Nafion 212)	385	3.64	72	14.90	163	
117	Two-compartment reactor	K ₂ SO ₄ (0.4 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	Ni foam	BPM	500	3.94*	90	23.31*	351*	
118	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ / KOH (2.0 M)	Sn-GDE	Ni foam	CEM (Nafion 117)	100	65.40	80	4.14*	181*	
119	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	Sn-GDE	Pt sheet	CEM (Nafion)	47	(-)	73	1.77	(-)	
120	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	Pt wire	CEM (Nafion 117)	306*	10.51	81	12.85*	(-)	
121	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ and H ₂ / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	Pt-GDE	CEM (Nafion 117)	15*	(-)	14	0.14	(-)	
122	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KOH (2.0 M)	Sn-GDE	Pt on Ti screen	CEM (Nafion 117)	100	0.85*	76	3.94*	(-)	
123	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KOH (2.0 M)	Sn-GDE	Pt on Ti electrode	CEM (Nafion 117)	109	(-)	68	4.63	(-)	
124	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	Sn-GDE	DSA	CEM (Nafion 117)	10	(-)	71	0.37*	250	
125	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M) + 10 mg MO	Sn-GDE	Co ₃ O ₄ on graphite electrode	CEM (Nafion 117)	43*	(-)	70	1.57	(-)	
126	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	Pt mesh	AEM (Fumasep)	147	(-)	46	3.50*	(-)	
127	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / Na ₂ SO ₄ (0.6 M)	Sn plate	DSA	CEM (Nafion 117)	10	0.46	70	3.05	216	
128	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (1.0 M) / H ₂ SO ₄ (1.0 M)	Sn-GDE	Ir plate	CEM (Nafion 212)	30	15.75**	63	1.00	(-)	
129	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / H ₂ SO ₄ (0.5 M)	Sn-GDE	Ir/RuO ₂ on Ti mesh	CEM (Nafion 324)	200	0.55*	98	10.57*	(-)	
130	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	DSA	CEM (Nafion 117)	300	27.00	45	7.00	752	
131	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	DSA	CEM (Nafion 117)	150	1.96	53	4.15	532*	
132	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Sn-plate	DSA	CEM (Nafion 117)	22	0.15	27	0.31	615*	

Table 1. continued

Reference	Electrochemical reactor configuration	Feed (C/#A)	Cathode	Anode	Membrane	Current density [mA·cm ⁻²]	Concentration of the target product [g·L ⁻¹]	Faradaic efficiency [%]	Product rate [mmol·m ⁻² ·s ⁻¹]	Energy consumption per kmol of product [kWh·kmol ⁻¹]	Icons of graphical representations of section 3
133	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	Ir/C-GDE	AEM (Selemion)	100*	0.66*	90	4.66*	(-)	●
134	Two-compartment microfluidic reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	IrO ₂ -GDE	AEM (Selemion AMV AGC, Inc.)	471	12.41*	94	22.99*	(-)	●
135	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	IrO ₂ -GDE	AEM (FAA-3, Fumatech)	557*	6.50*	84	24.10*	(-)	●
136	Three-compartment reactor	Humidified CO ₂ / N ₂ vapour / H ₂	Bi-GDE	Pt/C-GDE	AEM (PSMIM) / CEM (Nafion film)	200	556.00	40	4.14*	368*	▲
137	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	DSA	CEM (Nafion 117)	200	18.02	45	4.67	535	△
138	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ / KOH (1.0 M)	Bi-CCME	DSA	CEM (Nafion 117)	200	43.20	43	2.84	434	△
139	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	DSA	CEM (Nafion 117)	45	337.00	89	2.10	180	△
140	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	Dendritic Bi on Pb plate	Pt gauze	CEM (Nafion 117)	95	(-)	92	4.53*	(-)	△
141	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KCl (0.5 M) + 500 mg/L of MO	Bi-GDE	Ti/SnO ₂ -Sb electrode	CEM (Nafion)	39	(-)	91	1.85	452*	△
142	Three-compartment reactor	Humidified CO ₂ / Humidified N ₂ / Humidified H ₂	Bi-GDE	Pt/C-GDE	AEM / CEM (Nafion film)	200	1228.00	20	2.07*	429*	▲
143	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M) + CH ₃ OH (0.5 M)	Bi-GDE	Ni(OH) ₂ nanosheets on Ni foam	AEM	117	(-)	92	8.80	90	▲
144	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ni foam	AEM (FAB-PK-130)	1000	1.30*	93	48.20*	(-)	▲
145	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Fe/Ni foam	CEM (Nafion 1110)	816*	3.13*	83	35.08*	(-)	△
146	Three-compartment reactor	Humidified CO ₂ / DI water / DI water	Bi-GDE	IrO ₂ -GDE	AEM (Sustainion) / CEM (Nafion 324)	200	151.80	76	7.89*	246*	▲
147	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (2.0 M) / KHCO ₃ (2.0 M)	Bi-GDE	Pt foil	n.a.	200	(-)	90	9.33*	(-)	(-)
148	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	Bi-GDE	Pt wire	CEM (Nafion 117)	104*	0.21*	72	3.87*	(-)	△
149	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ir/C-GDE	AEM (Selemion)	210	4.60*	98	10.66*	(-)	▲
150	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (2.0 M) / KHCO ₃ (2.0 M)	Bi-GDE	Pt foil	CEM (Nafion 117)	80*	0.75*	87	3.59	(-)	△
151	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ni foam	AEM (Fumapem FAA-3-PK-130)	405	2.74*	89	18.68*	(-)	▲
152	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Al foil	n.a.	400	(-)	100	20.72*	(-)	(-)
153	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	RuO ₂ plate	n.a.	200	(-)	96	9.97*	(-)	(-)
154	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.1 M) / Na ₂ SO ₄ (0.3 M)	Bi on Cu plate	DSA	CEM (Nafion 117)	5*	4·10 ⁻³	100	0.27	164	△
155	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Pt wire	CEM (Nafion)	500	3.42*	91	24.14	(-)	△
156	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (1.0 M) / KHCO ₃ (1.0 M)	Bi-GDE	Ir-GDE	AEM	105	0.14*	97	5.32*	(-)	▲
157	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Pt sheet	CEM (Nafion 212)	224*	0.29*	93	10.78*	(-)	△
158	Two-compartment flow reactor	KHCO ₃ (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	RuO ₂ -GDE	BPM	200	0.31*	100	10.36*	(-)	△
159	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	Bi-GDE	Pt foil	CEM (Nafion 117)	50*	4·10 ⁻² *	85	2.19	(-)	△
160	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ir/C-GDE	BPM	194*	0.06*	93	9.33*	144*	△
161	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	DSA	AEM (Sustainion 37 - 50)	600	10.80	74	22.90	342	▲

Table 1. continued

Reference	Electrochemical reactor configuration	Feed (C/#A)	Cathode	Anode	Membrane	Current density [mA·cm ⁻²]	Concentration of the target product [g·L ⁻¹]	Faradaic efficiency [%]	Product rate [mmol·m ⁻² ·s ⁻¹]	Energy consumption per kmol of product [kWh·kmol ⁻¹]	Icons of graphical representations of section 3
162	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	NiFe LDH / Ni foam	AEM (Fumasep FAB-PK-130)	160	(-)	74	(-)	(-)	▲
163	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Pt-foil	CEM (Nafion 117)	300*	(-)	95	14.77*	(-)	△
164	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Pt-foil	CEM (Nafion 117)	350	(-)	92	(-)	(-)	△
165	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ni foam	AEM (Fumapem FAB-PK-130)	570	0.36*	91	26.88*	(-)	▲
166	Undivided microfluidic reactor	H ₂ SO ₄ (0.5 M) + K ₂ SO ₄ (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Pb-GDE	Pt-Ru-GDE	No membrane	346	(-)	96	17.10*	(-)	◆
167	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Pb plate	DSA	CEM (Nafion 117)	12	0.13	44	0.28	(-)	◇
168	Two-compartment reactor	NaOH (0.5 M) / H ₂ SO ₄ (0.5 M)	Pb plate	DSA	CEM (Nafion 423)	3	(-)	90	0.12	(-)	◇
169	Two-compartment reactor	Na ₂ CO ₃ (1.0 M) + NaHCO ₃ (1.0 M) / NaOH (10 % w/v) + NaHCO ₃ (1.0 M)	Mixture of Pb and In-GDE	Pt/C-GDE	AEM (Polymeric alkaline membrane)	40	(-)	80	1.66*	(-)	◆
170	Flow-through reactor	K ₂ SO ₄ (0.2 M) / K ₂ SO ₄ (0.2 M)	Ag-Sn alloy dental amalgam electrode	2 DSA mesh type	CEM (Nafion 117) / CEM (Nafion 117)	50	108.00**	85	(-)	(-)	◇
171	Two-compartment reactor	KOH (3.0 M) / KOH (3.0 M)	In-GDE	Ni foam	AEM	1000*	(-)	93	48.30	(-)	◆
172	Two-compartment reactor	Na ₂ SO ₄ (0.1 M) / Na ₂ SO ₄ (0.1 M)	Sn-Sb alloy film	Pt-plate	CEM (Nafion 117)	7*	(-)	83	0.31	(-)	◇
173	Two-compartment reactor	KCl (0.5 M) / KOH (1.0 M)	BDD	Pt plate	CEM (Nafion NRE-212)	2	7.36**	95	0.10	(-)	◇
174	Undivided microfluidic reactor	H ₂ SO ₄ (0.5 M) + K ₂ SO ₄ (0.5 M) / K ₂ SO ₄ (0.5 M)	Pb-GDE	Pt-Ru-GDE	No membrane	144	0.39	94	7.01*	176*	◆
175	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ / KHCO ₃ (0.3 M)	Pb-GDE	Pt-GDE	CEM (Nafion 117)	16	(-)	(-)	2·10 ⁻³	(-)	◇
176	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (2.0 M) / KHCO ₃ (2.0 M)	Bi-Sn alloy-GDE	(-)	CEM (Nafion 115)	250	0.33*	92	11.92*	(-)	◇
177	Two-compartment reactor	CO ₂ saturated DI water / DI water	Fe/BCNNS-GDE	BCN-GDE	CEM (Nafion 117)	(-)	3.45**	94	(-)	(-)	◇
178	Two-compartment reactor	CO ₂ saturated DI water / DI water	Fe ₃ C@NCNTs-GDE	Fe ₃ C@NCNTs-GDE	CEM (Nafion 117)	(-)	2.67**	90	(-)	(-)	◇
179	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.1 M) / KHCO ₃ (0.1 M)	Bi-Sn on glassy carbon electrode	Graphite carbon rod	CEM (Nafion 117)	10	(-)	94	(-)	(-)	◇
180	Two-compartment reactor	KCl (0.5 M) / K ₂ SO ₄ (0.5 M)	BDD	BDD	CEM (Nafion NRE-212)	11*	0.57**	96	0.53*	(-)	◇
181	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	Ag-Bi on graphite felt	2 DSA	CEM (Nafion 417) / CEM (Nafion 417)	76	(-)	88	3.82	(-)	◇
182	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Zn-In-GDE	Pt sheet	CEM (Nafion 212)	260*	0.34*	94	12.60*	(-)	◇
183	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Cu-Sn alloy-GDE	IrO ₂ -GDE	AEM (Selemion)	148	(-)	87	(-)	(-)	◆
184	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	Dendritic Sn-Pb alloy	Pt mesh	CEM (Nafion 117)	17	2·10 ⁻³ *	92	0.83*	(-)	◇
185	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	In-GDE	Carbon electrode	CEM (Nafion 115)	46	0.12*	91	2.17	(-)	◇
186	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ / KOH (1.0 M)	In-GDE	Ni foam	AEM (Sustainion 37 - 50)	258*	(-)	92	12.33*	157*	◆
187	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Mixture of Bi and Sn-GDE	Pt sheet	BPM	220	(-)	91	10.37*	(-)	◇
188	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ / KHCO ₃ (0.1 M)	Bi-Sn alloy-GDE	IrO _x on Ti foam	CEM (Nafion 117)	60	153.00	82	2.50*	267*	◇
189	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Cu-Bi-GDE	Pt sheet	AEM (FAA-3-PK-130)	57	(-)	98	2.90*	(-)	◆
190	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Cu-Sn-GDE	Pt	n.a.	223	(-)	90	11.22	(-)	(-)

Table 1. continued

Reference	Electrochemical reactor configuration	Feed (C/#A)	Cathode	Anode	Membrane	Current density [mA·cm ⁻²]	Concentration of the target product [g·L ⁻¹]	Faradaic efficiency [%]	Product rate [mmol·m ⁻² ·s ⁻¹]	Energy consumption per kmol of product [kWh·kmol ⁻¹]	Icons of graphical representations of section 3
191	Three-compartment reactor	Humidified CO ₂ / DI water / H ₂ SO ₄ (0.5 M)	Pb-Cu-GDE	IrO ₂ on Ti mesh	AEM / CEM (Nafion film)	133*	7.36	94	6.60*	214*	◆
192	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-W-GDE	NiFe-LDHs-GDE	CEM (Nafion 117)	250	0.34*	98	12.63*	(-)	◇
193	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (1.0 M) / KHCO ₃ (1.0 M)	In-Zn-GDE	Ni foam	CEM (Nafion 117)	500*	0.33*	95	24.70	(-)	◇
194	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn-In-GDE	IrO ₂ -GDE	AEM (PK-75, Fumatech)	196*	9.57*	87	8.86*	197*	◆
195	Two-compartment reactor	KOH (10 M) / KOH (10 M)	Ag-GDE	Ni foam	n.a.	450	(-)	50	(-)	(-)	(-)
196	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ni(Fe)O _x H _y / Ni foam	AEM (Fumasep FAB-PK-130)	400	(-)	90	18.66	460*	▲
197	Two-compartment reactor	CO ₂ / KOH (0.1 M)	In-GDE	IrO _x -Ti mesh	CEM (Nafion 115)	150	(-)	52	4.04*	439*	◇
197	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	In-GDE	IrO ₂ -GDE	AEM (Fumatech FAB-PK-130)	200	(-)	85	8.81*	225*	◆
198	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-Cu-GDE	(-)	CEM (Nafion)	60	(-)	96	(-)	(-)	◇
199	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Ag-In-GDE	Ni foam	AEM (FAB-PK-130)	600	(-)	94	9.75	(-)	◆
200	Three-compartment reactor	Humidified CO ₂ / DI water / H ₂ SO ₄ (1.0 M)	In-GDE	IrO ₂ on Ti mesh	AEM (Sustainion 37–50) / CEM (Nafion 117)	30	5.52*	88	1.37*	219*	◆
201	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	In-GDE	Ni foam	AEM (FAA-3-PK-130)	44	(-)	91	(-)	(-)	◆
202	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ni foam	CEM (Nafion 115)	200	0.36*	95	9.97	223*	◇
203	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Pt mesh	AEM	200	(-)	95	9.84*	(-)	▲
204	Two-compartment reactor	Humidified CO ₂ + K ₂ SO ₄ (0.4 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	Ni foam	BPM	500	3.54*	81*	20.99*	423*	○
205	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	In-GDE	Ni plate	AEM (Fumapem FAA-3-PK-130)	134	(-)	90	(-)	(-)	◆
206	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	In-GDE	Pt foil	AEM (Sustainion X37-50)	100	(-)	90	(-)	(-)	◆
207	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sb-Bi-GDE	Pt foil	AEM (Fumasep FAB-PK-130)	800	1.01*	91.7	37.77	(-)	◆
208	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	SCuSn-GDE	20% wt. Ir@carbon XC72 (Premetek)	CEM (Nafion 117)	250*	3.37*	96	12.48*	(-)	◇
209	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KHCO ₃ (0.5 M)	CuBi-HFGDE	(-)	AEM (Fumatech FAA-3-PK-130)	165*	(-)	85	(-)	(-)	◆
210	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Pt foil	AEM (Sustainion X37-50)	1938	5.66*	69*	69.88*	(-)	▲
211	Two-compartment reactor	CsOH (1.0 M) / CsOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ni foam	AEM (-)	870	(-)	90	40.57*	(-)	▲
212	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ni foam	AEM (FAA-3-PK-130)	186*	8.49·10 ⁻³ *	98	9.43*	(-)	▲
213	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	IrO ₂ on Ti sheet	(-)	400	0.53*	95	19.61*	(-)	(-)
214	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KOH (1.0 M) + GLY (0.1 M)	Ag-Bi-GDE	CoP on Ni foam	AEM (-)	(-)	(-)	130	5.08*	91	◆
215	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.1 M) / KHCO ₃ (0.1 M)	Sn-Cu-GDE	Ni electrode	CEM (-)	205	0.52*	90	9.65*	(-)	◇
216	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Pt electrode	AEM (FAA-3-PK-130)	500	0.71*	100	26.66	(-)	▲
217	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	S-Cu-GDE	(-)	(-)	588*	(-)	71	(-)	(-)	(-)
218	Two-compartment microfluidic reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn-Bi-GDE	Pt foil	AEM (-)	200	0.12*	90	9.32*	(-)	◆
219	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	NiCoFe plate	CEM (Nafion)	200	3.34*	71	7.43*	(-)	○
220	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KOH (1.0 M)	Sn-GDE	Platinized titanium electrode	CEM (Nafion 117)	300	7.17*	85	13.28*	(-)	○

Table 1. continued

Reference	Electrochemical reactor configuration	Feed (C/#/A)	Cathode	Anode	Membrane	Current density [mA·cm ⁻²]	Concentration of the target product [g·L ⁻¹]	Faradaic efficiency [%]	Product rate [mmol·m ⁻² ·s ⁻¹]	Energy consumption per kmol of product [kWh·kmol ⁻¹]	Icons of graphical representations of section 3
221	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-W-GDE	(-)	CEM (Nafion 117)	110	(-)	78	4.49*	(-)	◆
222	Two-compartment reactor	CO ₂ / KOH (0.1 M)	Bi-GDE	Pt-coated titanium flow field anode plate	AEM (QAPPT)	500	5.04*	90	23.32*	207*	▲
223	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M) + CH ₃ OH (0.5 M)	Bi-GDE	Ni ₃ N-Co ₃ N/NF on Ni foam	AEM (FAB-PK-130)	150	0.46*	90	10.39	142*	▲
		KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Ni foam	AEM (FAB-PK-130)	300*	0.66*	95	14.81	(-)	▲
224	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	IrO ₂ -electrode	CEM (Nafion 117)	200	2.10*	70	7.25*	(-)	△
225	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Cu-Bi-GDE	Foamed Ni films	AEM (FAA-3-PK-130)	200	(-)	95	9.84	(-)	◆
226	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-In-GDE	Ni foam	AEM (FAA-3-PK-130)	300	(-)	92	14.36	(-)	◆
		Humidified CO ₂ / KHCO ₃ (0.1 M)	Bi-In-GDE	IrO ₂ on Ti foam	AEM (Sustainion X37-50)	120	0.36*	80	4.97*	268*	◆
227	Two-compartment reactor	KOH (1.0 M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	Pt electrode	AEM (-)	300	(-)	89	13.88*	(-)	▲
228	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.5 M) / KOH (0.5 M)	Cu-Sn-GDE	Pt film	AEM (FAD)	66	(-)	89	2.20*	189*	◆
229	Two-compartment reactor	KHCO ₃ (0.45 M) + KCl (0.5M) / KOH (1.0 M)	Bi-GDE	NiO particulate electrode	CEM (Nafion 117)	150	13.73	45	3.56	545	△
CEM – Cation exchange membrane AEM – Anion exchange membrane BPM – Bipolar membrane MO – Methyl orange DI – Deionized water BDD – Bored Doped Diamond						C: Feed of the cathode compartment #: Feed of the central compartment in the cases of 3-compartment reactors A: Feed of the anode compartment. *Calculated values of figures of merit **Accumulated HCOO ⁻ or HCOOH concentration n.a. membrane not available (-) figures of merit neither reported nor with enough information to be calculated					

^aThe commercial houses and specifications of the membranes reported by each work are indicated in parentheses. The figures of merit analyzed to assess the performance of the electrochemical processes were current density, HCOOH or HCOO⁻ concentration, Faradaic efficiency for the target product, the production rate, and energy consumption. Definitions of the figures of merit are explained in **Section 2**. The last column shows the icon used to represent each study in the graphical representations of **Figures 12–15**, according to the symbols and meanings detailed in **Table 2**.

1. STATE OF THE ART OF CONTINUOUS ELECTROCHEMICAL CO₂ REACTORS FOR HCOO⁻ AND HCOOH

1.1. Summary of Studies. A total of 124 studies (from 2005 to 2023) on continuous electrocatalytic reduction of CO₂ to HCOOH or HCOO⁻ were compiled. It was assumed that all these studies operate with a continuous feed of all the reactants (including CO₂) in the electrochemical reactor. The number of studies in this field has increased in the recent years, reaching up to 22 publications in 2020, 34 manuscripts in 2021, and 32 in 2022 (**Figure 1**).

The main features and aspects of these studies are summarized in **Table 1**. **Table 1** also summarizes the main figures of merit obtained from all these studies. These figures of merit are defined at the beginning of **Section 2**, before the subsequent quantitative comparative assessment.

1.2. Electrochemical Reactor Configuration. The configuration of the electrochemical reactors for continuous CO₂ electroreduction to HCOO⁻ and HCOOH is considered significant.¹⁰³ Generally, more than 90% of the published studies have used two-compartment electrochemical reactors, while the rest used three-compartment reactors and reactors without separation between compartments or undivided reactors.

Some studies have reported the use of electrochemical reactors that do not employ separators between the cathodic and anodic compartments.^{106,166,174} The main advantage of this configuration is that they do not depend on the stability of

the compartment separator. However, the HCOO⁻ or HCOOH produced on the surface of the working electrode can diffuse to the counter electrode and consequently be oxidized, lowering the selectivity of CO₂ conversion to the target product process. This category includes compartmentless filter press and microfluidic reactors. **Figure 2a** shows the schematic diagram of a pressurized undivided filter-press reactor, and **Figure 2b** depicts the diagram of a microfluidic reactor. An example of an undivided filter press reactor can be found in Proietto et al.¹⁰⁶ CO₂ electroreduction is carried out at high pressures (23 bar) and current densities of 55 mA·cm⁻², reaching HCOO⁻ concentrations, FEs and production rates of 17.20 g·L⁻¹, 55%, and 1.42 mmol·m⁻²·s⁻¹, respectively. The Sn metal plate cathode remains stable for up to 41 h for the production of HCOOH. Nevertheless, the stability of the Sn metal plate cathode could be affected by degradation and/or deactivation under cathodic polarization.⁸⁶ For Sn catalysts and 2.0 M KCl solutions, the deactivation by cathodic polarization was due to the formation of intermetallic compounds (KSn) occurring in parallel to the reduction of CO₂ to HCOO⁻ at different potentials.²³⁰ Microfluidic reactors operate with two diverse electrolytes (known as dual electrolyte microfluidic reactor) in laminar conditions to avoid intermixing of the electrolyte flow lines.^{166,174} Both studies^{166,174} report that increasing the Reynolds number improves the energy efficiency of the electrochemical process. This configuration enhances mass transfer (because there is no membrane separator) and removes the neutralization of both

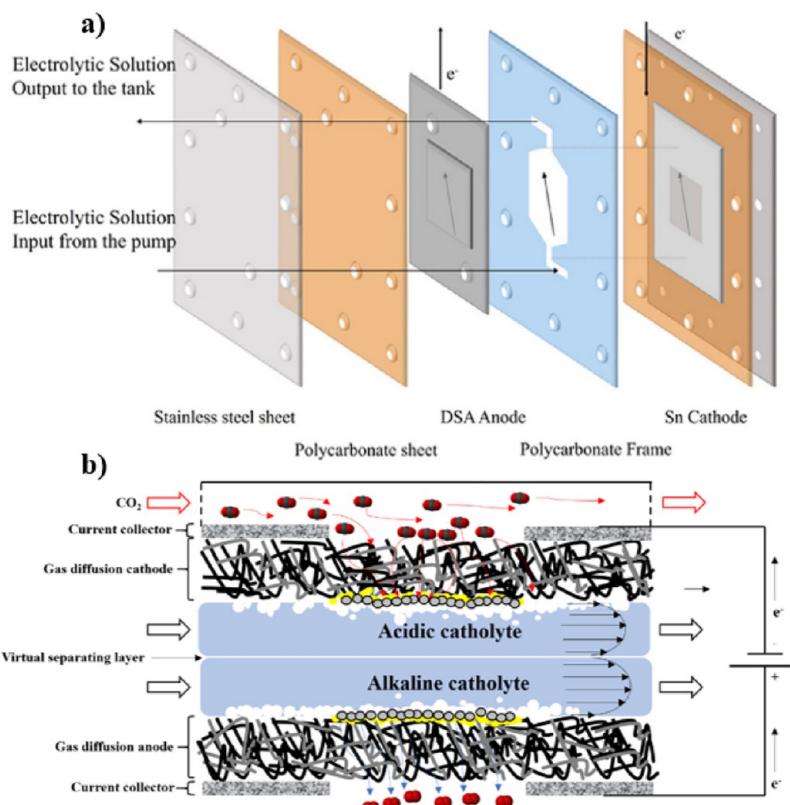


Figure 2. (a) Undivided filter-press reactor (reproduced with permission from ref 106, copyright 2018 Elsevier). (b) Microfluidic reactor configuration (adapted from ref 166 copyright 2017 Elsevier, and ref 174, copyright 2016 Elsevier).

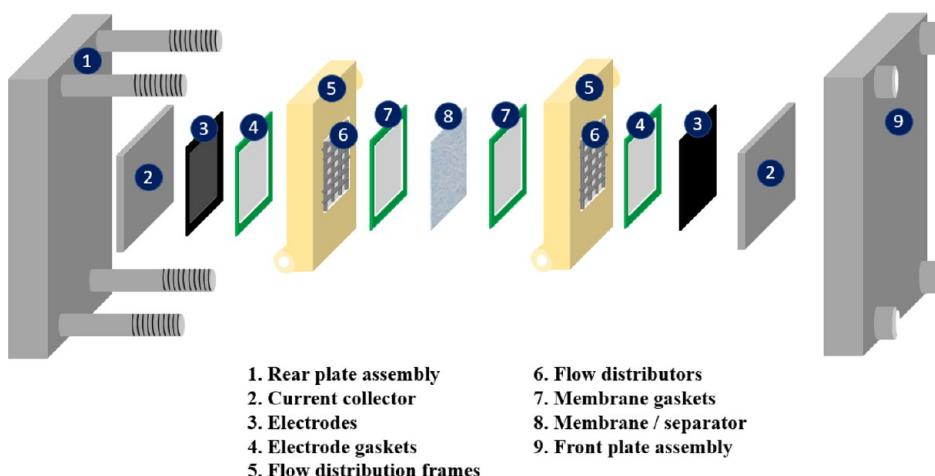


Figure 3. Two-compartment reactor based on a series of stacked components (adapted from ref 231, IOP Publishing Limited 2020, Creative Commons Attribution 4.0 License).

electrolytes (due to laminar flow) maintaining high concentrations of protons and hydroxyl radicals.

As previously mentioned, most studies on the electrocatalytic reduction of CO_2 to HCOOH or $HCOO^-$ have utilized a two-compartment reactor separated generally by an ion-exchange membrane (e.g., cationic-exchange membrane (CEM) and anionic-exchange membrane (AEM)). Reactor designs that involve the introduction of flow are often assembled from a series of stacked components, such as electrodes, current collectors, gaskets, separators, flow distribution frames, and housings (Figure 3).²³¹

In particular, approximately 63% of the studies involving two-compartment laboratory reactors analyzed in this review employed a CEM as the compartment separator (Figure 4).^{112,131,167} CEMs are solid components that usually consist of a backbone composed of various polymeric materials containing sulfonic acid, phosphoric acid, sulfonamide, or azole groups.²³² Majority of the two-compartment reactors use Nafion membranes (Nafion 115, 117, 212, 324, 417, 423, 450, and 1110) (Table 1),^{110,155,185} the numbers of which represent different thicknesses (127, 183, 50.8, 279.4, 431.8, 250, 431.8, and 254 μm , respectively). Among them, Nafion 117 is the most widely used CEM.^{123,124,179} These membranes show

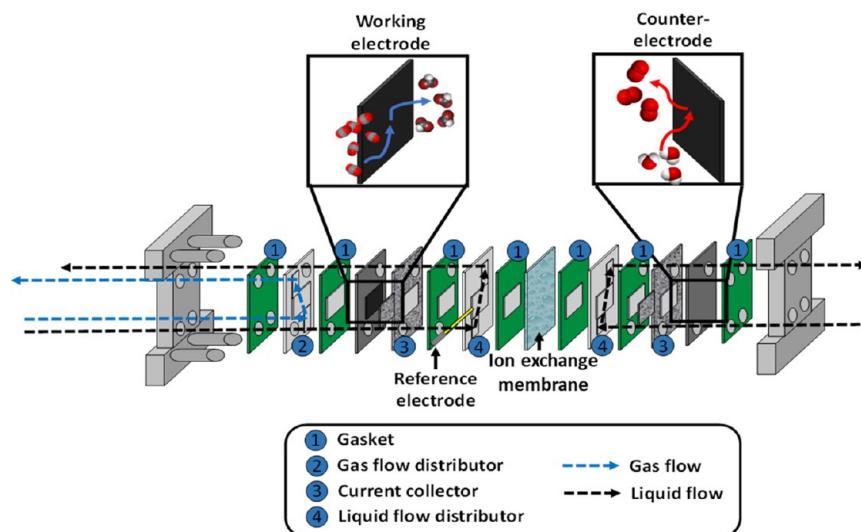


Figure 4. Simplified scheme of a typical two-compartment reactor configuration separated by an ion-exchange membrane (CEM, AEM, or BPM) (adapted from ref 137, copyright 2019 Elsevier).

good performance for the selective passage of cations, particularly protons.²³³ The studies where HCOO^- is generated at the cathode employ a CEM that restricts the passage of the HCOO^- anions to the anode compartment, concentrating the product in the cathode outlet stream.²³³ However, for aqueous feeds in the cathode compartment, the generated product can pass from the cathode into the anode compartment when the product is in high concentrations, reducing the selectivity of the electrochemical process.^{114,130}

Only 31% of studies used AEM as the separator in two-compartment electrochemical reactors (Figure 4).^{115,156,169} This type of membrane enables HCOO^- anions to diffuse from the cathodic to the anodic compartment, with the possibility that part of the product generated in the cathode is re-oxidized over the anode surface. AEM are polymer electrolytes that conduct anions (like OH^- and Cl^-), as they typically contain positively charged groups bound covalently to a polymer backbone.²³⁴ The main AEM employed in the reported studies were from commercial companies such as Fumatech (FAA-3-PK-130 and FAB-PK-130), Selemion (Selemion AMV, AGC Inc.), and Sustainion (Sustainion 37-50). Specifically, Wang et al. and Diaz-Sainz et al. successfully used a Sustainion 37-50 AEM with a humidified CO_2 inlet stream at the cathode side.^{161,186} All the reported two-compartment reactors with AEM use aqueous alkaline electrolytes in both compartments,^{126,151,183} because these membranes perform optimally under alkaline conditions. Furthermore, the high ionic conductivity of aqueous alkaline electrolytes allows increased operation at high current densities ($<2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Despite the promising results obtained with the implementation of these membranes in continuous electrochemical reactors for CO_2 reduction to $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$, rigorous studies such as the one by Salvatore et al.²³⁵ conclude that AEMs should be further developed to avoid product crossover, increasing the mechanical and chemical stability, and minimizing energy losses.

In particular, Diaz-Sainz et al.¹⁶¹ carried out an interesting comparison with the same system setup and operating conditions employing an AEM (Sustainion X37-50) and a CEM (Nafion 117). Notable performances were achieved with the two-compartment flow reactor equipped with the

Sustainion X37-50 membrane, achieving promising FEs toward HCOO^- of up to 93% at current densities of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at the expense of obtaining diluted HCOO^- concentrations of $4.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in the anolyte output stream. In contrast, under the same experimental conditions with the same filter-press reactor equipped with Nafion 117 membrane, HCOO^- concentrations of up to $312 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ were achieved in the cathode side with the disadvantage of obtaining FEs toward this product of only 24.8%. Lei et al.¹¹⁵ also tested up to four different ion-exchange membranes, showing that the best performance were achieved by FAD alkaline-exchange membranes, mainly attribute to the high ionic conductivity of this membrane, and thus, the reduction in the ohmic overpotential during the CO_2 electroreduction.

Studies implementing bipolar membranes (BPMs) in two-compartment reactor configurations have also been reported (Figure 4).^{107,117,158} BPMs are composite membranes that consist of a layered ion-exchange structure composed of a cation-selective layer (with fixed negative charges) and an anion-selective layer (with fixed positive charges).²³⁶ Fumatech commercial membranes, such as Fumasep FBM-PK,¹⁰⁷ are the most used BPMs in continuous CO_2 electrochemical reactors to obtain HCOOH and HCOO^- . Most of the studies with BPMs have employed electrolytes based on KHCO_3 and K_2SO_4 at the cathode side and alkaline electrolytes (based on KOH) at the anode side (Table 1).^{107,117,158} The configuration of the BPM (Figure 5) favors the dissociation of water into its hydroxyl radicals (to anode) and protons (to cathode), improving the electrochemical performance of the reactor.²³⁷ In all the studies that implement BPMs, operation is carried out at current densities $>100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Several studies using three-compartment reactor configurations for continuous CO_2 electroreduction to HCOO^- or HCOOH process also exist.^{109,136,142,146} Three-compartment reactors are separated by an AEM in the cathodic compartment and a CEM in the anodic compartment, forming a central compartment in which the HCOOH is generated (Figure 6). The AEMs used are mainly Sustainion membranes, such as those of Yang et al.^{109,146} The main objective of these membranes is to increase the transport of the HCOO^- anions from the cathodic to the central compartment. In case of

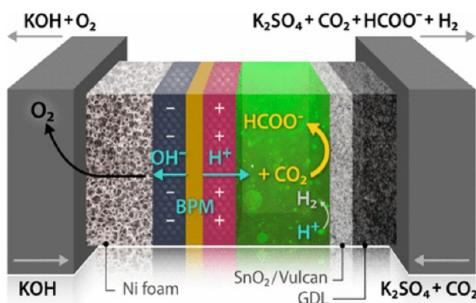


Figure 5. Schematic diagram of a two-compartment electrochemical reactor separated by a bipolar membrane (reproduced with permission from ref 117, copyright 2020 American Chemical Society).

CEMs, fluorinated ones, such as Nafion 324 used by Yang et al.¹⁴⁶ allow the passage of cations and protons from the anode compartment to the central one. In the central compartment, materials based on porous solid electrolytes (Figure 6a) (e.g., styrenedivinyl-benzene copolymer)^{136,142,191} or ion-exchange resins (Figure 6b)^{109,146} are used for the proper performance of the CO₂ electroreduction to the target product process. In particular, styrenedivinyl-benzene copolymer microspheres with sulfonic acid functional groups used by Fan et al.¹⁴² increase the transport of protons from the anodic to cathodic

compartment under room temperature. Other studies implemented Amberlite IR120 strong acid ion-exchange resins, that perform extremely well as ion conductors in the central compartment.^{109,146} Currently, Dioxide Materials has started to develop three-compartment reactors achieving remarkable HCOOH concentrations (>15 wt%) for extended periods of time (>500 h).²³⁸

Park and Shin¹⁷⁰ have developed a novel reactor configuration in which the cathode is located in the central compartment, while the anodes are in the other two compartments separated by CEMs (Nafion 117) (Figure 7a). This configuration aims to increase the crossover of cation (K⁺) and protons (H⁺) through the two CEMs and promote electron generation through the two anodes. Another similar reactor configuration was implemented by Lou et al.,¹⁸¹ in which the central compartment where the cathode is located is separated from the anodes by two CEMs (Nafion 417) (Figure 7b).

Two-compartment reactors were the most implemented configuration for the electrocatalytic reduction of CO₂ to HCOOH and HCOO⁻ (Table 1). In particular, here CEM avoids the product crossover from the cathodic to the anodic compartment and therefore enhances the selectivity of CO₂ electroconversion. Undivided reactors and three-compartment reactors have also been considered for the CO₂ electro-reduction to HCOOH and HCOO⁻ in few studies. Undivided

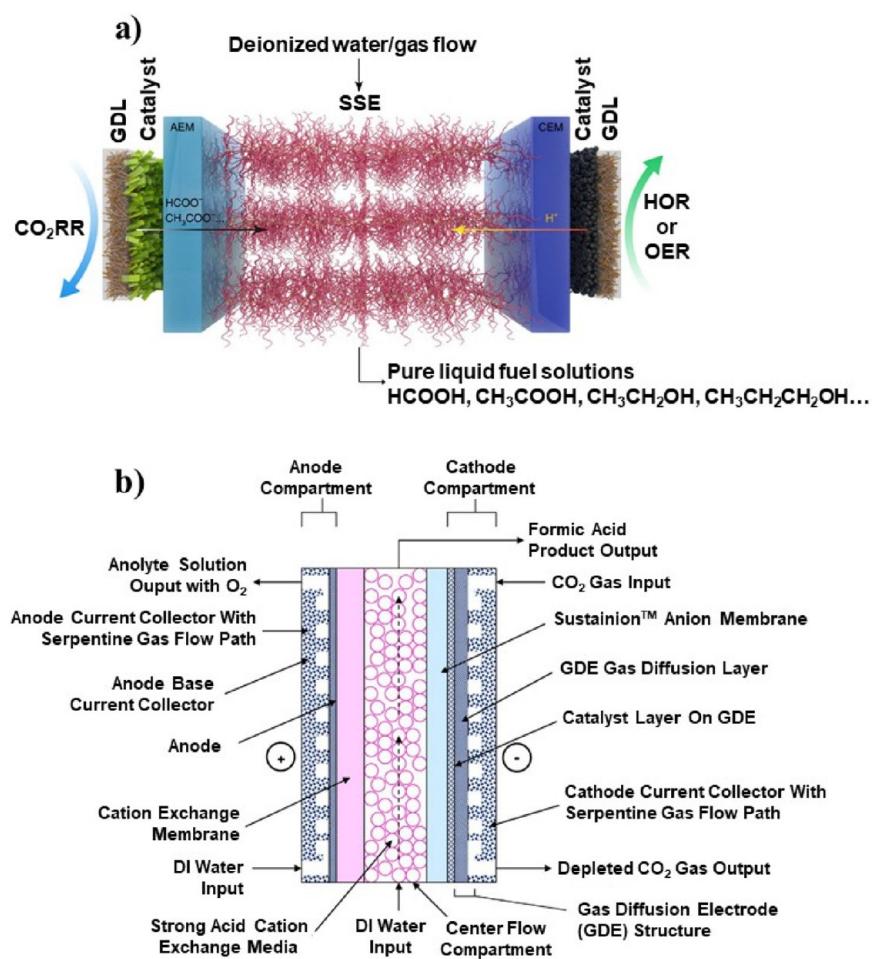


Figure 6. Schematic illustrations of three-compartment reactor configuration with (a) porous solid electrolyte (adapted from ref 136, copyright 2019 Springer Nature) and (b) ion-exchange resin in the central compartment (adapted from ref 109, copyright 2017 Elsevier).

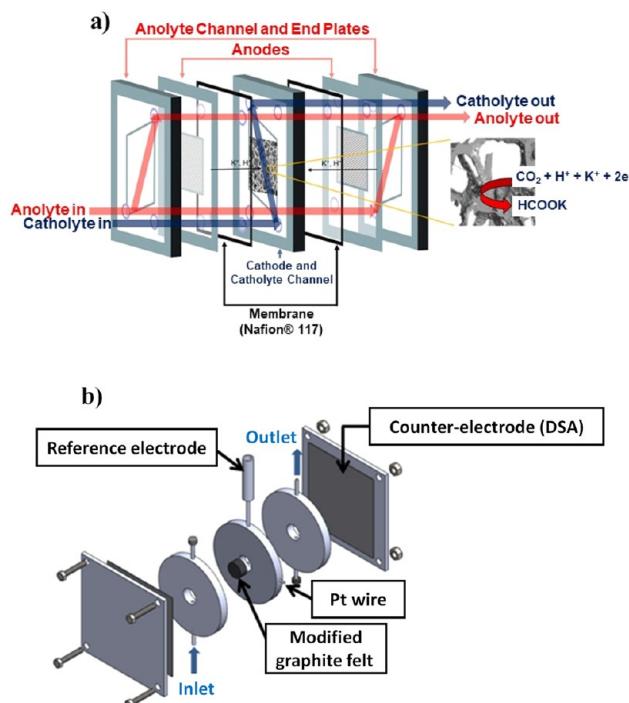


Figure 7. Schematic diagram of (a) the flow-through electrochemical cell implemented by Park and Shin (adapted from ref 170, copyright 2021 Elsevier) and (b) the home-made flow cell of Lou et al. (adapted from ref 181, copyright 2021 Elsevier).

reactors do not require a compartment separator, improving the transport of the ionic species through the reactor. However, a product crossover from the cathode to the anode compartment can occur, oxidizing the product and thus lowering the process selectivity. Meanwhile, a three-compartment reactor configuration allows obtaining the HCOOH in the central compartment through HCOO⁻ (from the cathode

through an AEM) and protons diffusion (from the anode through a CEM).

1.3. Types of Feeds at the Cathode. There are different ways for delivering the CO₂ to the electrochemical flow reactor. For better comprehension, Figure 8 depicts the main configurations of input feed stream used up to date for supplying CO₂ to the cathodic compartment of electrolyzer. Some part of the studies analyzed in this review employed aqueous feeds at the cathode compartment of the electrochemical reactor, particularly those in which the CO₂ input stream is bubbled until the saturation of the electrolyte (e.g., refs 140, 167, 168, 180). (Figure 8a). Moreover, there are numerous reported approaches in which CO₂ is fed directly to an interface between the catalyst of porous electrode and aqueous electrolyte (e.g., refs 110, 137) (Figure 8b).

The vast majority of studies on the continuous electrochemical reduction of CO₂ to HCOO⁻/HCOOH analyzed in this review use a pure CO₂ gaseous stream at the cathode chamber of the electrochemical reactor at ambient pressure conditions. Only two approaches analyzed^{219,220} have studied the effect of CO₂ concentration by reducing the CO₂ partial pressure of the input stream. On one side, Choi et al.²¹⁹ carried out CO₂ electrolysis experiments for 8 h using diluted streams of 15 vol% CO₂ (equivalent to a partial pressure of 0.15 atm) with SO₂ and NO impurities, and obtained notable performances. On the other hand, Van Daele et al.²²⁰ successfully operated a continuous flow cell with a less concentrated gaseous stream (60 vol% CO₂ or CO₂ partial pressure of 0.6 atm) at current densities of up to 300 mA·cm⁻². In contrast, to increase the CO₂ partial pressure, other approaches such as Proietto et al.¹⁰⁶ and Ramdin et al.¹⁰⁷ assessed the pressure effect inside the flow electrochemical cell to ensure a high CO₂ concentration near the catalyst surface, showing that the best results were obtained at elevated pressures of 23 and 50 bar, respectively, thereby increasing the CO₂ partial pressure.

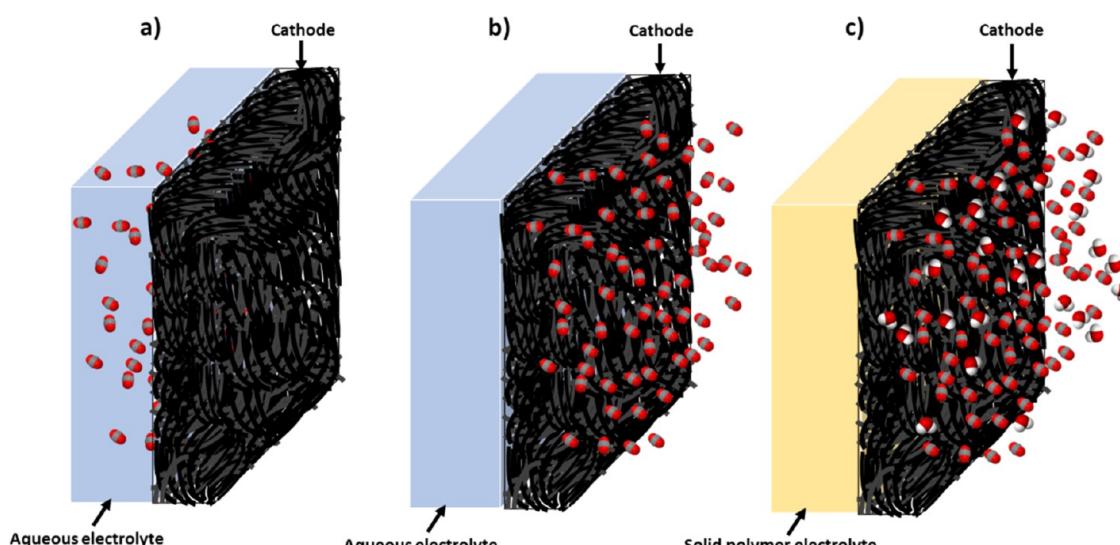


Figure 8. Simplified scheme showing the three main different input feed configurations that have been used for delivering CO₂ streams to the cathode of flow electrolyzers for the continuous production of HCOOH and HCOO⁻ reported in this review: (a) a liquid feed in which the CO₂ input stream is bubbled until the saturation of the aqueous electrolyte, (b) a CO₂ input stream fed directly to an interface between the catalyst of cathode and a liquid electrolyte, and (c) a gaseous feed in which the CO₂ input stream is humidified, avoiding the use of the aqueous electrolyte since the ion-exchange membrane acts as a solid polymer electrolyte (adapted from ref 74, copyright 2018 American Chemical Society).

Aqueous electrolytes as cathode feeds increase the conductivity along the reactor and reduce the total reactor voltage. To date, liquid electrolytes based on potassium bicarbonate (KHCO_3),^{127,130} sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium bicarbonate (NaHCO_3),¹⁶⁹ and mixtures of carbonate compounds with potassium chloride solutions (KCl)^{110,114,137} have been used. Thus, it has been proven that adding salts to the carbonate-based liquid electrolyte provides greater ionic conductivity.²³⁹ Other electrolytes based on different salts, such as sodium sulfate (Na_2SO_4)^{106,116} or potassium sulfate (K_2SO_4),^{117,170} have also been considered for the electrocatalytic reduction of CO_2 to HCOOH and HCOO^- . The concentration of these electrolytes ranges between 0.1 and 3 M, mainly being 0.5 or 1 M (Table 1).

Other studies have used an acidic solution, particularly 0.5 M sulfuric acid (H_2SO_4), as the electrolyte in the cathode feed.^{166,174} These studies employed an undivided microfluidic reactor in which laminar flow operates with an acid solution in the cathode side.

Despite the fact that alkaline electrolytes promote the formation/precipitation of (bi)carbonates,²⁴⁰ they are used at the cathode side to improve the selectivity of the electrochemical process and reduce hydrogen production. (Bi)-carbonate formation can hinder the working electrode performances. Some excellent works have studied this undesirable event as well as different ways to reduce their formation, and thus, their impact during electrochemical tests, which is particularly important with operation at high current densities and for keeping long-term performances,²⁴¹ as well be discussed in section 2.5.

Nearly a third of the studies analyzed use alkaline liquid electrolytes. This has been proved by studies focused on potassium hydroxide (KOH) solutions at different concentrations (1.0 and 3.0 M).^{143,144,171} For example, Grigioni et al.¹⁷¹ employed a highly concentrated alkaline solution (KOH 3.0 M) as a cathode feed electrolyte, which considerably decreased the cathodic overpotential. Seifitokaldani et al.¹⁹⁵ obtained 50% FEs for HCOO^- with current densities $>450 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ using Ag-based catalysts at the cathode (more selective to give CO) and ultra-concentrated alkaline electrolytes (KOH 10 M). To a lesser extent, relatively low concentrations (0.5 M) of sodium hydroxide (NaOH)-based alkaline solutions have been used as a cathode feed electrolyte.^{124,168}

Additionally, some studies use deionized water as an input stream at the cathode compartment of the electrochemical reactor.^{177,178} For instance, Ghosh et al.¹⁷⁸ employed CO_2 -saturated deionized water stream as an input in the cathodic compartment, and obtained remarkable accumulated product concentrations of $2.67 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and FEs of up to 90% toward the target product.

Notably, some recent studies that operated in continuous mode avoided the use of liquid electrolytes, employing a humidified CO_2 stream at the cathode compartment of the electrochemical reactor.^{175,186,191} Specifically, 12% of the reported studies operated with a humidified CO_2 feed to the cathode. This technique eliminated the need of an additional liquid electrolyte because the ion-exchange membrane acted as a solid polymer electrolyte (Figure 8c). Thus, the water vapor provide protons to carry out the reduction of CO_2 to HCOO^- over the cathode surface, and simultaneously, the humidified CO_2 stream reduced the limitations associated with the solubility of CO_2 in aqueous phases.⁹⁸ In this context, the

control of the CO_2 and water vapor ratio becomes crucial.^{108,118,146} For example, in Lee et al.,¹⁰⁸ the water flow was controlled by a homemade bubble humidifier, and it was observed that the HCOO^- concentration ($116.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and FE (78%) increased with a vapor supply of $0.65 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ and a temperature of 323 K without an appreciable increase of the cell voltage. Several works have designed experimental setups, such as a Vapour Delivery Module, which accurately controls and adjusting the feed gas temperature and the ratio between CO_2 flow and water vapor in the input stream at the cathode side.^{111,138,139} Diaz-Sainz et al.¹¹¹ reported that the best results were obtained at ambient temperature of 293 K and water vapor stream of $500 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ ($56.1 \text{ mol H}_2\text{O}\cdot[\text{mol CO}_2\cdot\text{m}^2]^{-1}$) as input, providing of HCOO^- concentrations, FEs, and EC of $19.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 50%, and $244 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, respectively. De Mot et al.¹¹⁸ controlled the flow of CO_2 (Brooks Instruments, GF040) and the flow of injected water by adjusting an HPLC pump (Watex, P102) and mixing both compounds in a T-mixer. Employing this experimental setup, a product concentration and EC of $65.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $181 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$, respectively, were achieved. Yang et al.¹⁴⁶ used a gas humidifier at room temperature (296–298 K) to control the CO_2 and vapor ratio with current densities of up to $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and achieved excellent product concentrations of $151.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Some works, in which CO_2 input streams are humidified without employing a liquid catholyte, have studied the effect of temperature of the input stream. In this context, Lee et al.¹⁰⁸ observed that the best HCOO^- concentrations of $116 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ were obtained at cell temperatures of 323 K. Diaz-Sainz et al., with catalyst-coated membrane electrodes based on Sn¹¹¹ and on Bi,¹³⁸ also assessed the influence of the temperature of the input stream in a two-compartment flow reactor, observing that the best performances in terms of HCOO^- production were obtained at room temperature (293 K), which in both studies could be attributed to achieving in these conditions the optimal thickness of the liquid layer that coats the catalyst layer.

Literature review has revealed that aqueous electrolytes operate at higher current densities and with lower total reactor voltages. However, the problems associated with low CO_2 solubility of aqueous electrolytes generate mass-transfer limitations.¹⁰⁸ Humidified CO_2 input streams at the cathode side of the electrochemical reactor improve the mass-transfer phenomena for the CO_2 electroreduction to HCOOH and HCOO^- . Nevertheless, operation with humidified CO_2 gaseous feed for continuous electroreduction to $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ has resulted in general higher reactor voltages, which prevents efficient operation at high current densities. The causes to explain these higher voltages observed may be complex, probably related to resistances or ohmic drops due to liquid products formed that can flood the electrode, but they are currently being studied in order to understand their origin, minimize them, and thus improve energy efficiency.

1.4. Electrocatalyst and Working Electrode Configuration. Excellent detailed reviews have been focused on cathode electrocatalysts for the electrochemical conversion of CO_2 to HCOO^- or HCOOH (e.g., refs 28, 100–105). This subsection presents a brief analysis of the cathode catalysts that have been used in the continuous electrocatalytic reduction of CO_2 to HCOOH and HCOO^- (Table 1), with special attention on the catalyst arrangement and cathode configuration.

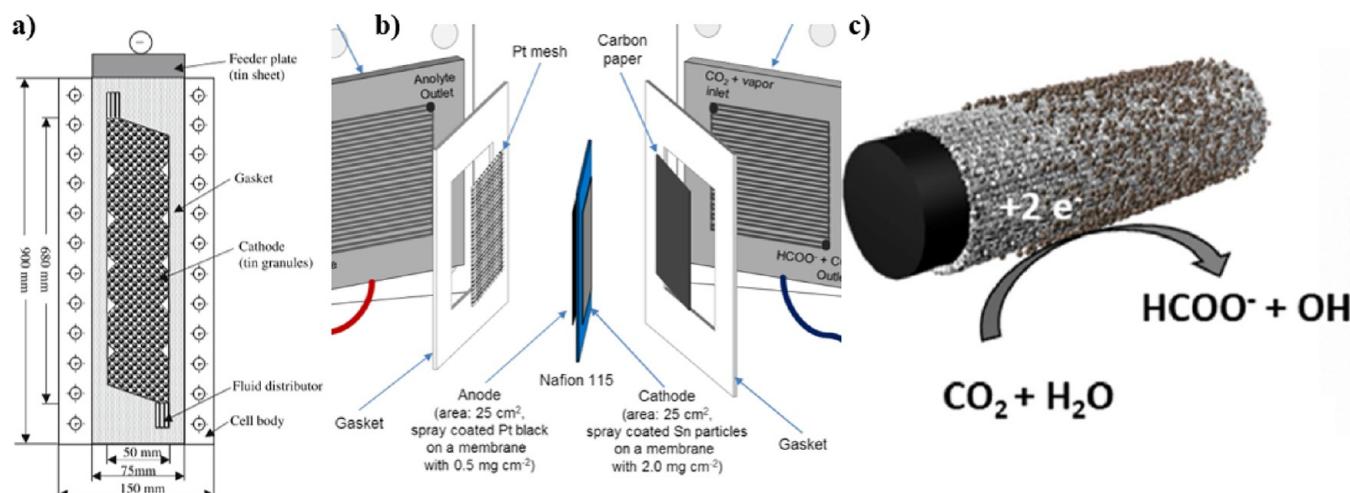


Figure 9. (a) Fixed-bed cathode of Li and Oloman (reproduced with permission from ref 114, copyright 2007 Springer Nature). (b) Catalyst-coated membrane electrode of Lee et al. (reproduced with permission from ref 108, copyright 2018 Wiley). (c) Graphite felt of Lou et al. (reproduced with permission from ref 181, copyright 2021 Elsevier).

The most common cathode materials used in the continuous electroreduction to CO₂ to HCOOH/HCOO⁻ are Sn^{118,120,129} and Bi-based.^{151–153} Nearly one-third of the reported works employ Sn-based catalysts. Within this group more than 30% employ tin oxide-based catalysts. Most of these studies used SnO₂ nanoparticles, while others researchers, such as Qian et al.¹²⁰ and Liu et al.,¹³⁵ have chosen to use SnO or Sn₃O₄, respectively. However, few studies have also used Pb-based^{166–168} and In-based^{171,185,186} electrocatalysts. Furthermore, boron-doped diamond^{173,180} and nitrogen-doped¹⁷⁸ or boron and nitrogen co-doped carbon¹⁷⁷ materials encapsulating iron have also been used as cathode catalysts. Recent studies have explored the use of catalysts based on metallic alloys, particularly Sn alloys, such as Sn-Bi,¹⁵⁶ Sn-Cu,¹⁶³ and Sn-Pb.¹⁶⁴

The electrocatalysts used are typically in the form of metal-based nanoparticles that increase the reaction-specific surface and improve the mass transfer of the compounds involved in CO₂ electroreduction. All the reported studies have used nanoparticles with a diameter <150 nm^{109,110,115} that mainly average between 9 and 15 nm.^{110,111,137} However, Wu et al.¹⁴³ conducted the CO₂ reduction reaction using Bi-based catalyst nanoparticles of 5 nm, and Merino-García et al.¹³⁰ employed SnO₂-based catalyst nanoparticles of 2 nm. Some studies have shown that the structure and size of the Bi-based catalyst nanoparticles have a great influence on the selectivity and behavior of electrochemical reduction.^{242–244} Thus, it is important to highlight other physical configurations of catalyst nanomaterials, such as nanosheets,^{159,182} which has demonstrated great performance in the reduction reaction. For instance, Fan et al. successfully and effectively employed ~4.5 nm thick Bi-based nanosheets.¹⁴⁴

Furthermore, porous support materials can effectively increase the reaction-specific surface (based on carbon materials). For example, carbon nanotubes employed as support for catalyst nanoparticles,^{149,175,178} and other complex structures based on the metal–organic frames with different metallic catalysts, such as Bi^{157,158} and In,¹⁸⁶ have demonstrated great performance. These structures achieved FEs of up to 90% for the target product at current densities >200 mA·cm⁻². Along with the material nature of the catalyst and its support, the physical configuration of the cathode employed

for the CO₂ electroreduction to HCOOH and HCOO⁻ also plays an important role.

Barely 5% of the 124 reported papers use foils/plates as physical working electrode configurations. First, Pb^{167,168} and Sn-based^{106,107,132} metallic plates were reported as the simplest physical configurations of cathodes. However, the low specific reaction surfaces of metallic plates limited the mass transport of the compounds involved in reduction, limiting the current density supplied to the electrochemical reactor.¹³¹ The highest current density in a continuous operation using a metallic plate of ~100 mA·cm⁻² was reported by Ramdin et al.¹⁰⁷ Lucas and Lima¹⁷² used Sb-Sn alloy and showed a catalytic activity of 22 h, and the main figures of merit of the process were obtained in an acceptable range (FEs >96% and production rates of up to 0.28 mmol·m⁻²·s⁻¹). As the surface area is a limiting issue in this type of configuration, numerous studies have been conducted on other cathode configurations.¹¹⁴

Figure 9a shows the configuration of the fixed-bed cathode implemented by Li and Oloman.¹¹⁴ This configuration improved CO₂ transport, with CO₂ conversions of up to 75% per step. However, the Sn particles witnessed a loss of activity due to the accumulation of impurities on the surface of the catalyst and a loss of material due to corrosion.¹¹⁴ Other innovative cathode configurations have also been proposed in the field of continuous CO₂ electroreduction to HCOOH and HCOO⁻. For instance, the catalyst-coated membrane electrode (CCME) configuration deposits the catalyst over the ion-exchange membrane to increase the reaction-specific surface (Figure 9b). This approach solves the limitation of low CO₂ solubility in aqueous media that is associated with a humidified CO₂ input stream at the cathode side. Lee et al.¹⁰⁸ deposited Sn nanoparticles over a CEM (Nafion 115), and a carbon fibrous substrate was used as current collector that simultaneously corrected the distribution of the humidified CO₂ feed. Diaz-Sainz et al.^{111,138} implemented CCMEs in two-compartment flow reactors. Sn¹¹¹ and Bi¹³⁸ carbon-supported nanoparticles were deposited over a CEM (Nafion 117) using a tinned steel mesh as a current collector. These studies showed the formation of liquid water on the catalyst surface of CCMEs during the experiments due to the accumulation of condensed water from the humidified CO₂ feeds. The thickness of the water layer was a critical factor and one of

the main mass-transfer resistances. Catalyst particles can be supported in different porous structures, such as graphite felts (Figure 9c).¹⁸¹ This highly porous support improves transport by increasing the specific surface area and are available on a large scale at a low cost (Mersen, France).¹⁸¹

The most implemented cathode configuration in continuous CO₂ electroreduction to HCOOH and HCOO⁻ has been the gas-diffusion electrode (GDE).^{119,122,159} GDEs are composed of a catalytic layer and a gas-diffusion layer (GDL), which is a fibrous porous component that has two main functions: (i) to ensure uniform distribution of the reactant over the electrode surface, and (ii) to enhance the transport of electrons to or from the external electrical circuit.²⁴⁵ Detailed reviews on GDEs for CO₂ reduction are available in literature.^{73,76} In general, GDEs are composed of a carbon fibrous substrate, a microporous layer, which sometimes may not be present, and a catalytic layer (Figure 10). The different parts which conform

(mainly Sigracet 39BC, Sigracet 35BC, CeTech W1S1009, and CeTech W1S1010^{117,118,143,171}). Qian et al.¹²⁰ used a PTFE-treated carbon fibrous substrate (TGP-H-60) equipped with mesoporous layers with a larger pore size (2–50 nm).

Although most of the approaches using GDEs compiled in Table 1 have employed carbon fibrous supports, other kind of substrates have also been reported, like carbon cloths,^{128,129,171} PTFE gas-diffusion substrates,¹⁸⁸ copper hollow fiber supports,²⁰⁹ metal copper meshes,^{119,125} or metal copper foams.¹⁸⁹ In particular, tests with cloth substrates required PTFE treatment to prevent cathode flooding,^{128,129,171} as well as a larger volume of electrolyte to dilute HCOO⁻ and limit crossover.¹⁷¹ GDEs prepared with Sn and Bi by using thermal evaporation on highly hydrophobic PTFE GDLs¹⁸⁸ were able to perform the continuous CO₂ electrocatalytic reduction to HCOO⁻ with notable stability performances of up to 100 h, although at a current density of only 60 mA·cm⁻². On the one hand, the use of Cu hollow fiber as the substrate allowed Rabiee et al.²⁰⁹ to prepare hollow fiber GDEs with free ionomer Bi-based catalysts. GDEs fabricated with other Cu-based substrates, such as meshes^{119,125} or foams,¹⁸⁹ have also been reported due to their good properties of ductility, electrical conductivity, and low cost.

The catalytic layer (Figure 10) consists mainly of a mix of catalyst particles and an ionomer. The ionomer/binder holds the catalytic layer together and to the GDL. Binders/ionomers manipulate the hydrophobic–hydrophilic balance along with the ion transport in the three-phase boundary layer.^{89,251} Perfluorinated sulfonic acid (PFSA) ionomers such as Nafion contain SO_3^- (hydrophilic) and $-\text{CF}_2$ (hydrophobic) groups.^{251,252} However, a compromise is required, since excessive hydrophobicity will result in inferior electronic conduction because of a large amount of non-conducting hydrophobe, while not enough hydrophobicity will restrict the diffusion of CO₂ gas due to the tendency of flooding and accelerating the undesired HER.⁸³ Nafion solution (5 wt%) is the most implemented ionomer in the currently reviewed literature for the electrocatalytic reduction of CO₂ to HCOOH and HCOO⁻.^{115,141,145} In contrast, Sen et al.¹¹⁶ employed the Nafion ionomer with a different mass ratio (LIQUion 1100 EW, Ion Power Inc., 15% w/w). However, certain studies report different anionic ionomer solutions, such as XA-9 (Dioxide Materials Inc., 5 wt%) or ionic liquid-based ionomers, such as imidazole (5 wt%).^{109,146}

However, the catalytic layer of GDEs often compromises the catalytic activity and stability; hence, some strategies have been proposed to improve the essential requirements for the implementation of this technology on a larger scale. For example, Sen et al.¹¹⁶ used a hydrophobized fibrous backing layer since it can act as a mechanical support for the Sn nanoparticles and correct the distribution of the gas flow through the catalytic layer. Xing et al.¹⁴⁵ studied a two-compartment reactor that operates with an aqueous feed (KOH 1.0 M) from the cathode side. PTFE was added to the ink that makes up the Bi-based catalytic layer. Specifically, the strong dependence of the CO₂ reduction reaction activity on the gas flow rate for the Bi/C/30% PTFE electrode suggests that the CO₂ mass transport inside the catalyst layer is partially mediated by gas-phase diffusion via the hydrophobic pores near PTFE, which enhances the CO₂ transport and CO₂ reduction reaction performance relative to the Bi/C electrode.¹⁴⁵

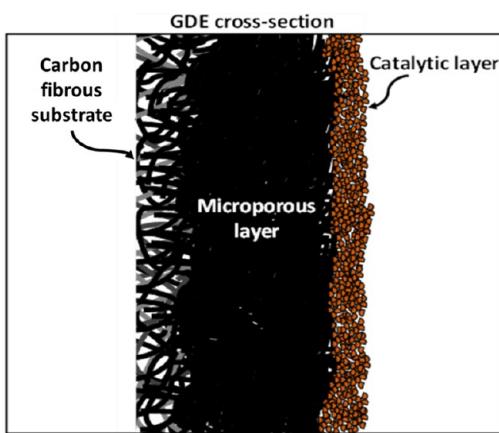


Figure 10. Schematic illustration of the cross-section of a gas diffusion electrode (GDE) with carbon support, an optional microporous layer, and a catalytic layer (adapted from ref 84, copyright 2022 Springer Nature).

to the GDEs are briefly discussed below. Compared to metallic plate electrodes, GDEs enhance the three-phase boundary area where the reduction reaction takes place,^{131,246,247} decreasing the mass-transfer limitations and increasing the current density supply.^{248,249}

Several studies have used Teflon-treated carbon fibrous substrates such as GDL.^{110,137,139} This material is efficient in electron transport, is hydrophobic due to the polytetrafluoroethylene (PTFE) pretreatment, and permits the passage of CO₂ through the cathode.²⁵⁰ The most commonly used carbon fibrous substrate consist PTFE-treated carbon paper of different total thicknesses (190, 255, 280, and 370 μm) from companies such as Toray Inc. of Japan or AvCarb (TGP-H-60, AvCarb P7St, TGP-H-90, and TGP-H-120).^{109,110,137} A microporous layer is usually deposited over this carbon fibrous substrate (Figure 10) to improve CO₂ mass transport to the catalytic layer. For example, Díaz-Sainz et al. and Del Castillo et al. deposited a microporous layer consisting of a PTFE/carbon black mixture over the carbon fibrous substrate using an airbrush technique, with a corresponding load of 2 mg·cm⁻².^{110,137,139}

Other studies used commercial GDLs as carbonaceous support from companies such as FuelCellStore, and they are composed jointly of the carbon fibrous substrate and a microporous layer. Different GDLs have been reported

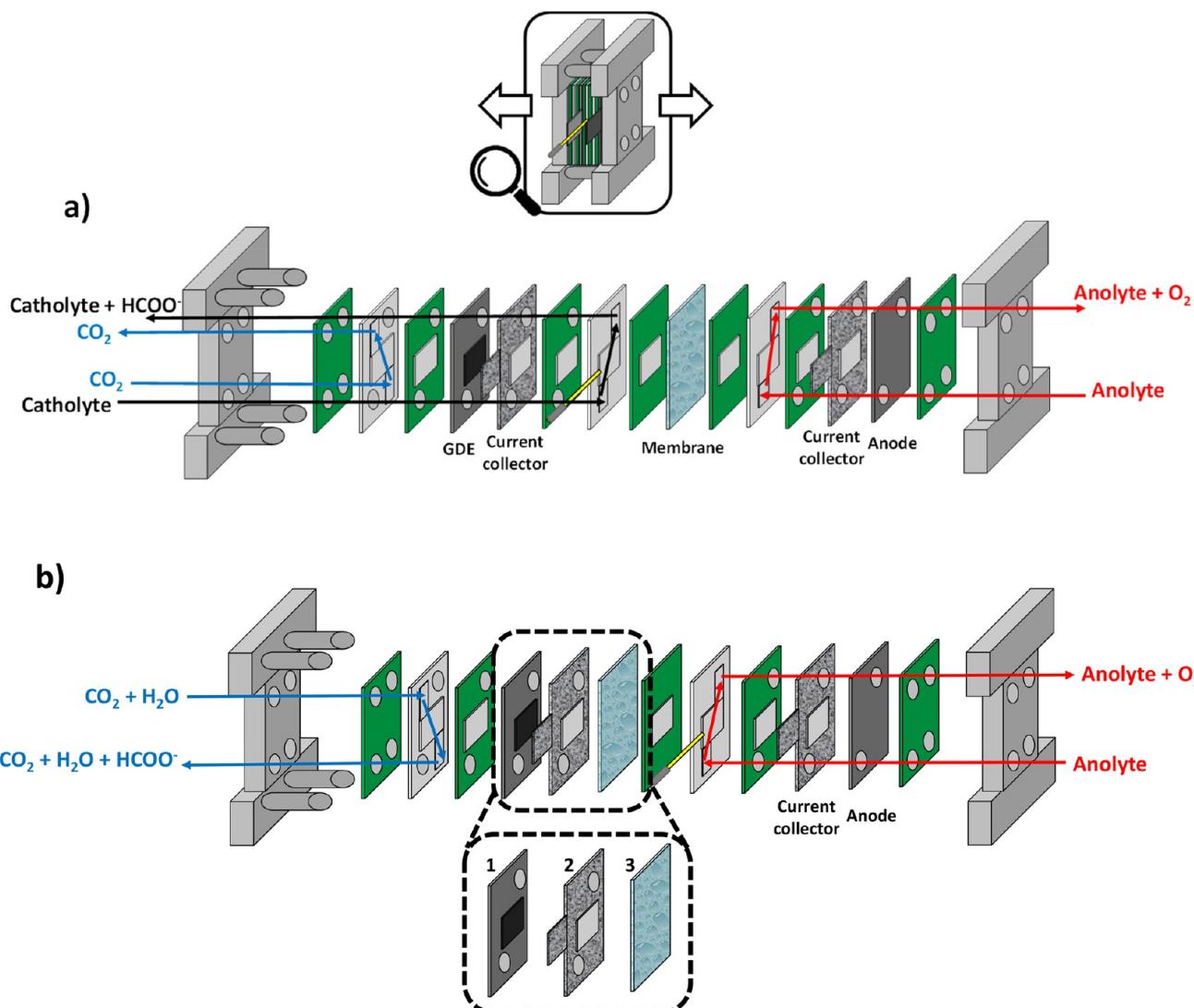


Figure 11. Schematic illustrations of examples of the implementation of a GDE in (a) a two-compartment reactor with an aqueous feed in cathode side and (b) a two-compartment reactor used for the study of the continuous electrocatalytic reduction of CO_2 to obtain HCOO^- with a single pass of the inputs through the electrochemical reactor (1: gas diffusion electrode, 2: current collector, and 3: Nafion 117 membrane). (Adapted from ref 137, copyright 2019 Elsevier, and ref 139, copyright 2021 Elsevier.)

GDE disposition inside the electrochemical reactor plays an important role in the CO_2 electroreduction to HCOOH and HCOO^- , depending mainly on the type of the feed at the cathode side. Figure 11a shows a schematic view of the operation of a two-compartment reactor where the working electrode (GDE) is used with a liquid electrolyte feed at the cathode side. The product generated on the cathode surface was collected and analyzed with the aqueous electrolyte of the cathode side. A membrane electrode assembly (MEA) configuration (also called free-catholyte zero-gap reactor configuration), in which a humidified stream of CO_2 is used as an input at the cathode side, has also been studied and extracts higher HCOO^- and HCOOH concentrations.^{108,118,139,186} Figure 11b shows a schematic view of the MEA inside a two-compartment reactor. Li et al. employed a GDE in an MEA, achieving catalytic activity for 100 h with high HCOO^- concentrations. Nevertheless, most works with a MEA at the cathode in a two-compartment flow reactor do not reach operation at commercially relevant current densities of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.²⁵³

1.5. Counter Electrode Configuration and Anode Catalyst Implemented. In this section, the main electrocatalysts employed to carry out the anodic reaction and its configuration are discussed in detail. Oxygen evolution reaction (OER) is the most widely implemented reaction in the anodic compartment of the different reactor configurations for continuous CO_2 electroreduction to HCOO^- and HCOOH . Numerous studies carried out the OER through the oxidation of aqueous solutions, such as KOH , KHCO_3 , K_2SO_4 , H_2SO_4 , and deionized water, to obtain electrons, which were conducted through the external circuit to the working electrode of the reactor (Table 1). In contrast, only two studies have been reported in this review that use gaseous feeding in the anode compartment.^{136,142} They carried out the hydrogen oxidation reaction (HOR) through the employment of Pt carbon-supported nanoparticle GDE in a three-compartment reactor. For different operating conditions (Table 1), Yang et al.¹⁰⁹ also employed a Pt carbon-supported nanoparticle electrode to carry out the HOR in the anode side of a three-compartment reactor with the consequent reduction of the cell

voltages (1.83 V), which registered low EC of 119 kWh·kmol⁻¹. Proton generation in the HOR promotes the formation of HCOOH in the central compartment of the reactor. Even though HOR in the anode compartment can reduce the reactor voltage, the high cost of H₂ feed can significantly increase the operational cost of the process.¹⁴⁶

Pt-based anodes with different physical configurations (Pt-wire, Pt-sheet, Pt-mesh, and Pt-gauze) have been the most used in the continuous electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH and HCOO⁻ (Table 1).^{121,140,173} He et al.¹⁵⁵ supplied the highest current density (500 mA·cm⁻²) employing Pt-based anodes (Table 1). However, despite the high electron conductivity of Pt, its availability and cost are still limiting factors for its implementation on a larger scale.²⁵⁴

Dimensional stable anodes (DSAs) have also been widely implemented to carry out the OER (Table 1).^{106,124,168} Different DSAs are available based on different catalysts and physical configurations. The commercial electrodes are typically metallic plates covered with materials based on IrO₂-Ta₂O₅ alloys. These electrodes are widely used in other electrochemical processes, such as electrooxidation of organic compounds, and have good performance in OER.^{255,256} Currently, operations at current densities of ~300 mA·cm⁻² have been reported using DSA/O₂. However, Merino-García et al.¹³⁰ showed that DSA/O₂ can operate even at higher current densities of 500 mA·cm⁻², maintaining catalytic activity for 90–120 min. Moreover, Díaz-Sainz et al.¹⁶¹ achieved remarkable figures of merit using a DSA/O₂ operating at current densities of up to 600 mA·cm⁻². Some studies have also used Pt catalyst-based DSAs.¹⁶⁸ Studies that operate with two interconnected DSAs are also available.^{170,181} Thus, the geometric areas of the anode for a given reactor design can be doubled, thereby increasing the production of electrons. Park and Shin¹⁷⁰ used two interconnected DSA mesh anodes for long a period of time (180 h). Meanwhile, Lou et al.¹⁸¹ operated with two interconnected DSAs (AC-2004, ECS International Electro Chemical Services, France). DSAs are generally very stable electrodes, but have a low specific surface area that limits the mass transfer of the anodic reaction.

Several recent studies have used particulate electrodes as anodes, which have higher active surface area with respect to that of the DSA plates.^{149,166,183} These particulate electrodes are mainly based on IrO₂, Pt, and Ru materials. For example, Pt carbon-supported nanoparticles operates at current densities of up to 385 mA·cm⁻², achieving promising product rates of 14.90 mmol·m⁻²·s⁻¹.¹¹⁶ However, this anode configuration can be degraded under alkaline conditions due to binder/anolyte interaction, thus decreasing the activity and stability of the anode. Therefore, the choice of binder and its proportion in the catalytic ink is a critical factor in the proper development of an anodic reaction.²²⁹

The maximum current densities reported for Pt-based anodes, DSAs, and particulate anodes do not exceed 500 mA·cm⁻². However, Ni foams work at higher current densities (e.g., refs 117, 118, 186) due to their intrinsic porosity, which increasing mass transport of the species involved in the OER (Column 5, Table 1).²⁵⁷ Different catalytic materials have been employed for Ni foam anodes. For example, Xing et al. used a nickel–iron foam as the counter electrode.¹⁴⁵ Moreover, other studies have used Ni foams in MEA configuration,^{117,118,186} highlighting two-compartment reactors with humidified CO₂ feed in the cathode side operating at relatively high current densities of 100 and 258 mA·cm⁻², respectively.^{118,186}

Ding et al.¹⁵² employed an Al foil as a counter electrode for simultaneous CO₂ valorization and power generation. This electrode in alkaline conditions (KOH 1.0 M) oxidizes the Al to Al(OH)₄⁻ and generates electrical energy. For a FE up to 100%, 1 g of Al can ideally convert 1.24 L of CO₂ to 2.45 g of HCOOH, releasing 5 kWh of electrical energy.

Few studies in continuous mode have carried out an oxidation reaction of interest at the anode. These studies took advantage of the oxidation potential of the anode instead of carrying out the OER, which had lower added value, e.g., oxidation of a methyl orange dye.^{125,141} Wang et al.¹⁴¹ oxidized methyl orange using a SnO₂–Sb electrode supported on Ti, obtaining 100% decolorization efficiencies. Similarly, Wang et al.¹²⁵ oxidized methyl orange with a Co₃O₄-coated graphite electrode. Furthermore, Wu et al.¹⁴³ co-produced HCOO⁻ in a two-compartment reactor. In the cathode compartment, CO₂ was reduced to HCOO⁻ and in the anode compartment, methanol (CH₃OH) was oxidized to HCOO⁻. HCOO⁻ was produced from CH₃OH in the anode compartment under alkaline conditions (KOH 1.0 M) using an Ni(OH)₂ foam anode. The HCOO⁻ produced at the cathode diffused from the cathodic to the anodic compartments through an AEM, the product being concentrated in the anolyte outlet stream. Consequently, all figures of merit of the process were enhanced.¹⁴³ This shows that instead of OER, different oxidation reactions of interest can improve some process figures of merit and produce another valued-added product in the anodic compartment.

2. ASSESSMENT OF THE MAIN FIGURES OF MERIT

This section presents a quantitative comparison of the results obtained by the studies of continuous CO₂ electroreduction to HCOOH or HCOO⁻, considering the most commonly used figures of merit, such as current density, concentration of the target product, FE, production rate, and EC. Table 1 reports the figures of merit corresponding to the conditions in which the highest product concentrations were obtained in each study. Certain studies did not explicitly include all the figures of merit; such figures of merit were calculated from the reported results (represented with an asterisk (*) in Table 1). Studies that report cumulative HCOO⁻/HCOOH concentrations (marked with two asterisks (***) in Table 1) have not been shown in the different representations of the figures of merit for a fair comparison. Therefore, all the studies of this comparative evaluation involved continuous single-pass reactors. Some studies have reported figures of merit for different reactor configurations and different cathode electrocatalysts.^{114,116} All the figures of merit addressed in Table 1 are shown for these studies. The meaning of the figures of merit is briefly explained below.

First, the FE for HCOO⁻ or HCOOH is defined as the percentage of the total charge supplied, which is used to obtain the desired product.²⁵⁸ FE can be obtained by eq 5:

$$\text{FE} (\%) = \frac{zF_n}{I} \times 100 \quad (5)$$

where *z* is the number of electrons exchanged in the electrochemical process (for HCOO⁻ and HCOOH *z* = 2), *F* is the Faraday constant (96485 C·mol⁻¹), *n* is the number of moles of HCOO⁻ or HCOOH produced per unit of time (expressed in mol·s⁻¹), and *I* is the current supplied to the electrochemical reactor (A).

Table 2. Symbology, Abbreviations, and Meanings of the Icons in the Graphical Representation of the Figures of Merit^a

Symbol	Abbreviation	Meaning
△	G-2-Bi-CEM	Gaseous feed two-compartment reactors with Bi-based cathode catalysts and cation exchange membranes.
○	G-2-Sn-CEM	Gaseous feed two-compartment reactors with Sn-based cathode catalysts and cation exchange membranes.
◇	G-2-X-CEM	Gaseous feed two-compartment reactors with X-based cathode catalysts and cation exchange membranes.
▲	G-2-Bi-AEM	Gaseous feed two-compartment reactors with Bi-based cathode catalysts and anion exchange membranes.
◆	G-2-X-AEM	Gaseous feed two-compartment reactors with X-based cathode catalysts and anion exchange membranes.
▲	G-3-Bi	Gaseous feed three-compartment reactors with Bi-based cathode catalysts.
●	G-3-Sn	Gaseous feed three-compartment reactors with Sn-based cathode catalysts.
◆	G-3-X	Gaseous feed three-compartment reactors with X-based cathode catalysts.
●	L-1-Sn	Aqueous feed undivided reactors with Sn-based cathode catalysts.
◆	L-1-X	Aqueous feed undivided reactors with X-based cathode catalysts.
△	L-2-Bi-CEM	Aqueous feed two-compartment reactors with Bi-based cathode catalysts and cation exchange membranes.
○	L-2-Sn-CEM	Aqueous feed two-compartment reactors with Sn-based cathode catalysts and cation exchange membranes.
◇	L-2-X-CEM	Aqueous feed two-compartment reactors with X-based cathode catalysts and cation exchange membranes.
▲	L-2-Bi-AEM	Aqueous feed two-compartment reactors with Bi-based cathode catalysts and anion exchange membranes.
●	L-2-Sn-AEM	Aqueous feed two-compartment reactors with Sn-based cathode catalysts and anion exchange membranes.
◆	L-2-X-AEM	Aqueous feed two-compartment reactors with X-based cathode catalysts and anion exchange membranes.
△	L-2-Bi-BPM	Aqueous feed two-compartment reactors with Bi-based cathode catalysts and bipolar membranes.
○	L-2-Sn-BPM	Aqueous feed two-compartment reactors with Sn-based cathode catalysts and bipolar membranes.
◆	L-2-X-BPM	Aqueous feed two-compartment reactors with X-based cathode catalysts and bipolar membranes.

G – Gaseous cathode feed ; **L** – Aqueous cathode feed

1 – Undivided reactor ; **2** – Two-compartment reactor ; **3** – Three-compartment reactor

Bi – Bi-based catalyst ; **Sn** – Sn-based catalyst ;

X – Pb-based catalyst, In-based catalyst, bimetallic alloy, mixture of metal catalysts, BDD, and nitrogen-doped catalyst;

CEM – Cation exchange membrane ; **AEM** – Anion exchange membrane, and

BPM - Bipolar membranes

^aThe external line represents the reactor configuration: icons with the dashed black external line are undivided reactors; two-compartment reactors are represented by icons with continuous blue and red external lines; symbols with continuous black external lines indicate three-compartment reactors. Blue icons represent the figures of merit for continuous reactors with humidified CO₂ feeds at the cathode side. Red icons show the figures of merit of reactors with aqueous feeds on the cathode side. The nature of the cathode catalysts has been considered with different symbol forms: the triangles represent Bi-based catalysts, circles represent Sn-based electrocatalysts, and other metallic catalysts, such as In, Pb, alloys, boron-doped diamond, and nitrogen-doped carbon materials, are represented by a diamond icon. The nature of the membrane of two-compartment reactors is represented with unfilled symbols for CEMs, blue and red filled icons for AEMs, and gray filled icons for BPMs.

The HCOO⁻ or HCOOH production rate (*r*) represents their total amount produced per unit area of working electrode and unit of time. This figure of merit is defined by eq 6:

$$r \text{ (mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{n_m}{A} \quad (6)$$

where *n_m* is the number of moles of HCOO⁻ or HCOOH produced per unit of time (expressed in mmol·s⁻¹) and *A* is the geometric area of the cathode (m²).

The EC per kmol of HCOO⁻ or HCOOH is expressed as the amount of energy used in the electrochemical reactor to produce certain amount of HCOO⁻ or HCOOH. The EC can be calculated by eq 7:

$$\text{EC (kWh} \cdot \text{kmol}^{-1}) = \frac{IU}{n_{kh}} \quad (7)$$

where *I* is the current supplied to the electrochemical reactor (kA), *U* is the voltage of the electrochemical reactor (V), and *n_{kh}* is also the number of moles of HCOO⁻ or HCOOH produced per unit of time (expressed in kmol·h⁻¹).

The quantitative comparison is supported by graphic representations of the combinations of the figures of merit to ease the analysis and considers reactor configuration, type of feed at the cathode side, electrocatalysts used in the cathode, and the type of membrane. The figures of merit analyzed have been represented in the graphs with different icons according to the symbols and meanings explained in Table 2.

2.1. Assessment of Concentration of the Target Product. Figure 12 shows the product concentration of the different reported studies as a function of the current density. Due to the variation in the reported product concentration

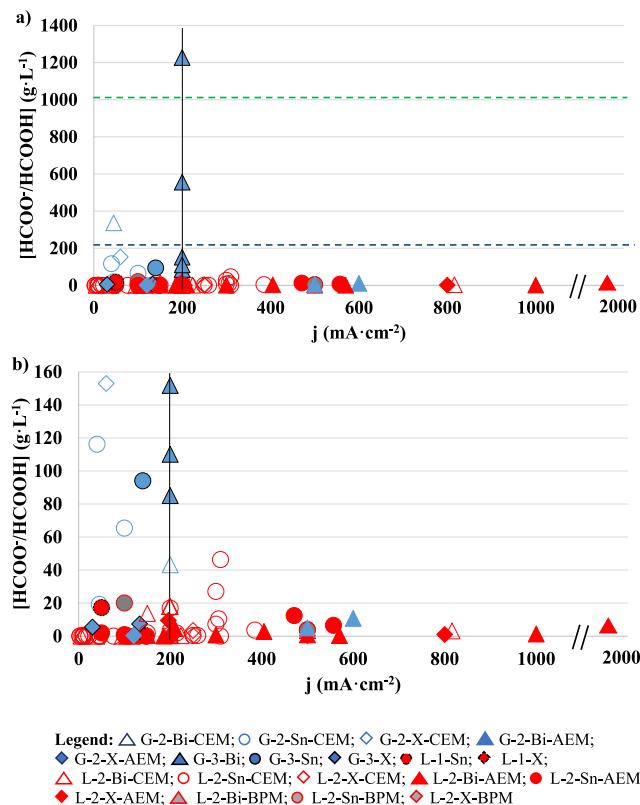


Figure 12. $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$ concentration versus current density (j): (a) displays in a higher Y-axis scale ($0\text{--}1400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) for the highest product concentrations reported by reactors with gaseous feeds; (b) presents a lower Y-axis scale ($0\text{--}160 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) showing mainly $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$ concentrations of reactors with aqueous feeds. The abbreviations and symbols are detailed in Table 2. The horizontal green dashed line is set as the most common commercial product concentration value ($1020 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and the horizontal dashed blue line represents the target product concentration ($218 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) for environmentally sustainable processes. The vertical black line is the threshold from which the current densities applied are commercially relevant ($200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

values, this figure has been divided in two graphs at different scales: Figures 12a and 12b.

Although HCOO^- and HCOOH concentrations above 85 wt% ($1020 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) are desired for commercial use (depicted as green dashed line in Figure 12a), it has been found that product concentrations close to 21 wt% ($218 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, blue dashed line of Figure 12a) can reduce the energy costs associated with the downstream purification steps, thus making continuous electrochemical HCOO^- and HCOOH processes environmentally sustainable.³⁹ Moreover, current densities $>200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ have been suggested as commercially relevant to minimize the capital-expenditure of the conversion unit to economically compelling levels.⁷⁵ Considering these thresholds, Figure 12a shows that there are no studies located in the top right area; i.e., there are no approaches yet that combine achieving concentrations above the most common commercial value of 85%, with operating current density $>200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. The highest concentrations of HCOO^- or HCOOH reported in continuous studies used a CO_2 humidified input stream at the cathode compartment of the electrochemical reactor and Bi-based electrocatalysts, although they were obtained at a maximum current density of $\sim 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure 12a). Fan

et al.¹⁴² achieved the highest product concentration (up to $1228.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, becoming the only approach that exceeds the most common commercial HCOOH concentrations) by using a three-compartment reactor with Bi-GDE at current density of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Xia et al.¹³⁶ also obtained remarkable results in terms of the concentration ($556.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) employing a three-compartment reactor with Bi-based cathode at current densities of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. As shown in Figure 12a, the third study that reports concentrations above the threshold of $218 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ suggested for the process to be environmentally sustainable³⁹ is that by Diaz-Sainz et al.,¹³⁹ which achieved HCOO^- concentrations of $337.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ at current densities of $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ with a CEM-separated two-compartment reactor also using Bi-GDE.

Figure 12a also shows that some approaches with gaseous-fed electrochemical reactors (blue filled symbols) obtain product concentrations close to 21 wt% at current densities $\leq 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. In contrast, the approaches that use liquid feed can operate at even higher current densities (up to almost $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, Figure 12), due to the higher ionic conductivity of the aqueous electrolyte. However, Figure 12b also clearly reveals that the product concentrations in approaches using liquid catholyte (red color) are lower ($< 50.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, reaching even $< 5.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) compared to those with gaseous feed (blue color). In this sense, aqueous-fed CEM-separated two-compartment electrochemical reactors with Sn-based cathode catalysts report product concentrations close to $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ at current densities $> 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (representing one-third of the studies in this analysis). For instance, Li and Oloman¹¹⁴ reported the highest product concentrations of $46.35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ at current densities of $310 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for reactors with aqueous feed (white circle with a red outline, Figure 12b). Recently, Merino-García et al.¹³⁰ obtained HCOO^- concentrations of $27.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ employing a two-compartment reactor at current densities of $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. This study implemented SnO_2 nanoparticles with an average size of 2 nm as electrocatalysts in the cathode. It has also been noted that two-compartment cells with Bi-based cathode catalysts allow supplying current densities up to almost $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and obtaining product concentrations $< 11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.^{144,145}

Finally, it should be noted that more than 60% of the studies located in the lower left part of Figure 12b ($\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$ concentrations $< 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and current densities $< 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) employ aqueous-fed two-compartment reactors with CEMs.

2.2. Analysis of the Faradaic Efficiency (FE) for the Target Product. Figure 13 represents the FE values as a function of current densities. To facilitate analysis, Figure 13 can be divided into sections considering as representative thresholds FE for HCOO^- or HCOOH of 90% and current density of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. FE for HCOO^- or HCOOH above 90% lowers the separation needs and reduces the total current required for a target production rate.^{58,259} Furthermore, these high FEs may be combined with commercially relevant current densities above $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.^{75,76} In general, Figure 13 shows that reactors with aqueous feeds obtain high FEs for HCOO^- or HCOOH at higher current densities than those by gaseous feed reactors.

Looking at the top right area of Figure 13, it can be seen that studies with FEs $> 90\%$ and current densities $> 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ have mainly employed aqueous-fed two-compartment reactors (representing 90% of the studies located in that section). Specifically, these configurations used AEMs and Bi- and In-

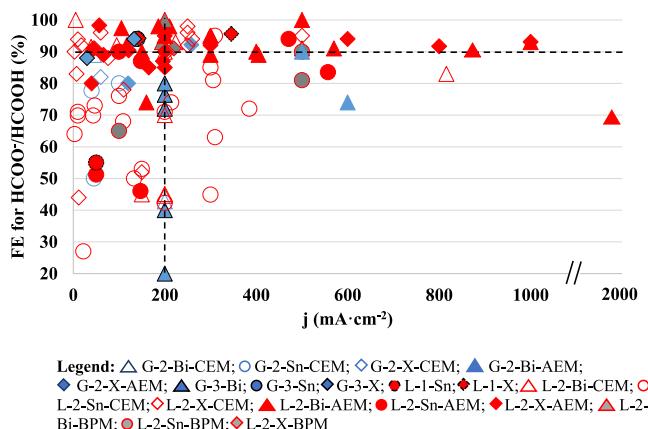


Figure 13. Faradaic efficiency (FE) for HCOO^- or HCOOH versus current density (j). The abbreviations and symbols are detailed in Table 2. The horizontal black dashed line shows the value of FE of 90% established. The vertical black dashed line is the threshold from which the current densities applied are commercially relevant ($200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

based electrocatalysts, achieving FEs of 93% at current densities of up to $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.^{144,171}

The upper left section of Figure 13 is dominated by aqueous-fed electrochemical reactors, achieving FEs $>90\%$ for HCOO^- or HCOOH , but at current densities $\leq 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Some studies have shown high FEs ($\sim 100\%$) with aqueous feeds at the cathode side. Cao et al.¹⁵⁸ used Bi-based electrocatalysts to obtain FEs $\sim 100\%$ at current densities of up to $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ using a two-compartment reactor separated by a BPM. Only a few approaches using humidified CO_2 streams at the cathode can be found in this upper left section of Figure 13. Specifically, three-compartment reactors achieve FEs (up to 94%) at higher current densities ($< 140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) than those achieved by two-compartment electrochemical cells ($< 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). For instance, Yang et al.¹⁰⁹ obtained FEs of 94% at current densities of $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ using a three-compartment reactor with Sn-based catalysts.

Only a few approaches, mainly using aqueous-fed two-compartment reactors with CEM and Sn-based cathode catalysts, are located in the lower right section of Figure 13; i.e., they operate at high current densities $> 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ but achieve FEs $< 90\%$. In this sense, Sen et al.¹¹⁶ obtained FEs of 72% at current densities of $385 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Li and Oloman¹¹⁴ attained FEs of 63% at current densities of $310 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. However, Diaz-Sainz et al.¹⁶¹ reached FEs of 74% at higher current densities of $600 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ by using a gaseous-fed two-compartment reactor with AEM (Sustainion 37-50) and Bi-based cathode catalysts, and Zelocualtecal et al.²¹⁰ obtained FEs of 69% at current densities up to $1936 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Finally, the lower left section of Figure 13 shows the studies with FEs $< 90\%$ at current densities $\leq 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. The majority of the works described in this section employ aqueous-fed two-compartment reactors. Moreover, Sn-based cathode catalysts obtain a wide range of FEs values (27–76%) at current densities $< 150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. On the other hand, studies that use Bi-based cathode catalysts achieve increasing current densities above $160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nevertheless, Bi-based catalysts are mostly employed by three-compartment reactors with humidified CO_2 streams at the cathode side. The studies with the highest product concentrations ($< 1228.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) reported low FEs ($< 40\%$) at current densities of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (blue

triangle with a black outline).^{136,142} However, these studies also reported better FEs for HCOOH for different operating conditions. For instance, by increasing the humidified N_2 flow rate in the central compartment with a flow rate of $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, FEs of 80% were achieved at current densities of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at the expenses of reducing product concentration to $85.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.¹³⁶ Similar result was observed by Fan et al.,¹⁴² in which by raising the humidified N_2 flow rate in the central compartment from 20 to $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, product concentrations of $110.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ were obtained with FEs of 72% at current densities of $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.3. Analysis of the Production Rate. Production rates have been obtained for operating conditions with highest product concentrations. Figure 14 shows the influence of the

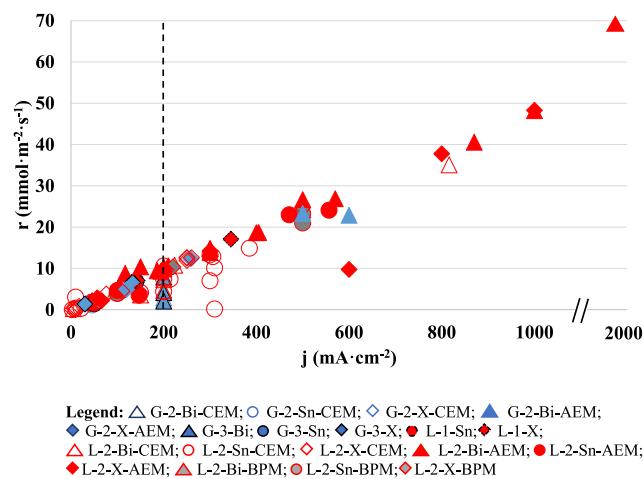


Figure 14. Production rate (r) versus total current density (j). The abbreviations and symbols are detailed in Table 2. The vertical black dashed line is the threshold from which the current densities applied are commercially relevant ($200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

production rate as a function of current density. The production rate generally follows an expected almost linear increasing trend with increasing current density (Figure 14).

In Figure 14, only 35% of the studies are located beyond the threshold (black dashed line of Figure 14) of commercially relevant current densities,⁷⁵ operating at current densities $> 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. All these studies have employed two-compartment reactors with aqueous feed at the cathode, with the exception of Lu et al.¹⁶⁶ (undivided reactor), Wang et al.,¹⁸⁶ and Diaz-Sainz et al.¹⁶¹ (both using a gaseous fed reactor). Aqueous-fed two-compartment reactors separated by AEM have reported the best results in terms of production rates. Zelocualtecal et al.²¹⁰ reached production rates of $69.88 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ at the highest current densities of up to almost $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ by using aqueous-fed two compartment flow reactor equipped with AEM. Similarly, Fan et al. and Grigioni et al. also used high current densities of $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and obtained relevant production rates of up to $48.00 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.^{144,171} The use of alkaline aqueous feed in both compartments improved the electrochemical performance of the AEM in these studies. Xing et al.¹⁴⁵ decreased the current densities and used a CEM (Nafion 1110) that operated with alkaline aqueous feed in both compartments. This configuration operated at current densities of $816 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and obtained production rates of $35.08 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Notably, while the reactors with CO_2 humidified input stream achieved the highest product concentrations (Section 2.1), this configuration could not obtain production rates higher than $22.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. This could be attributed to the fact that these studies did not operate at current densities higher than $600 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mainly due to the low ionic conductivity of gaseous media compared to the aqueous one.¹⁶¹ In this context, Diaz-Sainz et al.¹⁶¹ achieved the highest production rates of $22.90 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ at current densities of $600 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ with a two-compartment cell with AEM (Sustainion 37-50). Wang et al.¹⁸⁶ obtained production rates of $12.33 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ at current densities of $258 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ by using the same reactor configuration as Diaz-Sainz et al.¹⁶¹ and AEM (Sustainion 37-50).

From the nature of the employed cathode electrocatalysts, it can be concluded that Bi- and Sn-based catalysts achieve the best performances in terms of production rates, with the exception of Grigioni et al.,¹⁷¹ who used In-based catalysts, and Lu et al.,¹⁶⁶ who used Pb-based catalysts. Bi- and Sn-based catalysts have been widely studied under broad ranges of current densities in the development of continuous CO_2 electrochemical reduction to HCOO^- or HCOOH , which has resulted in a wide range of production rates.

2.4. Analysis of the Energy Consumption (EC) per kmol of Product.

Figure 15 depicts the analysis of the

Wu et al.¹⁴³ achieved the lowest EC ($90 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$) at 92% FE among the studies analyzed in this review, employing an AEM-separated two-compartment reactor with Bi-based catalyst at the cathode. The co-production of HCOO^- in both electrodes and the implementation of an AEM were responsible for such low EC.

Other approaches with humidified CO_2 streams at the cathode have also reported ECs $<200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at FEs $>90\%$. Wang et al.¹⁸⁶ used an AEM-separated two-compartment reactor with In-based cathode catalysts to obtain a low EC of $157 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at 92% FE. Employing CEM-separated two-compartment reactor with Bi-based cathode catalysts, Diaz-Sainz et al.¹³⁹ obtained a low EC of $180 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at high FE of almost 90%. On the other side, the three-compartment reactor with Sn-based catalysts implemented by Yang et al.¹⁰⁹ slightly increased the EC to $200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at 94% FE.

Two studies with CEM-separated two-compartment reactors with Sn-based cathode catalysts have reported ECs $200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ with FEs $<90\%$, which are located in the lower left section of Figure 15. On the one hand, Lee et al.¹⁰⁸ achieved an EC of only $152 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at FEs of 78% for the product, operating with an humidified CO_2 stream at the cathode side. On the other hand, Sen et al.¹¹⁶ obtained ECs of 163 and $182 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at FEs of 74 and 72%, respectively, by using different Sn-based cathode catalysts in an aqueous-fed electrochemical cell.

Represented in the upper right part of Figure 15 (very good FEs $>90\%$ and EC $>200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$), gaseous-fed reactors with metal alloys and Bi-based cathode catalysts obtain lower ECs with FE values similar to those obtained in other approaches with aqueous-fed two-compartment electrochemical cells. Specifically, Zheng et al.¹⁹¹ employed a three-compartment reactor with cathode catalysts of Cu and Pb alloys, achieving an EC of $214 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at 94% FE. Jiang and co-workers²²² obtained an interesting EC of $207 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at a FE of 90% with a MEA-flow reactor.

Finally, looking at Figure 15, it is important to note that most of the studies that report EC are situated in the upper left section; i.e., they have high EC with low FE. Nearly half of the papers with EC $>200 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ and FEs $<90\%$ have been reported by aqueous-fed CEM-separated two-compartment reactors with Sn-based catalysts (white circle with red outline of the top left area in Figure 15). For instance, Merino-Garcia et al.¹³⁰ reported high EC of $752 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ at FEs of 45% for HCOO^- , and high current density of $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ up to 10 h. This high EC was also partly attributed to electrical losses converted in heat due to Joule effect observed in the reactor during the electroreduction.

2.5. Long-Term Operation Performance. Long-term stability will play a key role for the future practical implementation of CO_2 electroreduction processes. To assess the stability of continuous approaches for the electrochemical reduction of CO_2 to HCOO^- or HCOOH , long-term studies, with operating times in the order of hundreds or thousands of hours, are needed. However, barely a third of the 124 studies analyzed in this work have carried out some type of experiments with times of operation higher than 10 h, and only nine of them have operating times higher than 100 h.^{109,136,142,146,165,170,188,191,199} The number of studies that have included some tests at times in order of thousands of hours is reduced to just two.^{146,188}

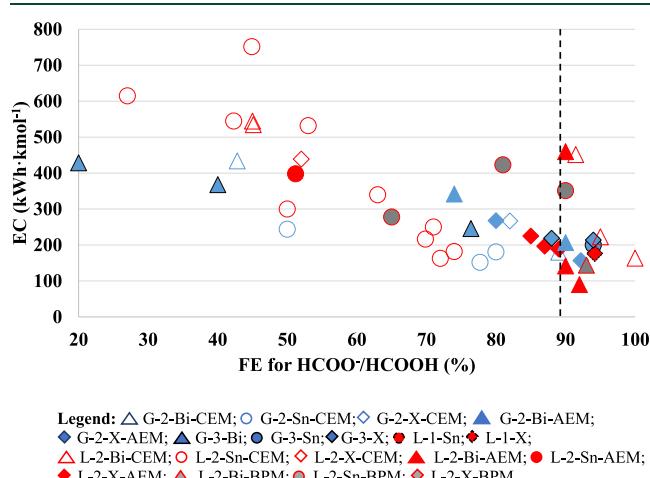


Figure 15. Energy consumption (EC per kmol of HCOO^- or HCOOH) versus Faradaic efficiency (FE for HCOO^- or HCOOH). The abbreviations and symbols are detailed in Table 2. The vertical black dashed line is the value of FE of 90%.

performance in terms of a combination of EC per kmol of HCOO^- / HCOOH and FE for these products. Several studies have not reported the EC per kmol of HCOO^- or HCOOH ; hence, the amount of data for analysis in this section is lower than in previous ones. Less than 15% of the studies have explicitly reported EC and, another 23% have reported enough information to allow estimating the EC.

The most favorable scenario would be as close as possible to the lower right corner in Figure 15 (i.e., highest FE combined with lowest EC). Only a few approaches can be found in this lower right area of Figure 15 and they are mainly based on aqueous-fed two-compartment electrochemical reactors. Specifically, the approaches that use this reactor setup with Bi-based cathode catalysts achieve low ECs ($<164 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$) at high FEs toward the target product ($>92\%$). In this context,

A few studies that operate for 100 h or more, achieving excellent figures of merit, should be highlighted. For example, Zhang et al.¹⁶⁵ successfully operated a two-compartment reactor separated by a AEM at a high current density of 350 mA·cm⁻², obtaining FE_s >90% for 110 h. Li et al.¹⁸⁸ used a humidified CO₂ feeding in a two-compartment reactor reaching HCOO⁻ concentrations of 153 g·L⁻¹ during 100 h of operation. In this same work, with a liquid feed in the cathode, FE_s >90% were obtained at current densities of 100 mA·cm⁻² for 2400 h. Yang et al.¹⁰⁹ employed a three-compartment reactor with Sn-based catalysts achieving promising HCOOH concentrations above 15 wt% at cell potentials of 3.3–3.4 V for 550 h. Park et al.¹⁷⁰ obtained great results by being able to work at modest current densities of 50 mA·cm⁻² for long periods of time of more than 900 h. Finally, the 1000 h of operation of the three-compartment reactor with Bi-based catalysts of Yang et al.¹⁴⁶ which allowed obtaining HCOOH concentrations above 10% by weight at commercially relevant current densities of 200 mA·cm⁻², can be emphasized.

To achieve efficient, long-term performance of reactors for CO₂ electroreduction to HCOOH or HCOO⁻, solutions to mitigate salt formation will need to be developed and improved in future research. However, these solutions may negatively impact other figures of merit, and trade-offs will need to be made.

Salt formation can be a significant issue in maintaining the long-term performance of the reactors for CO₂ electrochemical reduction, particularly when operated at high current densities. At high reaction rates, electrochemical reactions on the cathode can generate large amounts of hydroxide ions that can interact with CO₂, leading to the formation of considerable quantities of (bi)carbonate anions. The solubility limits of these species are met in the presence of enough electrolyte cations, leading to “salting out” conditions in cathode compartments.²⁴¹ The precipitation of salts in porous cathode structures can progressively reduce CO₂ mass transport, thereby reducing the CO₂ conversion efficiency, and limiting the selective and long-term operation of CO₂ electrolyzers.²⁶⁰

Several studies for the continuous electroreduction of CO₂ to HCOO⁻ or HCOOH analyzed in this work have reported the problem of detrimental carbonate salt formation after several hours of operation (e.g., refs 122, 144, 217, 222, 223, 226). A few works have reported strategies for tackling this problem, essentially based on periodically refreshing the electrolytes (e.g., refs 188, 219) or increasing water availability.¹¹⁸ For example, Li et al.¹⁸⁸ changed the electrolytes every 48 h during the 2400 h continuous operation to reduce the carbonate precipitates. In their 25 h stability tests, De Mot et al. avoided salt precipitation by increasing the water availability through direct water injection, although at the expense of diluting the concentration of HCOO⁻ in the product stream.¹¹⁸

In the literature, various strategies and operational approaches have been proposed to prevent or reverse salt

precipitation and keep long-term CO₂ electroreduction to different products other than HCOOH or HCOO⁻. All these strategies aim to avoid the solubility limits of carbonate salts, by targeting the concentration of either the cation, anion, or water.²⁴¹ Some of these approaches are based on the effect of modifying the electrolyte concentration and composition, i.e., decreasing the concentration of cations in the electrolyte or eliminating them entirely from the system (see, e.g., ref 47), or changing the nature of the cation of the electrolyte (see, e.g., Cofell et al.,²⁶¹ who reported that the rate of carbonate deposition was slowed by switching the electrolyte from KOH to CsOH in long-term tests for CO₂ electroreduction to CO). Other approaches for dealing with salt precipitation are based on operating the reactor using a pulsed electrolysis mode with a periodic regeneration voltage that aims to redistribute the cations and carbonate anions and therefore keep their concentration within levels that prevent precipitation.^{260,262} An excellent example is the work of Xu et al.,²⁶⁰ where they avoided salt formation by alternating the applied cell voltage between an operational voltage and a lower regeneration voltage, enabling the electrolyzer to operate for 157 h at high current densities up to 250 mA cm⁻² and keeping FE_s to C₂ products of 80%. The performance of CO₂ electroreduction in acidic media has also been suggested as an avenue to reduce carbonate formation to near zero.⁸⁹ Alkaline and neutral environments have typically been considered because, under acidic conditions, the HER is kinetically more favorable and outcompetes the reduction of CO₂. However, the use of acidic conditions should be carefully considered for future studies, encouraged by excellent results like those by Huang et al.,⁸⁹ who reported a cation augmenting strategy to accelerate CO₂ activation kinetics and achieved efficient CO₂ electroreduction to mult carbon products (ethylene, ethanol, and 1-propanol) at 1.2 A cm⁻² in strong acid. Finally, the use of bipolar membranes (BPMs) instead of a monopolar membrane, to reconvert any formed (bi)carbonates back into CO₂ by providing protons to the cathodic compartment, has also been suggested as an option to reduce salt formation.²⁴¹ However, using a BPM can also involve issues, such as a greater charge ohmic resistance, resulting in higher cell potentials, than a thinner monopolar membrane. In this sense, it is important to highlight that the different strategies mentioned for preventing or reversing salt formation can increase stability and operation time of the electrochemical reactor, but at the expense of decreasing other figures of merit; e.g., as mentioned, increasing water injection reduces the product concentration; or strategies like using a BPM, decreasing electrolyte concentration or eliminating it, imply higher cell potentials and thus higher EC. Therefore, to achieve an efficient long-term performance of reactors for CO₂ electroreduction to HCOOH or HCOO⁻, solutions to avoid the problem of salt formation will need to be deployed and improved in future research, while also considering that they may likely negatively impact other figures of merit, and that trade-offs will have to be made.

3. CONCLUDING REMARKS AND FUTURE PERSPECTIVES

This Focus Review presents a quantitative assessment of the performance of the approaches of the continuous electrochemical reduction of CO₂ to HCOO⁻/HCOOH, comparing relevant figures of merit typically used to measure the performance. Graphic representations were carefully designed

to facilitate the analysis and comparison of the figures of merit. The comparative assessment concluded that the different electrochemical approaches developed for a continuous production of HCOOH/HCOO⁻ from CO₂ have achieved excellent results in some figures of merit, but the simultaneous optimization of all the different figures of merit is still a great challenge. The highest product concentrations have been obtained with humidified CO₂ input streams feeding three-compartment reactors and modest FE, working at a maximum current density of ~200 mA·cm⁻² and higher EC than the other approaches. Moreover, less than 40% of studied manuscripts in this review operated at >200 mA·cm⁻², which has been considered as the minimum value of commercially relevant current densities for practical CO₂ electroreduction processes.⁷⁵ However, no studies were observed that combined obtaining concentrations above 85 wt%, the most common concentration in the market, with operation at high current densities above 200 mA·cm⁻². Although not reported and neglected in some studies, the product concentration could be a crucial factor for the practical implementation of the process. Apart from the high economic penalty that the purification of diluted solutions would imply, analyses of the environmental sustainability of formate production by continuous electro-reduction of CO₂ alert that the energy requirements for conventional purification of the final formic acid/formate products cancel the expected benefits of the CO₂ electro-valorization in terms of global warming footprint.^{44,263,264} In this sense, recent efforts are being developed in the practical application of pervaporation processes for the separation of mixtures made up of water/HCOOH, producing solutions of HCOOH products of higher concentration economically and with a lower capital cost.²⁶⁵ A few approaches have been reported at current densities up to almost 2 A·cm⁻² with liquid-fed two-compartment reactors separated by an AEM, which also achieved the highest production rates (50–70 mmol m⁻² s⁻¹), but at the expense of low product concentrations (<6 g·L⁻¹). Although it was not conducted in a cell with continuous operation and, due to this, it has not been included in the set of works analyzed in this review, the study by Löwe et al.⁹⁷ should be highlighted, with FEs for HCOO⁻ of 70% obtained at ultra-high current densities of 1.8 A cm⁻². Only three studies, using humidified CO₂ streams to feed Bi-GDEs cathodes, obtained concentrations above the threshold of 21 wt% that has been identified as the minimum product concentration that makes the process environmentally sustainable.³⁹ The EC of the continuous approaches lies in the range of 150–750 kWh per kmol of HCOOH/HCOO⁻. Barely 20% of the studies managed to restrict EC below 200 kWh·kmol⁻¹ while keeping FE above 90%. Despite its importance due to economic implications, most reviewed studies did not explicitly report the EC, and few did not even offer enough information to calculate it. Therefore, future research should pay more attention to the evaluation of EC.

This review showed that significant progress has been made in the continuous CO₂ electroreduction to HCOOH or HCOO⁻, with promising results for its practical implementation. This review highlights that continuous electrochemical processes will be prevalent in the future owing to the improved process control and the ability for an easy scale-up.⁹⁹ According to the reviewed data, it could be stated that currently (as of 5 Jan 2023) the development of continuous electrochemical conversion of CO₂ to HCOOH/HCOO⁻ is at Technology Readiness Level 4–5. A pilot plant project of

The different electrochemical approaches developed for a continuous production of HCOOH or HCOO⁻ from CO₂ have achieved excellent results in some figures of merit, but the simultaneous optimization of all the different figures of merit is still a great challenge.

Mantra Venture Group to produce 35 t/yr of HCOOH has been reported.²⁶⁶ DNV GL has also developed continuous processes at semi-pilot scale,^{267–269} and lab-scale electrolyzers have been recently made commercially available (Dioxide Materials). However, the possibility of HCOOH/HCOO⁻ production using continuous CO₂ electroreduction at industrial scale has not yet been implemented. It is necessary to continue research efforts to overcome the current limitations of these processes and explore their scaling. Improvements are still needed to simultaneously combine high FE and high production rates of concentrated HCOOH/HCOO⁻ product with low EC to ensure its commercial viability. More research focused on the advanced electrocatalytic materials, innovative electrode configuration, and improved electrochemical reactors will result in significant advances toward commercialization. However, apart from this, demonstration projects are also required. These projects bridge the gap between the ideal lab conditions (i.e., studies carried out with pure CO₂ streams) and the real industrial environment, in which the performance of these processes, considering the influence of impurities in CO₂ streams from real combustion processes, could be investigated. Such projects are also related to durability of these systems, which is another issue that has been scarcely investigated. The performance of more long-term studies (more than a few hours; in the order of hundreds or thousands) will be required to assess the stability of high-performing electrodes. Analyses by Rumayor et al.,³⁹ for a baseline scenario in which an aqueous-fed flow filter-press cell equipped with Sn-GDE, DSA-O₂, and commercial Nafion 117 is considered, have demonstrated that cathode lifetimes over 210 h would be enough to neglect the influence of the cathode fabrication from an environmental perspective. Moreover, other results also indicate that cathode lifetime over 4.45 yr (close to 40 000 h) would keep the influence of the consumable cost in the total cost of production below 10%.⁴⁴ The development of “accelerated” durability tests can be suggested as a way to timely assess the process lifetimes.²⁷⁰

In general, most of the studies reported in the Table 1 do not provide direct information about full-cell energy efficiency (FEE) or the CO₂ conversion per pass (CO₂CPP). On the one hand, very few studies have explicitly reported the FEE,^{146,188,204} with values ranging from 19 to 31%. In particular, Nguyen et al.²⁰⁴ achieved FEE of 19.2% at current densities of 500 mA·cm⁻², with associated cell voltages of 6.4 V. Li and co-workers¹⁸⁸ reported FEEs of 27%, with a cell voltage of 4.2 V at a current density of 60 mA·cm⁻². Yang et al.¹⁴⁶ obtained an interesting FEE value of 30.8% using a three-compartment reactor, with a cell voltage of 3.52 V at a current density of 200 mA·cm⁻². Although most other studies analyzed did not report the full-cell voltages (necessary for the FEE calculation), an estimation of the FEE for some references^{109,139,160,161} that have reported the best trade-offs among

the figures of merit analyzed in **Section 2** of this paper, and that have included enough data to allow estimating them, reveals that the highest values of FEE obtained still barely exceed 50%. In this way, full-cell voltages of 2.5 and 3.0 V resulted in FEEs of almost 52 and 42% in the works of Wang et al.¹⁶⁰ and Díaz-Sainz et al.,¹³⁹ respectively, with FEE values of 38% in ref 109 and of only 22% in ref 161. Future studies should include FEEs in the figures of merit or at least report actual full-cell voltages to allow their assessment. On the other hand, the vast majority of the studies analyzed in **Table 1** carried out the continuous electroreduction to HCOOH of HCOO^- under conditions of great excess of CO_2 , without considering the CO_2 conversion per pass (CO_2CPP). Only a few approaches^{114,120,145,219,220,222} have reported the CO_2CPP , with ranges between 9 and 75%. In particular, continuous pure CO_2 flow rates lower than 10 $\text{mL}_n \text{CO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$ make it possible to obtain interesting CO_2CPPs ranging from 33 to 44%.^{120,145,222} In contrast, CO_2CPPs of 12 and 75% were obtained, respectively, by Van Daele et al.²²⁰ and Li and Oloman¹¹⁴ at higher CO_2 flow rates than 150 $\text{mL}_n \text{CO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$. Choi et al.²¹⁹ operated the flow cell with a diluted gas inlet stream (with a CO_2 partial pressure of 0.15 atm, equivalent to a pure CO_2 flow rate of 4.5 $\text{mL}_n \text{CO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$) and obtained a CO_2CPP of approximately of 9%. Furthermore, an estimation of the CO_2CPP of other seven additional references that have reported the best trade-offs in the figures of merit of **section 2** have been also calculated.^{136,139,142,144,160,171,210} In this sense, the CO_2CPP values obtained range from 1.5% (in the works of Díaz-Sainz et al. and Wang et al.^{139,160}) to 25% in the study of Zelocualtecatl et al.;²¹⁰ CO_2CPP values of 13% in the works by Fan et al. and Grigioni et al.,^{144,171} 11% CO_2CPP in the study by Xia et al.,¹³⁶ and 2.6% in the study by Fan et al.¹⁴² were also obtained. Therefore, in future stages of research, especially at larger scales, more attention should also be paid to this figure of merit.

The possibility of HCOOH or HCOO^- production using continuous CO_2 electroreduction at industrial scale has not yet been implemented. It is necessary to continue research efforts to overcome the current limitations of these processes and explore their scaling.

We believe that ample opportunities exist for the improvement in the anode. This review clearly showed that the majority of the studies for continuous CO_2 electroreduction to HCOOH/ HCOO^- have focused on the cathode, leaving the anode for oxygen evolution (i.e., oxidation of water to give molecular oxygen). Few studies have successfully investigated the coupling of oxidation reactions of interest in the anodic compartment, such as the degradation of organic pollutants or the oxidation of methanol. Recent studies also support a thorough investigation of the more relevant alternative oxidative electrochemical reactions to the OER,^{271,272} which could co-valorize CO_2 to HCOOH/ HCOO^- in the cathode together with other value-added products, lowering the global cell potential of the process. In this regard, glycerol is an important byproduct of biodiesel production and is produced in high amounts, resulting in a high surplus flooding the market over the last decades. Selective oxidation of glycerol is

considered as a promising pathway to produce fine chemicals; even though the electrocatalytic pathway has not been widely investigated, there are already some studies reporting interesting results for C3 oxidation compounds, including high-value-added products, such as dihydroxyacetone (DHA),^{273–275} which is currently produced mainly via a complex, time-consuming microbial fermentation process. Therefore, development of continuous electrochemical processes for co-valorization of CO_2 and glycerol is required in the future. Recent analyses have shown that anodic DHA concentrations of just 1.5 wt% are enough to achieve positive decarbonization when the integrated production of DHA and HCOO^- is compared with the traditional route, which encourages further work in this direction.²⁷⁶ Finally, it is important to note that, apart from the technical considerations, other aspects of the CO_2 electroreduction processes must also be analyzed holistically. This means that the development of continuous electrochemical processes for converting CO_2 into HCOOH/ HCOO^- will require a favorable economic balance and a positive environmental profile, based on a lifecycle assessment approach, together with social acceptance of these processes; thus, these processes need to be rigorously assessed for their sustainability and cost-effectiveness.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Guillermo Díaz-Sainz – Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain; Email: diazsg@unican.es

Authors

Kevin Fernández-Caso – Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain

Manuel Alvarez-Guerra – Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain;  orcid.org/0000-0002-3546-584X

Angel Irabien – Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain;  orcid.org/0000-0002-2411-4163

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acsenergylett.3c00489>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Biographies

Kevin Fernández-Caso studied Chemical Engineering at Universidad de Cantabria (2019). At present, he is a Predoctoral Researcher in the Chemical and Biomolecular Engineering Department and member of the DePRO research group. The primary focus of his research is in the field of the electrocatalytic conversion of CO_2 into valuable products.

Guillermo Díaz-Sainz obtained a Ph.D. in Chemical Engineering, Energy, and Processes in 2021, and is now an Assistant Professor in the Chemical and Biomolecular Engineering Department at the Universidad de Cantabria. His goal is to innovate in CO_2 capture and convert it into valuable products using photo-/electrochemical methods.

Manuel Alvarez-Guerra received his Ph.D. in 2010, and he is currently Associate Professor (“Profesor Titular de Universidad”) in the Department of Chemical and Biomolecular Engineering at the Universidad de Cantabria. His research is focused on developing and

evaluating innovative processes for the electrochemical conversion of CO₂ into valuable products.

Angel Irabien is a Full Professor of Chemical Engineering in the Department of Chemical and Biomolecular Engineering at the Universidad de Cantabria. His research interests primarily focus on the development of carbon capture and utilization processes, and the application of Life Cycle Thinking to Chemical and Process Engineering.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from the Spanish State Research Agency (AEI) through the projects PID2019-108136RB-C31 and PID2020-112845RB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033).

REFERENCES

- (1) United Nations. Delivering the Glasgow Climate Pact, UN Climate Change Conference (COP26) at the SEC - Glasgow, 2021; <https://ukcop26.org/> (accessed Dec 29, 2022).
- (2) Global Carbon Project. Global carbon budget, 2022 <http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/index.htm> (accessed Dec 16, 2022).
- (3) Girardin, C. A. J.; Jenkins, S.; Seddon, N.; Allen, M.; Lewis, S. L.; Wheeler, C. E.; Griscom, B. W.; Malhi, Y. Nature-Based Solutions Can Help Cool the Planet - If We Act Now. *Nature* **2021**, *593* (7858), 191–194.
- (4) Mcglade, C.; Ekins, P. The Geographical Distribution of Fossil Fuels Unused When Limiting Global Warming to 2°C. *Nature* **2015**, *517*, 187–190.
- (5) Tapia, J. F. D.; Lee, J. Y.; Ooi, R. E. H.; Foo, D. C. Y.; Tan, R. R. A Review of Optimization and Decision-Making Models for the Planning of CO₂ Capture, Utilization and Storage (CCUS) Systems. *Sustain. Prod. Consum.* **2018**, *13*, 1–15.
- (6) Norhasyima, R. S.; Mahlia, T. M. I. Advances in CO₂ Utilization Technology: A Patent Landscape Review. *J. CO₂ Util.* **2018**, *26*, 323–335.
- (7) Zhang, W.; Hu, Y.; Ma, L.; Zhu, G.; Wang, Y.; Xue, X.; Chen, R.; Yang, S.; Jin, Z. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. *Adv. Sci.* **2018**, *5* (1), 1700275.
- (8) Lu, Q.; Jiao, F. Electrochemical CO₂ Reduction: Electrocatalyst, Reaction Mechanism, and Process Engineering. *Nano Energy* **2016**, *29*, 439–456.
- (9) Jones, J.-P.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A. Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends. *Isr. J. Chem.* **2014**, *54* (10), 1451–1466.
- (10) Gu, J.; Hsu, C. S.; Bai, L.; Chen, H. M.; Hu, X. Atomically Dispersed Fe³⁺ Sites Catalyze Efficient CO₂ Electroreduction to CO. *Science* **2019**, *364* (6445), 1091–1094.
- (11) Dinh, C.-T.; Pelayo García De Arquer, F.; Sinton, D.; Sargent, E. H. High Rate, Selective, and Stable Electrocatalysis of CO₂ to CO in Basic and Neutral Media. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (11), 2835–2840.
- (12) Verma, S.; Hamasaki, Y.; Kim, C.; Huang, W.; Lu, S.; Jhong, H.-R. M.; Gewirth, A. A.; Fujigaya, T.; Nakashima, N.; Kenis, P. J. A. Insights into the Low Overpotential Electrocatalysis of CO₂ to CO on a Supported Gold Catalyst in an Alkaline Flow Electrolyzer. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (1), 193–198.
- (13) Lee, G.; Li, Y. C.; Kim, J. Y.; Peng, T.; Nam, D. H.; Sedighian Rasouli, A.; Li, F.; Luo, M.; Ip, A. H.; Joo, Y. C.; Sargent, E. H. Electrochemical Upgrade of CO₂ from Amine Capture Solution. *Nat. Energy* **2021**, *6* (1), 46–53.
- (14) Cai, Y.; Fu, J.; Zhou, Y.; Chang, Y.-C.; Min, Q.; Zhu, J.-J.; Lin, Y.; Zhu, W. Insights on Forming N₂O-Coordinated Cu Single-Atom Catalysts for Electrochemical Reduction CO₂ to Methane. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 586.
- (15) 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.; et al. CO₂ Electroreduction to Ethylene via Hydroxide-Mediated Copper Catalysis at an Abrupt Interface. *Science* **2018**, *360* (6390), 783–787.
- (16) Guan, A.; Chen, Z.; Quan, Y.; Peng, C.; Wang, Z.; Sham, T.-K.; Yang, C.; Ji, Y.; Qian, L.; Xu, X.; Zheng, G. Boosting CO₂ Electroreduction to CH₄ via Tuning Neighboring Single-Copper Sites. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (4), 1044–1053.
- (17) Ozden, A.; Li, F.; Pelayo García De Arquer, F.; Rosas-Hernández, A.; Thevenon, A.; Wang, Y.; Hung, S.-F.; Wang, X.; Chen, B.; Li, J.; et al. High-Rate and Efficient Ethylene Electrosynthesis Using a Catalyst/Promoter/Transport Layer. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (9), 2811–2818.
- (18) Gonglach, S.; Paul, S.; Haas, M.; Pillwein, F.; Sreejith, S. S.; Barman, S.; De, R.; Müllegger, S.; Gerschel, P.; Apfel, U.-P.; et al. Molecular Cobalt Corrole Complex for the Heterogeneous Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 3864.
- (19) Wang, Y.; Liu, X.; Han, X.; Godin, R.; Chen, J.; Zhou, W.; Jiang, C.; Thompson, J. F.; Bayazit Mustafa, K.; Shevlin, S. A.; Durrant, J. R.; Guo, Z.; Tang, J. Unique Hole-Accepting Carbon-Dots Promoting Selective Carbon Dioxide Reduction Nearly 100% to Methanol by Pure Water. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 2531.
- (20) Zhang, X.; Sun, X.; Guo, S. X.; Bond, A. M.; Zhang, J. Formation of Lattice-Dislocated Bismuth Nanowires on Copper Foam for Enhanced Electrocatalytic CO₂ Reduction at Low Overpotential. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (4), 1334–1340.
- (21) Han, N.; Wang, Y.; Yang, H.; Deng, J.; Wu, J.; Li, Y.; Li, Y. Ultrathin Bismuth Nanosheets from In Situ Topotactic Transformation for Selective Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1320.
- (22) Margarit, C. G.; Asimow, N. G.; Costentin, C.; Nocera, D. G. Tertiary Amine-Assisted Electrocatalysis of Carbon Dioxide to Formate Catalyzed by Iron Tetraphenylporphyrin. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (1), 72–78.
- (23) Formic Acid Market Size, Growth | Industry Reports To 2035 <https://www.chemanalyst.com/industry-report/formic-acid-market-688> (accessed Jan 2, 2023).
- (24) Formic Acid Prices, Price, Pricing, News | ChemAnalyst <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/formic-acid-1242> (accessed Nov 14, 2022).
- (25) Sodium formate Price and Market Analysis - ECHEMI <https://www.echemi.com/productsInformation/pd20150901132-sodium-formate.html> (accessed Nov 7, 2022).
- (26) Calcium Formate Prices, Price, Pricing, News | ChemAnalyst <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/calcium-formate-1234> (accessed Nov 7, 2022).
- (27) Irabien, A.; Alvarez-Guerra, M.; Albo, J.; Dominguez-Ramos, A. Electrochemical Conversion of CO₂ to Value-Added Products. In *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*; Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Scialdone, O., Eds.; Elsevier, 2018; pp 29–59.
- (28) Du, D.; Lan, R.; Humphreys, J.; Tao, S. Progress in Inorganic Cathode Catalysts for Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide into Formate or Formic Acid. *J. Appl. Electrochem.* **2017**, *47* (6), 661–678.
- (29) Sodium Formate | Solvents | Hydrite.com <https://www.hydrite.com/Product/industrial/Sodium-Formate.htm> (accessed Nov 8, 2022).
- (30) GOE. *Calcium Formate Product Data - Technical Data Sheet*, 2015; pp 2–5.
- (31) Chiou, Y.-J.; Juchniewicz, K.; Kupiec, K. R.; Mikolajczuk-Zychora, A.; Mierzwa, B.; Lin, H.-M.; Borodzinski, A. Pd Nanoparticle Size Effect of Anodic Catalysts on Direct Formic Acid Fuel Cell Initial Performance: Development of a Mathematical Model and Comparison with Experimental Results. *ChemElectroChem* **2021**, *8* (17), 3348–3359.
- (32) Yu, X.; Pickup, P. G. Recent Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFC). *J. Power Sources* **2008**, *182* (1), 124–132.

- (33) Rice, C.; Ha, S.; Masel, R. I.; Waszczuk, P.; Wieckowski, A.; Barnard, T. Direct Formic Acid Fuel Cells. *J. Power Sources* **2002**, *111* (1), 83–89.
- (34) Yadav, M.; Xu, Q. Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage Materials. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (12), 9698–9725.
- (35) Mellmann, D.; Sponholz, P.; Junge, H.; Beller, M. Formic Acid as a Hydrogen Storage Material—Development of Homogeneous Catalysts for Selective Hydrogen Release. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (14), 3954–3988.
- (36) Chatterjee, S.; Dutta, I.; Lum, Y.; Lai, Z.; Huang, K. W. Enabling Storage and Utilization of Low-Carbon Electricity: Power to Formic Acid. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (3), 1194–1246.
- (37) Tedsree, K.; Li, T.; Jones, S.; Chan, C. W. A.; Yu, K. M. K.; Bagot, P. A. J.; Marquis, E. A.; Smith, G. D. W.; Tsang, S. C. E. Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition at Room Temperature Using a Ag-Pd Core-Shell Nanocatalyst. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (5), 302–307.
- (38) Carrales-Alvarado, D. H.; López-Olmos, C.; Dongil, A. B.; Kubacka, A.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. Effect of N-Doping and Carbon Nanostructures on NiCu Particles for Hydrogen Production from Formic Acid. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *298*, 120604.
- (39) Rumayor, M.; Dominguez-Ramos, A.; Irabien, A. Environmental and Economic Assessment of the Formic Acid Electrochemical Manufacture Using Carbon Dioxide: Influence of the Electrode Lifetime. *Sustain. Prod. Consum.* **2019**, *18*, 72–82.
- (40) Hietala, J.; Vuori, A.; Johnsson, P.; Pollari, I.; Reutemann, W.; Kieczka, H. *Formic Acid*; Elvers, B., Ed.; Wiley-VCH, 2016.
- (41) Bulushev, D. A.; Ross, J. R. H. Towards Sustainable Production of Formic Acid. *ChemSusChem* **2018**, *11* (5), 821–836.
- (42) Dutta, I.; Chatterjee, S.; Cheng, H.; Parsapur, R. K.; Liu, Z.; Li, Z.; Ye, E.; Kawanami, H.; Low, J. S. C.; Lai, Z.; Loh, X. J.; Huang, K. W. Formic Acid to Power towards Low-Carbon Economy. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2103799.
- (43) Werle, P.; Morawietz, M.; Lundmark, S.; Sørensen, K.; Karvinen, E.; Lehtonen, J. *Alcohols, Polyhydric*; Elvers, B., Ed.; Wiley-VCH, 2008.
- (44) De Luna, P.; Hahn, C.; Higgins, D.; Jaffer, S. A.; Jaramillo, T. F.; Sargent, E. H. What Would It Take for Renewably Powered Electrosynthesis to Displace Petrochemical Processes? *Science* **2019**, *364*, eaav3506.
- (45) Rumayor, M.; Dominguez-Ramos, A.; Perez, P.; Irabien, A. A Techno-Economic Evaluation Approach to the Electrochemical Reduction of CO₂ for Formic Acid Manufacture. *J. CO₂ Util.* **2019**, *34*, 490–499.
- (46) Rumayor, M.; Dominguez-Ramos, A.; Irabien, A. Formic Acid Manufacture: Carbon Dioxide Utilization Alternatives. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (6), 914.
- (47) 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.; Sinton, D. Single Pass CO₂ Conversion Exceeding 85% in the Electrosynthesis of Multicarbon Products via Local CO₂ Regeneration. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (4), 2952–2959.
- (48) Larrazábal, G. O.; Ma, M.; Seger, B. A Comprehensive Approach to Investigate CO₂ Reduction Electrocatalysts at High Current Densities. *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2* (4), 220–229.
- (49) Jitaru, M.; Lowy, D. A.; Toma, M.; Toma, B. C.; Oniciu, L. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Flat Metallic Cathodes. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27* (8), 875–889.
- (50) Sánchez-Sánchez, C. M.; Montiel, V.; Tryk, D. A.; Aldaz, A.; Fujishima, A. Electrochemical Approaches to Alleviation of the Problem of Carbon Dioxide Accumulation. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (12), 1917–1927.
- (51) Chaplin, R. P. S.; Wragg, A. A. Effects of Process Conditions and Electrode Material on Reaction Pathways for Carbon Dioxide Electroreduction with Particular Reference to Formate Formation. *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33* (12), 1107–1123.
- (52) Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A. A Review of the Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂ to Hydrocarbons at Copper. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *594* (1), 1–19.
- (53) Masel, R.; Liu, Z.; Zhao, D.; Chen, Q.; Lutz, D.; Nereng, L. CO₂ Conversion to Chemicals with Emphasis on Using Renewable Energy/Resources to Drive the Conversion. In *Commercializing Biobased Products: Opportunities, Challenges, Benefits, and Risks*; Snyder, S. W., Ed.; RSC, 2016; pp 215–257.
- (54) Qiao, J.; Liu, Y.; Zhang, J. *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Fundamentals and Technologies*; Zhang, J., Ed.; CRC Press, 2016.
- (55) Albo, J.; Alvarez-guerra, M.; Irabien, A. Electro-, Photo-, and Photoelectro-Chemical Reduction of CO₂. In *Heterogeneous Catalysts: Advanced Design, Characterization and Applications*, II; Teoh, W. Y., Urakawa, A., Ng, Y. H., Sit, P., Eds.; Wiley-VCH, 2021; pp 649–669.
- (56) Birdja, Y. Y.; Pérez-Gallent, E.; Figueiredo, M. C.; Göttle, A. J.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M. Advances and Challenges in Understanding the Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels. *Nat. Energy* **2019**, *4* (9), 732–745.
- (57) Zhang, X.; Guo, S. X.; Gandionco, K. A.; Bond, A. M.; Zhang, J. Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction: From Fundamental Principles to Catalyst Design. *Mater. Today Adv.* **2020**, *7*, 100074.
- (58) Kibria, M. G.; Edwards, J. P.; Gabardo, C. M.; Dinh, C. T.; Seifitokaldani, A.; Sinton, D.; Sargent, E. H. Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (31), 1807166.
- (59) Zhang, Q.; Xu, W.; Xu, J.; Liu, Y.; Zhang, J. High Performing and Cost-Effective Metal/Metal Oxide/Metal Alloy Catalysts/Electrodes for Low Temperature CO₂ Electroreduction. *Catal. Today* **2018**, *318*, 15–22.
- (60) Hoang, V. C.; Gomes, V. G.; Kornienko, N. Metal-Based Nanomaterials for Efficient CO₂ Electroreduction: Recent Advances in Mechanism, Material Design and Selectivity. *Nano Energy* **2020**, *78*, 105311.
- (61) Zhang, L.; Merino-Garcia, I.; Albo, J.; Sánchez-Sánchez, C. M. Electrochemical CO₂ Reduction Reaction on Cost-Effective Oxide-Derived Copper and Transition Metal-Nitrogen-Carbon Catalysts. *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, *23*, 65–73.
- (62) Zhao, J.; Xue, S.; Barber, J.; Zhou, Y.; Meng, J.; Ke, X. An Overview of Cu-Based Heterogeneous Electrocatalysts for CO₂ Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (9), 4700–4734.
- (63) Da Silva Freitas, W.; D'Epifanio, A.; Mecheri, B. Electrocatalytic CO₂ Reduction on Nanostructured Metal-Based Materials: Challenges and Constraints for a Sustainable Pathway to Decarbonization. *J. CO₂ Util.* **2021**, *50*, 101579.
- (64) Zhang, S.; Fan, Q.; Xia, R.; Meyer, T. J. CO₂ Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (1), 255–264.
- (65) Franco, F.; Fernández, S.; Lloret-Fillol, J. Advances in the Electrochemical Catalytic Reduction of CO₂ with Metal Complexes. *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *15*, 109–117.
- (66) Zhang, L.; Zhao, Z. J.; Gong, J. Nanostructured Materials for Heterogeneous Electrocatalytic CO₂ Reduction and Their Related Reaction Mechanisms. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (38), 11326–11353.
- (67) Wu, J.; Sharifi, T.; Gao, Y.; Zhang, T.; Ajayan, P. M. Emerging Carbon-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide into Value-Added Chemicals. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (13), 1804257.
- (68) Liu, S.; Yang, H.; Su, X.; Ding, J.; Mao, Q.; Huang, Y.; Zhang, T.; Liu, B. Rational Design of Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction: A Review. *J. Energy Chem.* **2019**, *36*, 95–105.
- (69) Jia, C.; Dastaikan, K.; Ren, W.; Yang, W.; Zhao, C. Carbon-Based Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3* (11), 2890–2906.

- (70) Pérez-Sequera, A. C.; Díaz-Pérez, M. A.; Serrano-Ruiz, J. C. Recent Advances in the Electroreduction of CO₂ over Heteroatom-Doped Carbon Materials. *Catalysts* **2020**, *10* (10), 1179–1199.
- (71) Wu, Z. Z.; Gao, F. Y.; Gao, M. R. Regulating the Oxidation State of Nanomaterials for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (3), 1121–1139.
- (72) Wang, Y.; Liu, Y.; Liu, W.; Wu, J.; Li, Q.; Feng, Q.; Chen, Z.; Xiong, X.; Wang, D.; Lei, Y. Regulating the Coordination Structure of Metal Single Atoms for Efficient Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (12), 4609–4624.
- (73) Nguyen, T. N.; Dinh, C. T. Gas Diffusion Electrode Design for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (21), 7488–7504.
- (74) Higgins, D.; Hahn, C.; Xiang, C.; Jaramillo, T. F.; Weber, A. Z. Gas-Diffusion Electrodes for Carbon Dioxide Reduction: A New Paradigm. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (1), 317–324.
- (75) Burdyny, T.; Smith, W. A. CO₂ Reduction on Gas-Diffusion Electrodes and Why Catalytic Performance Must Be Assessed at Commercially-Relevant Conditions. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (5), 1442–1453.
- (76) Rabiee, H.; Ge, L.; Zhang, X.; Hu, S.; Li, M.; Yuan, Z. Gas Diffusion Electrodes (GDEs) for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, and Dinitrogen to Value-Added Products: A Review. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (4), 1959–2008.
- (77) Chen, C.; Khosrowabadi Kotyk, J. F.; Sheehan, S. W. Progress toward Commercial Application of Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Chem* **2018**, *4* (11), 2571–2586.
- (78) Weekes, D. M.; Salvatore, D. A.; Reyes, A.; Huang, A.; Berlinguet, C. P. Electrolytic CO₂ Reduction in a Flow Cell. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (4), 910–918.
- (79) Garg, S.; Li, M.; Weber, A. Z.; Ge, L.; Li, L.; Rudolph, V.; Wang, G.; Rufford, T. E. Advances and Challenges in Electrochemical CO₂ Reduction Processes: An Engineering and Design Perspective Looking beyond New Catalyst Materials. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (4), 1511–1544.
- (80) Lin, R.; Guo, J.; Li, X.; Patel, P.; Seifitokaldani, A. Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion. *Catalysts* **2020**, *10* (5), 473.
- (81) Liang, S.; Altaf, N.; Huang, L.; Gao, Y.; Wang, Q. Electrolytic Cell Design for Electrochemical CO₂ Reduction. *J. CO₂ Util.* **2020**, *35*, 90–105.
- (82) Yang, Y.; Li, F. Reactor Design for Electrochemical CO₂ Conversion toward Large-Scale Applications. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *27*, 100419.
- (83) Ma, D.; Jin, T.; Xie, K.; Huang, H. An Overview of Flow Cell Architecture Design and Optimization for Electrochemical CO₂ Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (37), 20897–20918.
- (84) Wakerley, D.; Lamaison, S.; Wicks, J.; Clemens, A.; Feaster, J.; Corral, D.; Jaffer, S. A.; Sarkar, A.; Fontecave, M.; Duoss, E. B.; et al. Gas Diffusion Electrodes, Reactor Designs and Key Metrics of Low-Temperature CO₂ Electrolysers. *Nat. Energy* **2022**, *7* (2), 130–143.
- (85) Merino-Garcia, I.; Alvarez-Guerra, E.; Albo, J.; Irabien, A. Electrochemical Membrane Reactors for the Utilisation of Carbon Dioxide. *Chem. Eng. J.* **2016**, *305*, 104–120.
- (86) Ju, H. K.; Kaur, G.; Kulkarni, A. P.; Giddey, S. Challenges and Trends in Developing Technology for Electrochemically Reducing CO₂ in Solid Polymer Electrolyte Membrane Reactors. *J. CO₂ Util.* **2019**, *32*, 178–186.
- (87) Tan, X.; Yu, C.; Ren, Y.; Cui, S.; Li, W.; Qiu, J. Recent Advances in Innovative Strategies for the CO₂ Electroreduction Reaction. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (2), 765–780.
- (88) Bhargava, S. S.; Cofell, E. R.; Chumble, P.; Azmoodeh, D.; Someshwar, S.; Kenis, P. J. A. Exploring Multivalent Cations-Based Electrolytes for CO₂ Electroreduction. *Electrochim. Acta* **2021**, *394*, 139055.
- (89) Huang, J. E.; Li, F.; Ozden, A.; Rasouli, A. S.; Garcia de Arquer, F. P. G.; Liu, S.; Zhang, S.; Luo, M.; Wang, X.; Lum, Y.; et al. CO₂ Electrolysis to Multicarbon Products in Strong Acid. *Science* **2021**, *372* (6546), 1074–1078.
- (90) Pan, F.; Yang, Y. Designing CO₂ Reduction Electrode Materials by Morphology and Interface Engineering. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (8), 2275–2309.
- (91) Shi, Y.; Ji, Y.; Long, J.; Liang, Y.; Liu, Y.; Yu, Y.; Xiao, J.; Zhang, B. Unveiling Hydrocerussite as an Electrochemically Stable Active Phase for Efficient Carbon Dioxide Electroreduction to Formate. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3415.
- (92) Zhang, X.; Jiao, M.; Chen, Z.; Ma, X.; Wang, Z.; Wang, N.; Zhang, X.; Liu, L. An Integrated Gradually Thinning and Dual-Ion Co-Substitution Strategy Modulated In-O-Ultrathin-SnS₂ Nanosheets to Achieve Efficient Electrochemical Reduction of CO₂. *Chem. Eng. J.* **2022**, *429*, 132145.
- (93) Zheng, X.; De Luna, P.; García de Arquer, F. P.; Zhang, B.; Becknell, N.; Ross, M. B.; Li, Y.; Banis, M. N.; Li, Y.; Liu, M.; et al. Sulfur-Modulated Tin Sites Enable Highly Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate. *Joule* **2017**, *1* (4), 794–805.
- (94) Klinkova, A.; De Luna, P.; Dinh, C.-T.; Vozny, O.; Larin, E. M.; Kumacheva, E.; Sargent, E. H. Rational Design of Efficient Palladium Catalysts for Electroreduction of Carbon Dioxide to Formate. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8115–8120.
- (95) Kopljær, D.; Inan, A.; Vindayer, P.; Wagner, N.; Klemm, E. Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate at High Current Density Using Gas Diffusion Electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **2014**, *44* (10), 1107–1116.
- (96) Löwe, A.; Rieg, C.; Hierlemann, T.; Salas, N.; Kopljær, D.; Wagner, N.; Klemm, E. Influence of Temperature on the Performance of Gas Diffusion Electrodes in the CO₂ Reduction Reaction. *ChemElectroChem* **2019**, *6* (17), 4497–4506.
- (97) Löwe, A.; Schmidt, M.; Bienen, F.; Kopljær, D.; Wagner, N.; Klemm, E. Optimizing Reaction Conditions and Gas Diffusion Electrodes Applied in the CO₂ Reduction Reaction to Formate to Reach Current Densities up to 1.8 A cm⁻². *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (11), 4213–4223.
- (98) Lin, R.; Guo, J.; Li, X.; Patel, P.; Seifitokaldani, A. Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion. *Catalyst* **2020**, *10* (5), 473.
- (99) Nicholls, T. P.; Schotten, C.; Willans, C. E. Electrochemistry in Continuous Systems. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *26*, 100355.
- (100) Ding, P.; Zhao, H.; Li, T.; Luo, Y.; Fan, G.; Chen, G.; Gao, S.; Shi, X.; Lu, S.; Sun, X. Metal-Based Electrocatalytic Conversion of CO₂ to Formic Acid/Formate. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (42), 21947–21960.
- (101) Han, N.; Ding, P.; He, L.; Li, Y.; Li, Y. Promises of Main Group Metal-Based Nanostructured Materials for Electrochemical CO₂ Reduction to Formate. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (11), 1902338.
- (102) Al-Tamreh, S. A.; Ibrahim, M. H.; El-Naas, M. H.; Vaes, J.; Pant, D.; Benamor, A.; Amhamed, A. Electroreduction of Carbon Dioxide into Formate: A Comprehensive Review. *ChemElectroChem* **2021**, *8* (17), 3207–3220.
- (103) Duarah, P.; Haldar, D.; Yadav, V.; Purkait, M. K. Progress in the Electrochemical Reduction of CO₂ to Formic Acid: A Review on Current Trends and Future Prospects. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (6), 106394.
- (104) Proietto, F.; Patel, U.; Galia, A.; Scialdone, O. Electrochemical Conversion of CO₂ to Formic Acid Using a Sn Based Electrode: A Critical Review on the State-of-the-Art Technologies and Their Potential. *Electrochim. Acta* **2021**, *389*, 138753.
- (105) Tay, Y. F.; Tan, Z. H.; Lum, Y. Engineering Sn-Based Catalytic Materials for Efficient Electrochemical CO₂ Reduction to Formate. *ChemNanoMat* **2021**, *7* (4), 380–391.
- (106) Proietto, F.; Schiavo, B.; Galia, A.; Scialdone, O. Electrochemical Conversion of CO₂ to HCOOH at Tin Cathode in a Pressurized Undivided Filter-Press Cell. *Electrochim. Acta* **2018**, *277*, 30–40.

- (107) Ramdin, M.; Morrison, A. R. T.; de Groen, M.; van Haperen, R.; de Kler, R.; van den Broeke, L. J. P.; Trusler, J. P. M.; de Jong, W.; Vlugt, T. J. H. High Pressure Electrochemical Reduction of CO₂ to Formic Acid/Formate: A Comparison between Bipolar Membranes and Cation Exchange Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (5), 1834–1847.
- (108) Lee, W.; Kim, Y. E.; Youn, M. H.; Jeong, S. K.; Park, K. T. Catholyte-Free Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *130* (23), 6999–7003.
- (109) Yang, H.; Kaczur, J. J.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. Electrochemical Conversion of CO₂ to Formic Acid Utilizing SustainionTM Membranes. *J. CO₂ Util.* **2017**, *20*, 208–217.
- (110) Del Castillo, A.; Alvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; Sáez, A.; Montiel, V.; Irabien, A. Sn Nanoparticles on Gas Diffusion Electrodes: Synthesis, Characterization and Use for Continuous CO₂ Electroreduction to Formate. *J. CO₂ Util.* **2017**, *18*, 222–228.
- (111) Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; García-Cruz, L.; Montiel, V.; Irabien, A. Catalyst Coated Membrane Electrodes for the Gas Phase CO₂ Electroreduction to Formate. *Catal. Today* **2020**, *346*, 58–64.
- (112) Li, H.; Oloman, C. The Electro-Reduction of Carbon Dioxide in a Continuous Reactor. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35* (10), 955–965.
- (113) Wu, J.; Risalvato, F. G.; Ma, S.; Zhou, X. D. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide III. the Role of Oxide Layer Thickness on the Performance of Sn Electrode in a Full Electrochemical Cell. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (6), 1647–1651.
- (114) Li, H.; Oloman, C. Development of a Continuous Reactor for the Electro-Reduction of Carbon Dioxide to Formate - Part 2: Scale-Up. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37* (10), 1107–1117.
- (115) Lei, T.; Zhang, X.; Jung, J.; Cai, Y.; Hou, X.; Zhang, Q.; Qiao, J. Continuous Electroreduction of Carbon Dioxide to Formate on Tin Nanoelectrode Using Alkaline Membrane Cell Configuration in Aqueous Medium. *Catal. Today* **2018**, *318*, 32–38.
- (116) Sen, S.; Brown, S. M.; McLain, L.; Brushett, F. R. Electroreduction of Carbon Dioxide to Formate at High Current Densities Using Tin and Tin Oxide Gas Diffusion Electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **2019**, *49*, 917–928.
- (117) Chen, Y.; Vise, A.; Klein, W. E.; Cetinbas, F. C.; Myers, D. J.; Smith, W. A.; Deutsch, T. G.; Neyerlin, K. C. A Robust, Scalable Platform for the Electrochemical Conversion of CO₂ to Formate: Identifying Pathways to Higher Energy Efficiencies. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (6), 1825–1833.
- (118) De Mot, B.; Ramdin, M.; Hereijgers, J.; Vlugt, T. J. H.; Breugelmans, T. Direct Water Injection in Catholyte-Free Zero-Gap Carbon Dioxide Electrolyzers. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (18), 3839–3843.
- (119) Wang, Q.; Wang, X.; Wu, C.; Cheng, Y.; Sun, Q.; Dong, H.; Yu, H. Electrodeposition of Tin on Nafion-Bonded Carbon Black as an Active Catalyst Layer for Efficient Electroreduction of CO₂ to Formic Acid. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 13711.
- (120) Qian, Y.; Liu, Y.; Tang, H.; Lin, B. L. Highly Efficient Electroreduction of CO₂ to Formate by Nanorod@2D Nanosheets SnO. *J. CO₂ Util.* **2020**, *42*, 101287.
- (121) Thijss, B.; Rongé, J.; Martens, J. A. Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Formic Acid in Gas Phase Reactor with By-Product Recirculation. *Sustain. Energy Fuels* **2021**, *5* (6), 1867–1873.
- (122) De Mot, B.; Hereijgers, J.; Duarte, M.; Breugelmans, T. Influence of Flow and Pressure Distribution inside a Gas Diffusion Electrode on the Performance of a Flow-by CO₂ Electrolyzer. *Chem. Eng. J.* **2019**, *378*, 122224.
- (123) Duarte, M.; Daems, N.; Hereijgers, J.; Arenas-Esteban, D.; Bals, S.; Breugelmans, T. Enhanced CO₂ Electroration with Metal-Nitrogen-Doped Carbons in a Continuous Flow Reactor. *J. CO₂ Util.* **2021**, *50*, 101583.
- (124) Irtem, E.; Andreu, T.; Parra, A.; Hernández-Alonso, M. D.; García-Rodríguez, S.; Riesco-García, J. M.; Penelas-Pérez, G.; Morante, J. R. Low-Energy Formate Production from CO₂ Electro-
- reduction Using Electrodeposited Tin on GDE. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (35), 13582–13588.
- (125) Wang, Q.; Wang, X.; Wu, C.; Cheng, Y.; Sun, Q.; Yu, H. Enhanced Electroreduction of CO₂ and Simultaneous Degradation of Organic Pollutants Using a Sn-Based Carbon Nanotubes/Carbon Black Hybrid Gas Diffusion Cathode. *J. CO₂ Util.* **2018**, *26*, 425–433.
- (126) Liang, C.; Kim, B.; Yang, S.; Yang, L.; Francisco Woellner, C.; Li, Z.; Vajtai, R.; Yang, W.; Wu, J.; Kenis, P. J. A.; Ajayan, P. M. High Efficiency Electrochemical Reduction of CO₂ beyond the Two-Electron Transfer Pathway on Grain Boundary Rich Ultra-Small SnO₂ Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (22), 10313–10319.
- (127) Kong, Y.; Wang, L.; Jiang, H.; Li, F.; Zhao, T.; Zhuo, M.; Chen, Q.; Mao, M.; Xu, Y. Design of Counter Oxidation vs. CO₂ Electroreduction for Efficient Formate Production on a Tin Cathode. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *847*, 113264.
- (128) Lim, J.; Kang, P. W.; Jeon, S. S.; Lee, H. Electrochemically Deposited Sn Catalysts with Dense Tips on a Gas Diffusion Electrode for Electrochemical CO₂ Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (18), 9032–9038.
- (129) Pavesi, D.; van de Poll, R. C. J.; Krasovic, J. L.; Figueiredo, M.; Gruter, G.-J. M.; Koper, M. T. M.; Schouten, K. J. P. Cathodic Disintegration as an Easily Scalable Method for the Production of Sn- and Pb-Based Catalysts for CO₂ Reduction. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (41), 15603–15610.
- (130) Merino-Garcia, I.; Tinat, L.; Albo, J.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Durupthy, O.; Vivier, V.; Sánchez-Sánchez, C. M. Continuous Electroconversion of CO₂ into Formate Using 2 nm Tin Oxide Nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *297*, 120447.
- (131) Del Castillo, A.; Alvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; Sáez, A.; Montiel, V.; Irabien, A. Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate Using Particulate Sn Electrodes: Effect of Metal Loading and Particle Size. *Appl. Energy* **2015**, *157*, 165–173.
- (132) Alvarez-Guerra, M.; Del Castillo, A.; Irabien, A. Continuous Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide into Formate Using a Tin Cathode: Comparison with Lead Cathode. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92* (4), 692–701.
- (133) Wang, X.; Li, F.; Yin, W.-J.; Si, Y.; Miao, M.; Wang, X.; Fu, Y. Atomically Dispersed Sn Modified with Trace Sulfur Species Derived from Organosulfide Complex for Electroreduction of CO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *304*, 120936.
- (134) Li, J.; Jiao, J.; Zhang, H.; Zhu, P.; Ma, H.; Chen, C.; Xiao, H.; Lu, Q. Two-Dimensional SnO₂ Nanosheets for Efficient Carbon Dioxide Electroreduction to Formate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (12), 4975–4982.
- (135) Liu, L. X.; Zhou, Y.; Chang, Y. C.; Zhang, J. R.; Jiang, L. P.; Zhu, W.; Lin, Y. Tuning Sn₃O₄ for CO₂ Reduction to Formate with Ultra-High Current Density. *Nano Energy* **2020**, *77*, 105296.
- (136) Xia, C.; Zhu, P.; Jiang, Q.; Pan, Y.; Liang, W.; Stavitski, E.; Alshareef, H. N.; Wang, H. Continuous Production of Pure Liquid Fuel Solutions via Electrocatalytic CO₂ Reduction Using Solid-Electrolyte Devices. *Nat. Energy* **2019**, *4* (9), 776–785.
- (137) Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; García-Cruz, L.; Montiel, V.; Irabien, A. 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.* **2019**, *34*, 12–19.
- (138) Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; García-Cruz, L.; Montiel, V.; Irabien, A. Gas-Liquid-Solid Reaction System for CO₂ Electroreduction to Formate without Using Supporting Electrolyte. *AIChE J.* **2020**, *66* (9), No. e16299.
- (139) Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Avila-Bolívar, B.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Irabien, A. Improving Trade-Offs in the Figures of Merit of Gas-Phase Single-Pass Continuous CO₂ Electrocatalytic Reduction to Formate. *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 126965.
- (140) Fan, M.; Prabhudev, S.; Garbarino, S.; Qiao, J.; Botton, G. A.; Harrington, D. A.; Tavares, A. C.; Guay, D. Uncovering the Nature of Electroactive Sites in Nano Architected Dendritic Bi for Highly

- Efficient CO₂ Electroreduction to Formate. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *274*, 119031.
- (141) Wang, Q.; Zhu, C.; Wu, C.; Yu, H. Direct Synthesis of Bismuth Nanosheets on a Gas Diffusion Layer as a High-Performance Cathode for a Coupled Electrochemical System Capable of Electro-reduction of CO₂ to Formate with Simultaneous Degradation of Organic Pollutants. *Electrochim. Acta* **2019**, *319*, 138–147.
- (142) Fan, L.; Xia, C.; Zhu, P.; Lu, Y.; Wang, H. Electrochemical CO₂ Reduction to High-Concentration Pure Formic Acid Solutions in an All-Solid-State Reactor. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3633.
- (143) Wu, D.; Hao, J.; Song, Z.; Fu, X. Z.; Luo, J. L. All Roads Lead to Rome: An Energy-Saving Integrated Electrocatalytic CO₂ Reduction System for Concurrent Value-Added Formate Production. *Chem. Eng. J.* **2021**, *412*, 127893.
- (144) Fan, T.; Ma, W.; Xie, M.; Liu, H.; Zhang, J.; Yang, S.; Huang, P.; Dong, Y.; Chen, Z.; Yi, X. Achieving High Current Density for Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate on Bismuth-Based Catalysts. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2* (3), 100353.
- (145) Xing, Z.; Hu, X.; Feng, X. Tuning the Microenvironment in Gas-Diffusion Electrodes Enables High-Rate CO₂ Electrolysis to Formate. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 1694–1702.
- (146) Yang, H.; Kaczur, J. J.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. Performance and Long-Term Stability of CO₂ Conversion to Formic Acid Using a Three-Compartment Electrolyzer Design. *J. CO₂ Util.* **2020**, *42*, 101349.
- (147) Pelayo García de Arquer, F.; Bushuyev, O. S.; De Luna, P.; Dinh, C.-T.; Seifitokaldani, A.; Saidaminov, M. I.; Tan, C.-S.; Na Quan, L.; Proppe, A.; Golam Kibria, M.; et al. 2D Metal Oxyhalide-Derived Catalysts for Efficient CO₂ Electrocatalysis. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (38), 1802858.
- (148) Yang, Q.; Wu, Q.; Liu, Y.; Luo, S.; Wu, X.; Zhao, X.; Zou, H.; Long, B.; Chen, W.; Liao, Y.; Li, L.; Shen, P. K.; Duan, L.; Quan, Z. Novel Bi-Doped Amorphous SnO_x Nanoshells for Efficient Electrochemical CO₂ Reduction into Formate at Low Overpotentials. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (36), 2002822.
- (149) Gong, Q.; Ding, P.; Xu, M.; Zhu, X.; Wang, M.; Deng, J.; Ma, Q.; Han, N.; Zhu, Y.; Lu, J.; Feng, Z.; Li, Y.; Zhou, W.; Li, Y. Structural Defects on Converted Bismuth Oxide Nanotubes Enable Highly Active Electrocatalysis of Carbon Dioxide Reduction. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 2807.
- (150) Zeng, J.; Jagdale, P.; Lourenco, M. A. O.; Farkhondehfal, M. A.; Sassone, D.; Bartoli, M.; Pirri, C. F. Biochar-Supported BiOx for Effective Electrosynthesis of Formic Acid from Carbon Dioxide Reduction. *Crystals* **2021**, *11* (4), 363.
- (151) Yang, J.; Wang, X.; Qu, Y.; Wang, X.; Huo, H.; Fan, Q.; Wang, J.; Yang, L.-M.; Wu, Y. Bi-Based Metal-Organic Framework Derived Leafy Bismuth Nanosheets for Carbon Dioxide Electroreduction. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (36), 2001709.
- (152) Ding, P.; Zhang, J.; Han, N.; Zhou, Y.; Jia, L.; Li, Y. Simultaneous Power Generation and CO₂ Valorization by Aqueous Al-CO₂ Batteries Using Nanostructured Bi₂S₃ as the Cathode Electrocatalyst. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (25), 12385–12390.
- (153) Peng, C.-J.; Zeng, G.; Ma, D.-D.; Cao, C.; Zhou, S.; Wu, X.-T.; Zhu, Q.-L. Hydrangea-like Superstructured Micro/Nanoreactor of Topotactically Converted Ultrathin Bismuth Nanosheets for Highly Active CO₂ Electroreduction to Formate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (17), 20589–20597.
- (154) Jiang, H.; Wang, L.; Li, Y.; Gao, B.; Guo, Y.; Yan, C.; Zhuo, M.; Wang, H.; Zhao, S. High-Selectivity Electrochemical CO₂ Reduction to Formate at Low Overpotential over Bi Catalyst with Hexagonal Sheet Structure. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *541*, 148577.
- (155) He, S.; Ni, F.; Ji, Y.; Wang, L.; Wen, Y.; Bai, H.; Liu, G.; Zhang, Y.; Li, Y.; Zhang, B.; Peng, H. The P-Orbital Delocalization of Main-Group Metals to Boost CO₂ Electroreduction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (49), 16114–16119.
- (156) Ma, W.; Bu, J.; Liu, Z.; Yan, C.; Yao, Y.; Chang, N.; Zhang, H.; Wang, T.; Zhang, J. Monoclinic Scheelite Bismuth Vanadate Derived Bismuthene Nanosheets with Rapid Kinetics for Electrochemically Reducing Carbon Dioxide to Formate. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (4), 2006704.
- (157) Deng, P.; Yang, F.; Wang, Z.; Chen, S.; Zhou, Y.; Zaman, S.; Xia, B. Y. Metal-Organic Framework-Derived Carbon Nanorods Encapsulating Bismuth Oxides for Rapid and Selective CO₂ Electroreduction to Formate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10807–10813.
- (158) Cao, C.; Ma, D.-D.; Gu, J.-F.; Xie, X.; Zeng, G.; Li, X.; Han, S.-G.; Zhu, Q.-L.; Wu, X.-T.; Xu, Q. Metal-Organic Layers Leading to Atomically Thin Bismuthene for Efficient Carbon Dioxide Electro-reduction to Liquid Fuel. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59* (35), 15014–15020.
- (159) Yi, L.; Chen, J.; Shao, P.; Huang, J.; Peng, X.; Li, J.; Wang, G.; Zhang, C.; Wen, Z. Molten-Salt-Assisted Synthesis of Bismuth Nanosheets for Long-Term Continuous Electrocatalytic Conversion of CO₂ to Formate. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59* (45), 20112–20119.
- (160) Wang, Y.; Xu, L.; Zhan, L.; Yang, P.; Tang, S.; Liu, M.; Zhao, X.; Xiong, Y.; Chen, Z.; Lei, Y. Electron Accumulation Enables Bi Efficient CO₂ Reduction for Formate Production to Boost Clean Zn-CO₂ Batteries. *Nano Energy* **2022**, *92*, 106780.
- (161) Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous Electroreduction of CO₂ towards Formate in Gas-Phase Operation at High Current Densities with an Anion Exchange Membrane. *J. CO₂ Util.* **2022**, *56*, 101822.
- (162) Zou, J.; Lee, C.-Y.; Wallace, G. G. A Non-Noble Metal Catalyst-Based Electrolyzer for Efficient CO₂-to-Formate Conversion. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (48), 16394–16402.
- (163) Liu, S.-Q.; Shahini, E.; Gao, M.-R.; Gong, L.; Sui, P.-F.; Tang, T.; Zeng, H.; Luo, J.-L. Bi₂O₃ Nanosheets Grown on Carbon Nanofiber with Inherent Hydrophobicity for High-Performance CO₂ Electroreduction in a Wide Potential Window. *ACS Nano* **2021**, *15* (11), 17757–17768.
- (164) Sui, P.-F.; Xu, C.; Zhu, N.; Liu, S.; Liu, Q.; Luo, J.-L. Interface-Induced Electrocatalytic Enhancement of CO₂-to-Formate Conversion on Heterostructured Bismuth-Based Catalysts. *Small* **2022**, *18* (1), 2105682.
- (165) Zhang, M.; Wei, W.; Zhou, S.; Ma, D.-D.; Cao, A.; Wu, X.-T.; Zhu, Q.-L. Engineering Conductive Network of Atomically Thin Bismuthene with Rich Defects Enables CO₂ Reduction to Formate with Industry-Compatible Current Densities and Stability. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (9), 4998–5008.
- (166) Lu, X.; Leung, D. Y. C.; Wang, H.; Xuan, J. A High Performance Dual Electrolyte Microfluidic Reactor for the Utilization of CO₂. *Appl. Energy* **2017**, *194*, 549–559.
- (167) Alvarez-Guerra, M.; Quintanilla, S.; Irabien, A. Conversion of Carbon Dioxide into Formate Using a Continuous Electrochemical Reduction Process in a Lead Cathode. *Chem. Eng. J.* **2012**, *207*–208, 278–284.
- (168) Innocent, B.; Liaigre, D.; Pasquier, D.; Ropital, F.; Léger, J. M.; Kokoh, K. B. Electro-Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Lead Electrode in Aqueous Medium. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39* (2), 227–232.
- (169) Narayanan, S. R.; Haines, B.; Soler, J.; Valdez, T. I. Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide to Formate in Alkaline Polymer Electrolyte Membrane Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (2), A167.
- (170) Park, M.; Shin, W. Long-Term Stable and Selective Conversion of Carbon Dioxide to Formate Using Dental Amalgam Electrode. *J. CO₂ Util.* **2021**, *45*, 101435.
- (171) Grigioni, I.; Sagar, L. K.; Li, Y. C.; Lee, G.; Yan, Y.; Bertens, K.; Miao, R. K.; Wang, X.; Abed, J.; Won, D. H.; et al. CO₂ Electroreduction to Formate at a Partial Current Density of 930 mA cm⁻² with InP Colloidal Quantum Dot Derived Catalysts. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (1), 79–84.
- (172) Lucas, F. W. S.; Lima, F. H. B. Electrodeposited Tin-Antimony Alloys as Novel Electrocatalysts for Selective and Stable Carbon Dioxide Reduction to Formate. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (18), 3733–3742.

- (173) Natsui, K.; Iwakawa, H.; Ikemiya, N.; Nakata, K.; Einaga, Y. Stable and Highly Efficient Electrochemical Production of Formic Acid from Carbon Dioxide Using Diamond Electrodes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (10), 2639–2643.
- (174) Lu, X.; Leung, D. Y. C.; Wang, H.; Maroto-Valer, M. M.; Xuan, J. A PH-Differential Dual-Electrolyte Microfluidic Electrochemical Cells for CO₂ Utilization. *Renew. Energy* **2016**, *95*, 277–285.
- (175) García, J.; Jiménez, C.; Martínez, F.; Camarillo, R.; Rincón, J. Electrochemical Reduction of CO₂ Using Pb Catalysts Synthesized in Supercritical Medium. *J. Catal.* **2018**, *367*, 72–80.
- (176) Xing, Y.; Kong, X.; Guo, X.; Liu, Y.; Li, Q.; Zhang, Y.; Sheng, Y.; Yang, X.; Geng, Z.; Zeng, J. Bi@Sn Core-Shell Structure with Compressive Strain Boosts the Electroreduction of CO₂ into Formic Acid. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (22), 1902989.
- (177) Ghosh, S.; Ramaprabhu, S. Boron and Nitrogen Co-Doped Carbon Nanosheets Encapsulating Nano Iron as an Efficient Catalyst for Electrochemical CO₂ Reduction Utilizing a Proton Exchange Membrane CO₂ Conversion Cell. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *559*, 169–177.
- (178) Ghosh, S.; Garapati, M. S.; Ghosh, A.; Sundara, R. Nonprecious Catalyst for Three-Phase Contact in a Proton Exchange Membrane CO₂ Conversion Full Cell for Efficient Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (43), 40432–40442.
- (179) Wu, Z.; Wu, H.; Cai, W.; Wen, Z.; Jia, B.; Wang, L.; Jin, W.; Ma, T. Engineering Bismuth-Tin Interface in Bimetallic Aerogel with a 3D Porous Structure for Highly Selective Electrocatalytic CO₂ Reduction to HCOOH. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60* (22), 12554–12559.
- (180) Irkham; Nagashima, S.; Tomisaki, M.; Einaga, Y. Enhancing the Electrochemical Reduction of CO₂ by Controlling the Flow Conditions: An Intermittent Flow Reduction System with a Boron-Doped Diamond Electrode. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (15), 5298–5303.
- (181) Lou, Y.; Fu, D.; Fabre, B.; Fourcade, F.; Amrane, A.; Pasturel, M.; Bourzami, R.; Merdrignac-Conanec, O.; Labasque, T.; Geneste, F. Bismuth Coated Graphite Felt Modified by Silver Particles for Selective Electroreduction of CO₂ into Formate in a Flow Cell. *Electrochim. Acta* **2021**, *371*, 137821.
- (182) Wang, Z.; Qi, R.; Liu, D.; Zhao, X.; Huang, L.; Chen, S.; Chen, Z.; Li, M.; You, B.; Pang, Y.; Xia, B. Y. Exfoliated Ultrathin ZnIn₂S₄ Nanosheets with Abundant Zinc Vacancies for Enhanced CO₂ Electroreduction to Formate. *ChemSusChem* **2021**, *14* (3), 852–859.
- (183) Wang, J.; Zou, J.; Hu, X.; Ning, S.; Wang, X.; Kang, X.; Chen, S. Heterostructured Intermetallic CuSn Catalysts: High Performance towards the Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (48), 27514–27521.
- (184) Fan, M.; Eslamibidgoli, M. J.; Zhu, X.; Garbarino, S.; Tavares, A. C.; Eikerling, M.; Guay, D. Understanding the Improved Activity of Dendritic Sn₁Pb₃ Alloy for the CO₂ Electrochemical Reduction: A Computational-Experimental Investigation. *ACS Catal.* **2020**, *10* (18), 10726–10734.
- (185) Zhang, A.; Liang, Y.; Li, H.; Zhang, B.; Liu, Z.; Chang, Q.; Zhang, H.; Zhu, C.-F.; Geng, Z.; Zhu, W.; Zeng, J. In-Situ Surface Reconstruction of InN Nanosheets for Efficient CO₂ Electroreduction into Formate. *Nano Lett.* **2020**, *20* (11), 8229–8235.
- (186) Wang, Z.; Zhou, Y.; Xia, C.; Guo, W.; You, B.; Xia, B. Y. Efficient Electroconversion of Carbon Dioxide to Formate by a Reconstructed Amino-Functionalized Indium-Organic Framework Electrocatalyst. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60* (35), 19107–19112.
- (187) Wang, X.; Wang, W.; Zhang, J.; Wang, H.; Yang, Z.; Ning, H.; Zhu, J.; Zhang, Y.; Guan, L.; Teng, X.; Zhao, Q.; Wu, M. Carbon Sustained SnO₂-Bi₂O₃ Hollow Nanofibers as Janus Catalyst for High-Efficiency CO₂ Electroreduction. *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131867.
- (188) Li, L.; Ozden, A.; Guo, S.; Pelayo García de Arquer, F.; Wang, C.; Zhang, M.; Zhang, J.; Jiang, H.; Wang, W.; Dong, H.; Sinton, D.; Sargent, E. H.; Zhong, M. Stable, Active CO₂ Reduction to Formate via Redox-Modulated Stabilization of Active Sites. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 5223.
- (189) Lou, W.; Peng, L.; He, R.; Liu, Y.; Qiao, J. CuBi Electrocatalysts Modulated to Grow on Derived Copper Foam for Efficient CO₂-to-Formate Conversion. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *606*, 994–1003.
- (190) Wang, W.; Wang, Z.; Yang, R.; Duan, J.; Liu, Y.; Nie, A.; Li, H.; Xia, B. Y.; Zhai, T. In Situ Phase Separation into Coupled Interfaces for Promoting CO₂ Electroreduction to Formate over a Wide Potential Window. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60* (42), 22940–22947.
- (191) Zheng, T.; Liu, C.; Guo, C.; Zhang, M.; Li, X.; Jiang, Q.; Xue, W.; Li, H.; Li, A.; Pao, C.-W.; Xiao, J.; Xia, C.; Zeng, J. Copper-Catalysed Exclusive CO₂ to Pure Formic Acid Conversion via Single-Atom Alloying. *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16* (12), 1386–1393.
- (192) Liu, S.; Wang, C.; Wu, J.; Tian, B.; Sun, Y.; Lv, Y.; Mu, Z.; Sun, Y.; Li, X.; Wang, F.; Wang, Y.; Tang, L.; Wang, P.; Li, Y.; Ding, M. Efficient CO₂ Electroreduction with a Monolayer Bi₂WO₆ through a Metallic Intermediate Surface State. *ACS Catal.* **2021**, *11* (20), 12476–12484.
- (193) Chi, L.-P.; Niu, Z.-Z.; Zhang, X.-L.; Yang, P.-P.; Liao, J.; Gao, F.-Y.; Wu, Z.-Z.; Tang, K.-B.; Gao, M.-R. Stabilizing Indium Sulfide for CO₂ Electroreduction to Formate at High Rate by Zinc Incorporation. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 5835.
- (194) Jhong, H.-R. M.; Nwabara, U. O.; Shubert-Zuleta, S.; Grundish, N. S.; Tandon, B.; Reimnitz, L. C.; Staller, C. M.; Ong, G. K.; Saez Cabezas, C. A.; Goodenough, J. B.; Kenis, P. J. A.; Milliron, D. J. Efficient Aqueous Electroreduction of CO₂ to Formate at Low Overpotential on Indium Tin Oxide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (19), 7675.
- (195) Seifitokaldani, A.; Gabardo, C. M.; Burdyny, T.; Dinh, C.-T.; Edwards, J. P.; Kibria, M. G.; Bushuyev, O. S.; Kelley, S. O.; Sinton, D.; Sargent, E. H. Hydronium-Induced Switching between CO₂ Electroreduction Pathways. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3833.
- (196) Ning, B.; Xu, Q.; Liu, M.; Jiang, H.; Hu, Y.; Li, C. Bismuthene with Stable Bi[Snbd]O Bonds for Efficient CO₂ Electroreduction to Formate. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, *251*, 117409.
- (197) Liu, Z.; Lv, X.; Zhang, J.; Guan, A.; Yang, C.; Yan, S.; Chen, Y.; Liu, K.; Zheng, G. Hydroxy-Group-Enriched In₂O₃ Facilitates CO₂ Electroreduction to Formate at Large Current Densities. *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2101956.
- (198) Zhang, X.; Peng, L.; Xu, B.; Liu, P.; Jiao, X.; Kang, H.; Song, Z.; Yan, X.; Mao, Y.; Qiao, J. Bi-Cu Bimetallic Electrocatalysts Prepared Using Electrochemical Deposition Effluent for Highly Converting CO₂ to Formate. *Process Saf. Environ. Prot.* **2022**, *158*, 560–566.
- (199) Zhang, J.; Fan, T.; Huang, P.; Lian, X.; Guo, Y.; Chen, Z.; Yi, X. Electro-Reconstruction-Induced Strain Regulation and Synergism of Ag-In-S toward Highly Efficient CO₂ Electrolysis to Formate. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (25), 2113075.
- (200) Wang, Z.; Zhou, Y.; Liu, D.; Qi, R.; Xia, C.; Li, M.; You, B.; Xia, B. Y. Carbon-Confining Indium Oxides for Efficient Carbon Dioxide Reduction in a Solid-State Electrolyte Flow Cell. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61* (21), No. e202200552.
- (201) Wang, Y.; Ding, J.; Zhao, J.; Wang, J.; Han, X.; Deng, Y.; Hu, W. Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate via Carbon-Shell-Encapsulated In₂O₃ Nanoparticles/Graphene Nano-hybrids. *J. Mater. Sci. Technol.* **2022**, *121*, 220–226.
- (202) Lee, J.; Liu, H.; Chen, Y.; Li, W. Bismuth Nanosheets Derived by In Situ Morphology Transformation of Bismuth Oxides for Selective Electrochemical CO₂ Reduction to Formate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 14210–14217.
- (203) Li, Y.; Chen, J.; Chen, S.; Liao, X.; Zhao, T.; Cheng, F.; Wang, H. In Situ Confined Growth of Bismuth Nanoribbons with Active and Robust Edge Sites for Boosted CO₂ Electroreduction. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7* (4), 1454–1461.
- (204) Nguyen-Phan, T.-D.; Hu, L.; Howard, B. H.; Xu, W.; Stavitski, E.; Leshchev, D.; Rothenberger, A.; Neyerlin, K. C.; Kauffman, D. R.

- High Current Density Electroreduction of CO₂ into Formate with Tin Oxide Nanospheres. *Sci. Rep.* **2022**, *12* (1), 8420.
- (205) Zhang, B.; Chang, Y.; Wu, Y.; Fan, Z.; Zhai, P.; Wang, C.; Gao, J.; Sun, L.; Hou, J.; et al. Regulating *OCHO Intermediate as Rate-Determining Step of Defective Oxynitride Nanosheets Enabling Robust CO₂ Electroreduction. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12* (27), 2200321.
- (206) Zhang, Y.; Lan, J.; Xie, F.; Peng, M.; Liu, J.; Chan, T.-S.; Tan, Y. Aligned InS Nanorods for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (22), 25257–25266.
- (207) Yang, W.; Si, C.; Zhao, Y.; Wei, Q.; Jia, G.; Cheng, G.; Qin, J.; Zhang, Z. Activating Inert Antimony for Selective CO₂ Electroreduction to Formate via Bimetallic Interactions. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *316*, 121619.
- (208) Li, K.; Xu, J.; Zheng, T.; Yuan, Y.; Liu, S.; Shen, C.; Jiang, T.; Sun, J.; Liu, Z.; Xu, Y.; Chuai, M.; Xia, C.; Chen, W. In Situ Dynamic Construction of a Copper Tin Sulfide Catalyst for High-Performance Electrochemical CO₂ Conversion to Formate. *ACS Catal.* **2022**, *12* (16), 9922–9932.
- (209) Rabiee, H.; Ge, L.; Zhang, X.; Hu, S.; Li, M.; Smart, S.; Zhu, Z.; Yuan, Z. Shape-Tuned Electrodeposition of Bismuth-Based Nanosheets on Flow-through Hollow Fiber Gas Diffusion Electrode for High-Efficiency CO₂ Reduction to Formate. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *286*, 119945.
- (210) Zelocaltecatl Montiel, I.; Dutta, A.; Kiran, K.; Rieder, A.; Iarchuk, A.; Vesztergom, S.; Mirolo, M.; Martens, I.; Drnec, J.; Broekmann, P. CO₂ Conversion at High Current Densities: Stabilization of Bi(III)-Containing Electrocatalysts under CO₂ Gas Flow Conditions. *ACS Catal.* **2022**, *12* (17), 10872–10886.
- (211) Xu, J.; Yang, S.; Ji, L.; Mao, J.; Zhang, W.; Zheng, X.; Fu, H.; Yuan, M.; Yang, C.; Chen, H.; Li, R. High Current CO₂ Reduction Realized by Edge/Defect-Rich Bismuth Nanosheets. *Nano Res.* **2023**, *16*, 53–61.
- (212) Wang, M.; Liu, S.; Chen, B.; Huang, M.; Peng, C. Co-Regulation of Intermediate Binding and Water Activation in Sulfur-Doped Bismuth Nanosheets for Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 139056.
- (213) Wu, J.; Yu, X.; He, H.; Yang, C.; Xia, D.; Wang, L.; Huang, J.; Zhao, N.; Tang, F.; Deng, L.; Liu, Y.-N. Bismuth-Nanosheet-Based Catalysts with a Reconstituted BiOAtom for Promoting the Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61* (34), 12383–12391.
- (214) Guo, X.; Xu, S.-M.; Zhou, H.; Ren, Y.; Ge, R.; Xu, M.; Zheng, L.; Kong, X.; Shao, M.; Li, Z.; Duan, H. Engineering Hydrogen Generation Sites to Promote Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *ACS Catal.* **2022**, *12* (17), 10551–10559.
- (215) Jiang, X.; Li, X.; Kong, Y.; Deng, C.; Li, X.; Hu, Q.; Yang, H.; He, C. Oxidation State Modulation of Bimetallic Tin-Copper Oxide Nanotubes for Selective CO₂ Electroreduction to Formate. *Small* **2022**, *18* (47), 2204148.
- (216) Wei, Q.; Qin, J.; Jia, G.; Zhao, Y.; Guo, Z.; Cheng, G.; Ma, W.; Yang, W.; Zhang, Z. Dealloying-Derived Nanoporous Bismuth for Selective CO₂ Electroreduction to Formate. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 9058–9065.
- (217) Liu, L.-X.; Li, X.; Cai, Y.; Du, H.; Liu, F.; Zhang, J.-R.; Fu, J.; Zhu, W. Hierarchical S-Modified Cu Porous Nanoflakes for Efficient CO₂ Electroreduction to Formate. *Nanoscale* **2022**, *14* (37), 13679–13688.
- (218) Wang, D.; Sun, T.; Xu, L.; Gong, L.; Chen, B.; Zhang, P.; Zheng, T.; Xu, Q.; Pan, H.; Zhang, Y.; Jiang, J. Interfacial Engineering of SnO₂/Bi₂O₃ Heterojunction on Heteroatoms-Doped Carbon for High-Performance CO₂ Electroreduction to Formate. *Nano Res.* **2023**, *16* (2), 2278–2285.
- (219) Choi, B. U.; Tan, Y. C.; Song, H.; Lee, K. B.; Oh, J. System Design Considerations for Enhancing Electroproduction of Formate from Simulated Flue Gas. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (5), 2348–2357.
- (220) Van Daele, S.; Hintjens, L.; Van Den Hoek, J.; Neukermans, S.; Daems, N.; Hereijgers, J.; Breugelmans, T. Influence of the Target Product on the Electrochemical Reduction of Diluted CO₂ in a Continuous Flow Cell. *J. CO₂ Util.* **2022**, *65*, 102210.
- (221) Xie, S.; Mei, B.; Yu, L.; Nie, Z.; Li, M.; Jiang, L.; Duan, J.; Jiang, Z.; Chen, S. Size Separation of Bi₂WO₆ Nanolayers Promoting Electroreduction of Carbon Dioxide to Formate. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *611*, 155499.
- (222) Jiang, X.; Lin, L.; Rong, Y.; Li, R.; Jiang, Q.; Yang, Y.; Gao, D. Boosting CO₂ Electroreduction to Formate via Bismuth Oxide. *Nano Res.* **2022**, DOI: 10.1007/s12274-022-5073-0.
- (223) Zhang, Y.; Chen, Y.; Liu, R.; Wang, X.; Liu, H.; Zhu, Y.; Qian, Q.; Feng, Y.; Cheng, M.; Zhang, G. Oxygen Vacancy Stabilized Bi₂O₃CO₃ Nanosheet for CO₂ Electroreduction at Low Overpotential Enables Energy Efficient CO-Production of Formate. *InfoMat* **2023**, *S*, No. e12375.
- (224) Liu, S.; Fan, Y.; Wang, Y.; Jin, S.; Hou, M.; Zeng, W.; Li, K.; Jiang, T.; Qin, L.; Yan, Z.; Tao, Z.; Zheng, X.; Shen, C.; Liu, Z.; Ahmad, T.; Zhang, K.; Chen, W. Surface-Oxygen-Rich Bi@C Nanoparticles for High-Efficiency Electroreduction of CO₂ to Formate. *Nano Lett.* **2022**, *22* (22), 9107–9114.
- (225) Li, L.; Jin, X.; Yu, X.; Zhong, M. Bimetallic Cu-Bi Catalysts for Efficient Electroreduction of CO₂ to Formate. *Front. Chem.* **2022**, *10*, 983778.
- (226) Yao, K.; Wang, H.; Yang, X.; Huang, Y.; Kou, C.; Jing, T.; Chen, S.; Wang, Z.; Liu, Y.; Liang, H. Metal-Organic Framework Derived Dual-Metal Sites for Electroreduction of Carbon Dioxide to HCOOH. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *311*, 121377.
- (227) Li, S.; Kang, Y.; Mo, C.; Peng, Y.; Ma, H.; Peng, J. Nitrogen-Doped Bismuth Nanosheet as an Efficient Electrocatalyst to CO₂ Reduction for Production of Formate. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23* (22), 14485.
- (228) Liu, P. X.; Peng, L. W.; He, R. N.; Li, L. L.; Qiao, J. L. A High-Performance Continuous-Flow MEA Reactor for Electroreduction CO₂ to Formate. *J. Electrochem.* **2022**, *28* (1), 2104231.
- (229) Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Lagarteira, T.; Delgado, S.; Alvarez-Guerra, M.; Mendes, A.; Irabien, A. Coupling Continuous CO₂ Electroreduction to Formate with Efficient Ni-Based Anodes. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11* (1), 109171.
- (230) Anawati; Frankel, G. S.; Agarwal, A.; Sridhar, N. Degradation and Deactivation of Sn Catalyst Used for CO₂ Reduction as Function of Overpotential. *Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 188–196.
- (231) Perry, S. C.; Ponce de León, C.; Walsh, F. C. Review—The Design, Performance and Continuing Development of Electrochemical Reactors for Clean Electrosynthesis. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (15), 155525.
- (232) 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.
- (233) Kim, J. M.; Beckingham, B. S. Transport and Co-Transport of Carboxylate Ions and Alcohols in Cation Exchange Membranes. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59* (21), 2545–2558.
- (234) 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* (10), 3135–3191.
- (235) Salvatore, D. A.; Gabardo, C. M.; Reyes, A.; O'Brien, C. P.; Holdcroft, S.; Pintauro, P.; Bahar, B.; Hickner, M.; Bae, C.; Sinton, D.; et al. Designing Anion Exchange Membranes for CO₂ Electrolyzers. *Nat. Energy* **2021**, *6* (4), 339–348.
- (236) Xu, T. Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective. *J. Membr. Sci.* **2005**, *263* (1–2), 1–29.
- (237) Blommaert, M. A.; Sharifian, R.; Shah, N. U.; Nesbitt, N. T.; Smith, W. A.; Vermaas, D. A. Orientation of a Bipolar Membrane Determines the Dominant Ion and Carbonic Species Transport in Membrane Electrode Assemblies for CO₂ reduction. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (18), 11179–11186.
- (238) CO₂ Conversion To Formic Acid, Dioxide Materials, <https://dioxidematerials.com/technology/formic-acid/> (accessed Nov 29, 2021).

- (239) Li, H.; Oloman, C. Development of a Continuous Reactor for the Electro-Reduction of Carbon Dioxide to Formate-Part 1: Process Variables. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36* (10), 1105–1115.
- (240) Hernandez-Aldave, S.; Andreoli, E. Fundamentals of Gas Diffusion Electrodes and Electrolyzers for Carbon Dioxide Utilisation: Challenges and Opportunities. *Catalyst* **2020**, *10* (6), 713.
- (241) Sassenburg, M.; Kelly, M.; Subramanian, S.; Smith, W. A.; Burdyny, T. Zero-Gap Electrochemical CO₂ Reduction Cells: Challenges and Operational Strategies for Prevention of Salt Precipitation. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8*, 321–331.
- (242) Dutta, A.; Kuzume, A.; Rahaman, M.; Vesztergom, S.; Broekmann, P. Monitoring the Chemical State of Catalysts for CO₂ Electroreduction: An In Operando Study. *ACS Catal.* **2015**, *5* (12), 7498–7502.
- (243) Lv, W.; Zhou, J.; Kong, F.; Fang, H.; Wang, W. Porous Tin-Based Film Deposited on Copper Foil for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (3), 1585–1591.
- (244) Won, D. H.; Choi, C. H.; Chung, J.; Chung, M. W.; Kim, E.-H.; Woo, S. I. Rational Design of a Hierarchical Tin Dendrite Electrode for Efficient Electrochemical Reduction of CO₂. *ChemSusChem* **2015**, *8* (18), 3092–3098.
- (245) Abderezak, B. Introduction to Hydrogen Technology. Introd. to Transf. Phenom. *PEM Fuel Cell* **2018**, 1–51.
- (246) MacHunda, R. L.; Ju, H.; Lee, J. Electrocatalytic Reduction of CO₂ Gas at Sn Based Gas Diffusion Electrode. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11* (4), 986–988.
- (247) MacHunda, R. L.; Lee, J.; Lee, J. Microstructural Surface Changes of Electrodeposited Pb on Gas Diffusion Electrode during Electroreduction of Gas-Phase CO₂. *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42* (6–7), 564–567.
- (248) Wang, Q.; Dong, H.; Yu, H. Development of Rolling Tin Gas Diffusion Electrode for Carbon Dioxide Electrochemical Reduction to Produce Formate in Aqueous Electrolyte. *J. Power Sources* **2014**, *271*, 278–284.
- (249) Wang, Q.; Dong, H.; Yu, H. Fabrication of a Novel Tin Gas Diffusion Electrode for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. *RSC Adv.* **2014**, *4* (104), 59970–59976.
- (250) Becker, J.; Flückiger, R.; Reum, M.; Büchi, F. N.; Marone, F.; Stampanoni, M. Determination of Material Properties of Gas Diffusion Layers: Experiments and Simulations Using Phase Contrast Tomographic Microscopy. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (10), B1175.
- (251) García de Arquer, F. P.; Dinh, C. T.; Ozden, A.; Wicks, J.; McCallum, C.; Kirmani, A. R.; Nam, D. H.; Gabardo, C.; Seifitokaldani, A.; Wang, X.; et al. CO₂ Electrolysis to Multicarbon Products at Activities Greater than 1 A cm⁻². *Science* **2020**, *367* (6478), 661–666.
- (252) Kusoglu, A.; Weber, A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (3), 987–1104.
- (253) Song, J. T.; Song, H.; Kim, B.; Oh, J. Towards Higher Rate Electrochemical CO₂ Conversion: From Liquid-Phase to Gas-Phase Systems. *Catalysts* **2019**, *9* (3), 224.
- (254) Vij, V.; Sultan, S.; Harzandi, A. M.; Meena, A.; Tiwari, J. N.; Lee, W.-G.; Yoon, T.; Kim, K. S. Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Catal.* **2017**, *7* (10), 7196–7225.
- (255) Coria, G.; Sirés, I.; Brillas, E.; Nava, J. L. Influence of the Anode Material on the Degradation of Naproxen by Fenton-Based Electrochemical Processes. *Chem. Eng. J.* **2016**, *304*, 817–825.
- (256) Scialdone, O.; Randazzo, S.; Galia, A.; Silvestri, G. Electrochemical Oxidation of Organics in Water: Role of Operative Parameters in the Absence and in the Presence of NaCl. *Water Res.* **2009**, *43* (8), 2260–2272.
- (257) Lu, X.; Zhao, C. Electrodeposition of Hierarchically Structured Three-Dimensional Nickel-Iron Electrodes for Efficient Oxygen Evolution at High Current Densities. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6616.
- (258) Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (18), 3423–3452.
- (259) Bushuyev, O. S.; De Luna, P.; Dinh, C. T.; Tao, L.; Saur, G.; van de Lagemaat, J.; Kelley, S. O.; Sargent, E. H. What Should We Make with CO₂ and How Can We Make It? *Joule* **2018**, *2* (5), 825–832.
- (260) Xu, Y.; Edwards, J. P.; Liu, S.; Miao, R. K.; Huang, J. E.; Gabardo, C. M.; O'Brien, C. P.; Li, J.; Sargent, E. H.; Sinton, D. Self-Cleaning CO₂ Reduction Systems: Unsteady Electrochemical Forcing Enables Stability. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (2), 809–815.
- (261) Cofell, E. R.; Nwabara, U. O.; Bhargava, S. S.; Henckel, D. E.; Kenis, P. J. A. Investigation of Electrolyte-Dependent Carbonate Formation on Gas Diffusion Electrodes for CO₂ Electrolysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (13), 15132–15142.
- (262) Cofell, E. R.; Park, Z.; Nwabara, U. O.; Harris, L. C.; Bhargava, S. S.; Gewirth, A. A.; Kenis, P. J. A. Potential Cycling of Silver Cathodes in an Alkaline CO₂ Flow Electrolyzer for Accelerated Stress Testing and Carbonate Inhibition. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (10), 12013–12021.
- (263) Dominguez-Ramos, A.; Singh, B.; Zhang, X.; Hertwich, E. G.; Irabien, A. Global Warming Footprint of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. *J. Clean. Prod.* **2015**, *104*, 148–155.
- (264) Aldaco, R.; Butnar, I.; Margallo, M.; Laso, J.; Rumayor, M.; Dominguez-Ramos, A.; Irabien, A.; Dodds, P. E. Bringing Value to the Chemical Industry from Capture, Storage and Use of CO₂: A Dynamic LCA of Formic Acid Production. *Sci. Total Environ.* **2019**, *663*, 738–753.
- (265) Kaczur, J. J.; Mcglaughlin, L. J.; Lakkaraju, P. S. Investigating Pervaporation as a Process Method for Concentrating Formic Acid Produced from Carbon Dioxide. *J. Carbon Res.* **2020**, *6* (2), 42.
- (266) Pérez-Fortes, M.; Tzimas, E. Techno-Economic and Environmental Evaluation of CO₂ Utilisation for Fuel Production. *Synthesis of Methanol and Formic Acid*; Publications Office of the European Union: Luxemburg, 2016.
- (267) Georgopoulou, C.; Jain, S.; Agarwal, A.; Rode, E.; Dimopoulos, G.; Sridhar, N.; Kakalis, N. On the Modelling of Multidisciplinary Electrochemical Systems with Application on the Electrochemical Conversion of CO₂ to Formate/Formic Acid. *Comput. Chem. Eng.* **2016**, *93*, 160–170.
- (268) Zhai, Y.; Guan, S.; Sridhar, N.; Arun, S.; Agarwal, F. G. US Patent Application 2013/0186771 A1, 2013.
- (269) Zhai, Y.; Guan, S.; Sridhar, N.; Agarwal, A. S. US Patent 10253420B2, 2019.
- (270) Nwabara, U. O.; Cofell, E. R.; Verma, S.; Negro, E.; Kenis, P. J. A. Durable Cathodes and Electrolyzers for the Efficient Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂. *ChemSusChem* **2020**, *13* (5), 855–875.
- (271) Verma, S.; Lu, S.; Kenis, P. J. A. Co-Electrolysis of CO₂ and Glycerol as a Pathway to Carbon Chemicals with Improved Technoeconomics Due to Low Electricity Consumption. *Nat. Energy* **2019**, *4* (6), 466–474.
- (272) Vass; Endrődi, B.; Janáky, C. Coupling Electrochemical Carbon Dioxide Conversion with Value-Added Anode Processes: An Emerging Paradigm. *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *25*, 100621.
- (273) De Souza, M. B. C.; Vicente, R. A.; Yukuhiro, V. Y.; Pires, C. T. G.; Chequepán, W.; Bott-Neto, J. L.; Solla-Gullón, J.; Fernández, P. S. Bi-Modified Pt Electrodes toward Glycerol Electrooxidation in Alkaline Solution: Effects on Activity and Selectivity. *ACS Catal.* **2019**, *9* (6), 5104–5110.
- (274) Fan, L.; Liu, B.; Liu, X.; Senthilkumar, N.; Wang, G.; Wen, Z. Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. *Energy Technol.* **2021**, *9* (2), 2000804.
- (275) Lee, S.; Kim, H. J.; Lim, E. J.; Kim, Y.; Noh, Y.; Huber, G. W.; Kim, W. B. Highly Selective Transformation of Glycerol to Dihydroxyacetone without Using Oxidants by a PtSb/C-Catalyzed Electrooxidation Process. *Green Chem.* **2016**, *18* (9), 2877–2887.

- (276) Rumayor, M.; Dominguez-Ramos, A.; Irabien, A. Feasibility Analysis of a CO₂ Recycling Plant for the Decarbonization of Formate and Dihydroxyacetone Production. *Green Chem.* 2021, 23, 4840–4851.

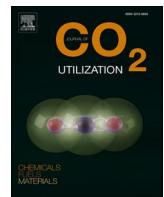
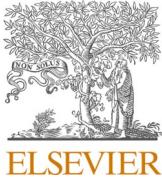
4.2. Kevin Fernández-Caso, Ailen Peña-Rodríguez, Jose Solla-Gullón, Vicente Montiel, Guillermo Díaz-Sainz, Manuel Álvarez-Guerra, Angel Irabien. 2023. Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products. Journal of CO₂ Utilization. 70, 102431.

Resumen

La electrorreducción del CO₂ se considera una alternativa prometedora para reducir las emisiones de CO₂ y producir productos de valor agregado. En particular, la producción de ácido fórmico/formiato es especialmente atractiva. Aunque se han obtenido resultados prometedores en la literatura, uno de los enfoques recientes para mejorar el proceso se centra en el uso de una reacción alternativa en el ánodo en lugar de la tradicional reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés). En este contexto, este trabajo presenta, por primera vez, un estudio sobre la electrorreducción del CO₂ a formiato acoplada con la electrooxidación de glicerol para la producción de productos de alto valor agregado, operando ambas semirreacciones en modo continuo con un solo paso de los reactivos a través de la celda electroquímica. De manera interesante, en el cátodo se obtuvieron resultados similares a los reportados previamente, alcanzando concentraciones de formiato de aproximadamente 18 g·L⁻¹ a 200 mA·cm⁻². Además, en el ánodo, se lograron rendimientos prometedores de dihidroxiacetona de 196 μmol·m⁻²·s⁻¹ en el flujo de salida del compartimento anódico. Estos hallazgos representan un avance significativo para el desarrollo y la aplicación de la tecnología.

Original abstract

CO₂ electroreduction has been considered a promising alternative to simultaneously reduce CO₂ emissions and produce value-added products. Among others, the production of formic acid/formate is particularly attractive. Although promising results have already been obtained in the literature, one of the recent approaches to improve the process deals with the use of an alternative reaction at the anode instead of the traditional oxygen evolution reaction (OER). In this context, this work reports, for the first time, the study of the CO₂ electroreduction to formate coupled with the electrooxidation of glycerol to high-added value products where both half-reactions operate in a continuous mode with a single pass of the reactants through the electrochemical cell. Interestingly, at the cathode, similar results to those previously reported were obtained, reaching formate concentrations of about 18 g·L⁻¹ at a 200 mA·cm⁻². In addition, at the anode, promising dihydroxyacetone productions of 196 µmol·m⁻²·s⁻¹ were simultaneously achieved in the output stream of the anodic compartment. These findings represent a significant step forward for the development and application of the technology.



Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products

Kevin Fernández-Caso ^a, Ailen Peña-Rodríguez ^b, José Solla-Gullón ^b, Vicente Montiel ^b, Guillermo Díaz-Sainz ^{a,*}, Manuel Alvarez-Guerra ^a, Angel Irabien ^a

^a Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, Spain

^b Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080 Alicante, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:
Continuous CO₂ electroreduction
Formate
Single pass glycerol oxidation reaction
Dihydroxyacetone

ABSTRACT

CO₂ electroreduction has been considered a promising alternative to simultaneously reduce CO₂ emissions and produce value-added products. Among others, the production of formic acid/formate is particularly attractive. Although promising results have already been obtained in the literature, one of the recent approaches to improve the process deals with the use of an alternative reaction at the anode instead of the traditional oxygen evolution reaction (OER). In this context, this work reports, for the first time, the study of the CO₂ electroreduction to formate coupled with the electrooxidation of glycerol to high-added value products where both half-reactions operate in a continuous mode with a single pass of the reactants through the electrochemical cell. Interestingly, at the cathode, similar results to those previously reported were obtained, reaching formate concentrations of about 18 g·L⁻¹ at a 200 mA·cm⁻². In addition, at the anode, promising dihydroxyacetone productions of 196 μmol·m⁻²·s⁻¹ were simultaneously achieved in the output stream of the anodic compartment. These findings represent a significant step forward for the development and application of the technology.

1. Introduction

CO₂ electrocatalytic reduction powered by renewable sources (e.g. solar or wind) represents a hopeful alternative to decrease greenhouse emissions to the atmosphere and obtain value-added products [1,2]. In this sense, CO₂ electrolysis to chemicals like formic acid (HCOOH) or formate (HCOO⁻), is gaining attention since these products have a large number of uses in some conventional industries and they can also be employed as hydrogen carrier molecules or reagents for direct HCOOH or HCOO⁻ low-temperature fuel cells [3–5]. Despite great efforts focused on the implementation of batch [6,7] or semi-batch [8,9] CO₂ electrolyzers, continuous operation is desirable for the further development of these processes at an industrial scale [10]. Promising results have already been achieved by some relevant studies in the last years [11–16], but some challenges have still to be overcome for the practical application of this technology [17], ensuring a positive performance both from environmental and economic points of view [18,19]. In this way, the electrochemical production of HCOOH or HCOO⁻ from CO₂ should combine excellent Faradaic Efficiencies (FE) towards the target product, high production rates, and low overpotentials to ensure a

commercially viable process, as well as to obtain product concentrations close to 85% wt. by using electrocatalysts with higher stabilities [20].

Most of the recent efforts made in the electrochemical conversion of CO₂ to HCOO⁻ have been focused on the improvement of the performance of cathode, mainly through the use of new nanoparticulate electrocatalysts and different physical configurations of electrodes. In this sense, most of these studies have carried out the oxygen evolution reaction (OER) simultaneously at the anode [21–24]. Nevertheless, the main disadvantage of pairing the OER with the CO₂ electroreduction is the low oxygen market price and the high cell potential associated [25]. A way of improvement is to study the coupling of an anodic reaction of interest to the CO₂ electrochemical reduction reaction, as some references have recently published [25–27]. Some of the anodic reactions of interest and their main characteristics are summarised in Table S1 in the Supporting Information. First, Sabatino et al. [28] carried out the continuous CO₂ electrochemical reduction to HCOO⁻ with the simultaneous oxidation of acid orange 7 solution (azoic dye resistant to conventional biological processes) employing a Boron Doped Diamond as a counter electrode. In addition, Wang et al. [29] employed an Co₃O₄–coated graphite anode for the oxidation of methyl orange reaching

* Corresponding author.

E-mail address: diazsg@unican.es (G. Díaz-Sainz).

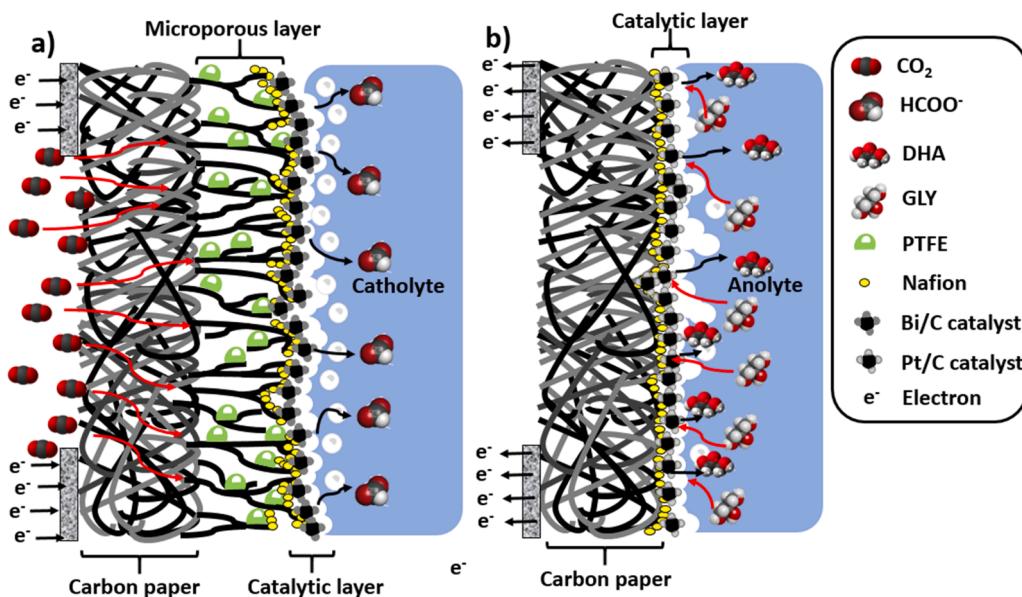


Fig. 1. Schematic representation of a) Bi/C-GDE as working electrode and b) Pt/C-PE as counter electrode.

promising removal efficiencies of the chemical oxygen demand in the anode compartment of up to 30%. In contrast, Bevilacqua et al. [30] coupled the ethanol oxidation reaction to CO₂ electrolysis, reducing the absolute cell potentials and therefore energy consumptions (from 130 to 77 kWh per kg of hydrocarbon product mixture), in comparison to the potential operating with oxygen evolution reaction. Besides, Wu et al. [31] implemented a continuous electrochemical reactor in which HCOO⁻ was co-produced in both compartments from CO₂ (cathode) and methanol (anode), achieving promising results in terms of energy consumption of 90 kWh per kmol of HCOO⁻. In a similar way, Zhang et al. [32] co-produced efficiently HCOO⁻ from both CO₂ reduction and methanol oxidation reactions during long periods of time (>30 h) at absolute cell potentials of 2.6 V. Li and co-workers [33] obtained ultralow absolute cell potentials of 0.86 V at current densities of 100 mA·cm⁻² by pairing the formaldehyde oxidation reaction to continuous CO₂ reduction for the co-production of HCOO⁻ in a flow-cell.

Interestingly, recent techno-economic approaches claim that glycerol oxidation reaction (GOR) coupled to the CO₂ electroreduction (ERCO₂) process can involve excellent environmental and economic potential benefits [26,27]. Glycerol is a plentiful by-product of the transesterification process of biodiesel production, and therefore it is desirable to valorise this surplus [34]. First, Verma et al. [26] studied the GOR coupled to CO₂ electrochemical reduction reaction, showing some potential benefits like the reduction of electricity consumption by up to 53% with respect to the OER. Moreover, Rumayor et al. [27] demonstrated that co-production of HCOO⁻ from CO₂ in the cathode and the dihydroxyacetone (DHA) from GOR in the anode can be economically feasible. According to this analysis, DHA concentrations higher than 1.5 wt% in the anode are required in short-mid-term developments to achieve a positive decarbonisation scenario for the integrated production of DHA and HCOO⁻ with respect to the traditional route [27]. The downstream DHA purification step can imply an energy consumption penalty, involving 74% of the carbon footprint value for the coupled electrochemical system feasibility, being the main hot spot of this novel decarbonization approach [27]. In general, DHA is mainly produced by the traditional route based on the glycerol *Gluconobacter oxidans* bio-fermentation in a two-stage fed-batch reactor with low productivities of 2.9 gDHA·L⁻¹·h⁻¹ due to long fermentation times (about 77 h) [35–37]. In addition to DHA, the GOR also permits obtaining a wide range of value-added products in alkaline media including oxalate (OA), glycinate (GLCA), glyceraldehyde (GLAD), HCOO⁻, mesoxalate (MOX),

glycolate (GLYC), lactate (LAC), among others [38].

Although the GOR has been deeply studied coupled with the hydrogen evolution reaction (HER) (Table S2 in Supporting Information), few attempts of coupling the GOR with the CO₂ reduction reaction at the cathode have been reported (Table S2 in Supporting Information). In this sense, Wang et al. [39] and Houache et al. [40] obtained CO from CO₂ in the cathode and oxidizing glycerol to HCOO⁻ in the anode employing a two-compartment flow-reactor configuration. Khan et al. [41] performed the CO₂ reduction reaction to a gaseous product such as ethylene (employing a Cu-based catalysts on a polytetrafluoroethylene (PTFE) substrate), at the same time, the GOR took place at the anode to produce different products such as HCOO⁻, glycolate, among others. In contrast, Pei et al. [42] developed the ERCO₂ to HCOO⁻ process, carrying out the glycerol oxidation in the anode in a discontinuous mode, achieving promising results in terms of energy efficiency conversion of electricity to HCOO⁻ (110%). Another promising approach realised by Guo and co-workers [43] allowed to co-produce HCOO⁻ in both cathode (from ERCO₂) and anode (from GOR) with an energy saving of 91 kWh per kmol of HCOO⁻ (compared to 247 kWh per kmol of HCOO⁻ obtained with the OER) in a flow reactor equipped with an anion exchange membrane. However, as shown in Table S2, this previous literature has not worked in the continuous CO₂ reduction reaction to HCOO⁻ at the cathode coupled with the GOR to high value-added products of 3 carbons at the anode.

In this context, here we study for the first time the coupling of continuous GOR to high value-added products of 3 carbons with the ERCO₂ towards HCOO⁻ working with a single-pass of the reactants through the flow-cell electrochemical reactor, using Bi and Pt nanoparticles as electrocatalysts at the cathode and anode, respectively. Glycerol conversion was estimated and up to seven glycerol oxidation products have been detected in the anolyte output stream with the aim of determining the carbon balance of such a complex reaction as GOR. In addition, the influence of some key variables like the anolyte flow per geometric surface area and the current density on the performance of the cathode of the process, and at the same time, the glycerol oxidation products distribution was also systematically evaluated to assess the performance of coupling the GOR with the ERCO₂.

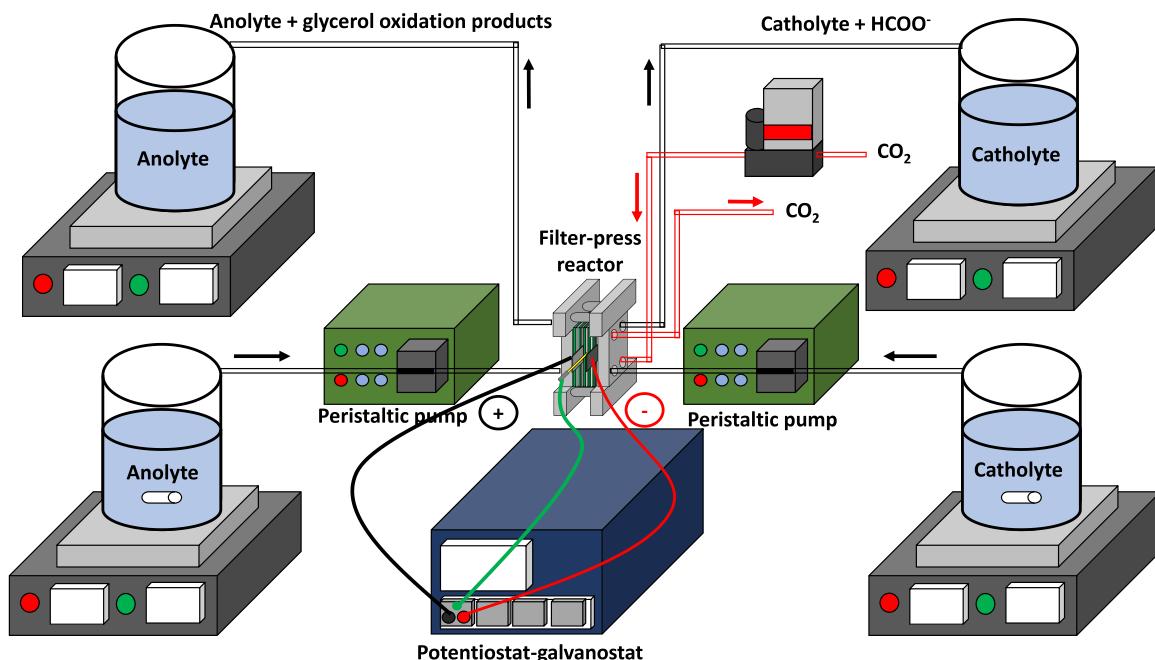


Fig. 2. Experimental set-up scheme employed for coupling the single pass GOR to the continuous ERCO₂ process to give formate.

2. Methodology

2.1. Electrodes fabrication and characterisation

Details on the synthesis and characterisation of the carbon-supported Bi nanoparticles (Bi/C NPs) used as cathode electrocatalysts as well as the subsequent manufacture and characterisation of the gas diffusion electrodes containing these Bi nanoparticles (Bi/C-GDE) can be found in previous contributions [14,44]. Very briefly, the Bi/C-GDE is composed of a carbonaceous support (Teflonated Toray carbon paper TGP-H-60), a microporous layer (MPL), and a catalytic layer (CL), as shown in Fig. 1a. The MPL was air-brushed over the Toray carbon paper support. The MPL ink was prepared with Vulcan XC-72R and PTFE (Polytetrafluoroethylene preparation, 60 wt% dispersion on H₂O, Sigma Aldrich) in a mass ratio of 40/60, and then diluted in isopropanol in a final slurry of 3 wt%. The ink was sonicated for 30 min before it was sprayed with the air-brusher. When the MPL reached a Vulcan XC-72R loading of 2 mg·cm⁻², both layers were sintered at 350 °C for 30 min. Subsequently, the CL was sprayed over the MPL by using the same technique. The

catalytic ink consisted of Bi/C NPs in Nafion (Nafion D-521 dispersion, 5 w/w % in water and 1-propanol, 0.92 meq·g⁻¹ exchange capacity) with a mass ratio of 70/30, which were then diluted in isopropanol and sonicated in the same conditions as described previously for the MPL. The Bi/C NPs loading was 0.75 mg·cm⁻², as in previous studies for sake of comparison.

Commercial carbon-supported Pt nanoparticles (Pt/C) (20 wt%, particle size ≤ 5 nm, Sigma Aldrich) were employed as anode electrocatalysts. In this case, the carbon-supported Pt nanoparticles were directly deposited, using a similar methodology than that used for the catalytic later of the Bi/C-GDEs, onto a carbonaceous support (TGP-H-60) to form a Pt particulate electrode (Pt/C-PE) (Fig. 1b). The Pt loading deposited over the carbonaceous support was 1.00 mg·cm⁻².

The Pt/C-PE electrodes were characterised by scanning electron microscopy (SEM, microscope JEOL, IT500HR/LA with EDS detector) to evaluate how the catalytic inks cover the Toray paper substrates and the dispersion of the Pt nanoparticles. Also, these electrodes were electrochemically characterised by cyclic voltammetry (CV) in an electrochemical glass cell using a standard three-electrode configuration. The

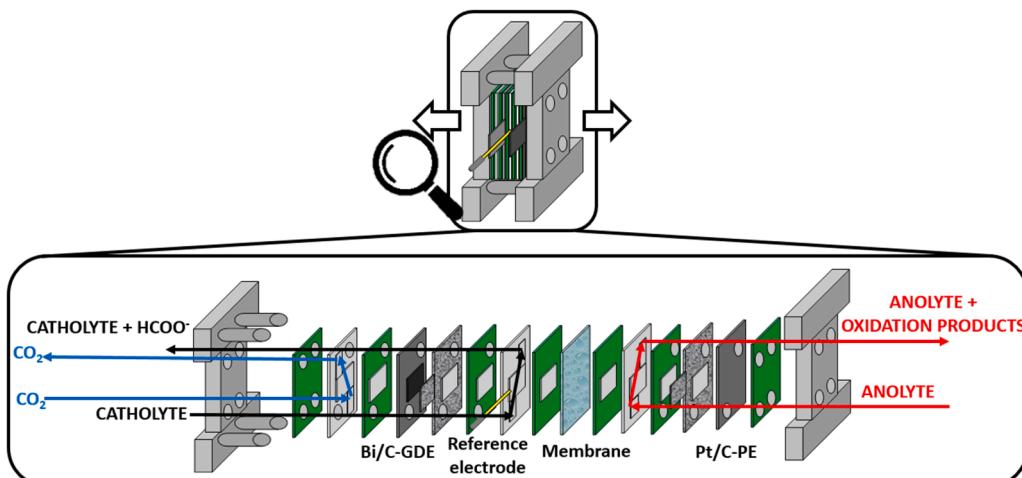


Fig. 3. Schematic illustration of CO₂ filter press reactor with stacked components.

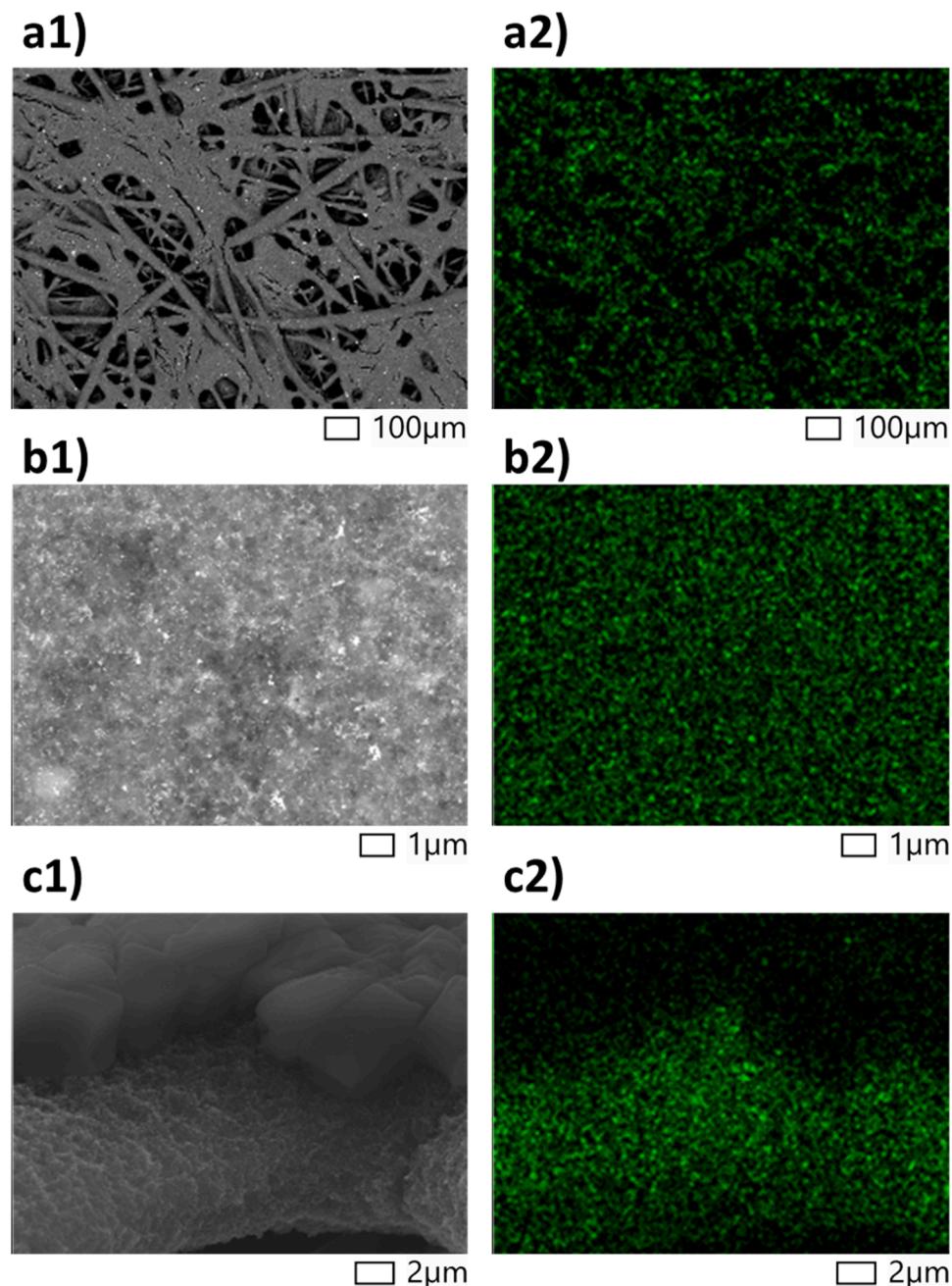


Fig. 4. Back-scattered electrons field emission SEM/EDS images (surface (a and b) and cross section (c)) of the Pt/C-PE electrodes with a 1 mg cm^{-2} metal loading.

electrolyte solution was an Ar saturated 0.5 M H₂SO₄ solution and a platinum wire and a reversible hydrogen electrode (RHE) were used as counter and reference electrodes, respectively. The experiments were carried out using a PGSTAT30 system (Metrohm Autolab B. V.) at ambient temperature.

2.2. Experimental setup

The Bi/C-GDE and Pt/C-PE prepared and characterised were then used as working (cathode) and counter (anode) electrodes, respectively, with a geometric surface area of 10 cm^2 each, in a continuous filter press electrochemical reactor. In addition to the filter press reactor as core element, the experimental set-up included peristaltic pumps (Watson Marlow 320, Watson Marlow Pumps Group), tanks and a potentiostat-galvanostat (Arbin Instruments, MSTAT4), as shown in Fig. 2.

Regarding the inputs of the electrochemical reactor, on the one hand,

the electrolyte used in the cathodic compartment was a solution of 0.5 M KCl (potassium chloride, pharma grade, PanReac AppliChem) + 0.45 M KHCO₃ (potassium hydrogen carbonate, pharma grade, PanReac AppliChem). Moreover, pure CO₂ was fed to the cathodic compartment at a flow rate of 200 mL min^{-1} , similar as previous studies in the group [44–47]. On the other hand, the anolyte was an aqueous solution of 1.0 M KOH (potassium hydroxide, 85% purity, pharma grade, PanReac AppliChem) + 1.0 M GLY (glycerol, 99% purity, ReagentPlus, Sigma Aldrich).

Fig. 3 illustrates the scheme of the internal structure of the filter press reactor configuration with stacked components (Micro Flow Cell, ElectroCell, A/s). Both cathodic and anodic compartments of the CO₂ electrolyser are separated by a Nafion 117 cationic exchange membrane (Alfa Aesar). As reference electrode, a leak-free Ag/AgCl 3.4 M KCl was placed close to the working electrode, in the cathodic compartment.

All the experiments were performed at least by duplicate with a

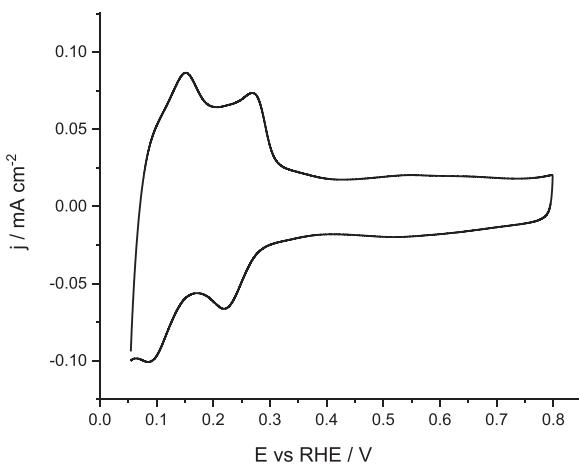


Fig. 5. Cyclic voltammetry response of the Pt/C-PE electrode with a loading of 1 mg cm⁻² in Ar saturated 0.5 M H₂SO₄ solution. Scan rate 50 mV s⁻¹.

duration of time of 60 min in a continuous mode with a single pass of reactants through the electrochemical reactor, both in the cathodic and the anodic compartments. Moreover, all the tests were carried out at ambient conditions of pressure and temperature. Every 15 min, different samples of catholyte and anolyte were taken, in which the HCOO⁻ and glycerol concentrations, respectively, were measured. Samples of the anolyte were neutralised with a solution of 1.0 M H₂SO₄ (Sulfuric acid, 98% purity, pharma grade, PanReac AppliChem) to facilitate the subsequent measurement of DHA and GLAD concentrations in alkaline media.

2.3. Analytical techniques

HCOO⁻ concentration in the catholyte and anolyte was analysed by ion chromatography (Dionex ICS equipped with AS9 – HC column, using Na₂CO₃ as the eluent with a concentration, flow rate, conductivity and pressure of 4.5 mM, 1 mL·min⁻¹, 15 µS and 1800 psi, respectively). Glycerol oxidation products (such as DHA, GLAD, LAC, MOX and GLYC) have been detected and quantified by High Performance Liquid Chromatography (HPLC Agilent 1100 series VWD) equipped with a diode detector (Agilent 1260 Infinity II, 210 nm) and ion exchange column composed of a sulfonated styrene/divinylbenzene monodisperse matrix (Hi-Plex-H, 300 × 7.7 mm, Agilent). The eluent consisted of an aqueous phase solution of 5 mM H₂SO₄ and an organic phase of Acetonitrile (Acetonitrile CHROMASOLV™ Plus, for HPLC ≥99.9%) in a volumetric ratio of 94/6 v/v %, respectively. A constant eluent flow rate of 0.6 mL·min⁻¹ was fixed and the column temperature was set at 50 °C. The injection volume was established at 50 µL for all samples. Glycerol concentration in the output stream was measured by Attenuated Total Reflection (ATR, PerkinElmer) - Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR, PerkinElmer) at wavelength ranges between 1000 and 1100 cm⁻¹. Finally, a total organic carbon analyser (TOC) was used to quantitatively measure the concentration of carbonates (CARB) in form of inorganic carbons presented in the output stream of the anodic compartment.

The average concentration value of all compounds has been calculated and the figures of merit employed for assessing the performance of the overall electrochemical process ([Tables 3–11 of SI](#)) and their equations have been reported in the [Eqs. 1–5 of SI](#).

3. Results and discussion

3.1. Electrodes characterisation

As stated in the experimental section, a detailed characterisation of

the Bi/C NPs used as cathode electrocatalysts and the gas diffusion electrodes containing these Bi nanoparticles (Bi/C-GDE) has already been reported in previous contributions [[14,44,48](#)]. [Fig. 4](#) shows some representative (surface ([Fig. 4a](#) and [b](#)) and cross ([Fig. 4c](#)) section) SEM/EDS images of the Pt/C-PE electrodes. The SEM images display an optimal and homogeneous distribution of the carbon supported Pt nanoparticles onto the carbon fibres of the Toray paper leading to the formation of a uniform and compact catalytic layer. In addition, EDS analyses confirm the good homogeneity and dispersion of the Pt nanoparticles. Additional SEM/EDS images are included in the [Supporting Information](#). Cross section SEM images of the electrodes ([Fig. S1](#)) that the thickness of the catalytic layer is about 25 µm.

The electrochemical characterisation of the Pt/C-PE electrode is reported in [Fig. 5](#). The voltammetric response of the electrode in 0.5 M H₂SO₄ shows the characteristic voltammetric profile associated with a polyorientated Pt surface [[49,50](#)]. In brief, the signals observed between 0.05 and 0.4 V are attributed to the so-called hydrogen adsorption-desorption. It is worth noting that these voltammetric features display a certain irreversibility which is due to the thickness of the catalytic layer (≈ 25 µm) which induce some limitation on the accessibility of the reactants to the inner part of the electrode [[51](#)]. The region from 0.4 to 0.8 V corresponds to a double layer region and any characteristic feature is visible. The electroactive surface area of the Pt/C-PE electrode was determined by the charge involved in the so-called hydrogen region assuming 0.21 mC cm⁻² for the total charge after the subtraction of the double layer charging contribution. For a portion of the electrode of about 0.9 cm² of geometric area, a value of about 80 cm² of electroactive surface area was calculated.

3.2. Assessment of the glycerol oxidation products distribution: influence of the anolyte flow rate per geometric surface area

This section will focus on analyzing the products found in the anodic compartment, as well as the influence of the anolyte flow on that distribution of glycerol oxidation products. The main products detected in the anolyte output stream with 3 carbons were the GLAD, the DHA, the LAC and the MOX, while the only product quantified with 2 carbons was the GLYC. Finally, the most oxidised products measured with only 1 carbon were HCOO⁻ and CARB.

Firstly, working for the ERCO₂ to HCOO⁻ with a current density and an anolyte flow rate per geometric anode surface area of 45 mA·cm⁻² and 0.57 mL·min⁻¹·cm⁻², respectively, the GOR was simultaneously carried out on the anode with an excellent performance, reaching a glycerol conversion of 2.45% and a carbon balance of 1.15%. Moreover, the different products detected in the anolyte output stream included LAC, GLAD, MOX, GLYC, HCOO⁻ and CARB. First, HCOO⁻, LAC and GLAD reached notable concentrations of 398, 256 and 396 mg·L⁻¹, respectively, while MOX, GLYC and CARB were also identified with lower concentrations of 135, 159 and 44 mg·L⁻¹, respectively. Based on these measurements, interesting Faradaic Efficiencies towards HCOO⁻ (33.2%), LAC (11.6%), GLAD (13.9%), MOX (18.5%), CARB (5.4%) and GLYC (11.2%) were obtained, thus reaching an accumulated Faradaic Efficiency in the anode close to 94%. The reduction in the overall Faradaic Efficiency could be associated to trace amounts of CO₂ from the GOR and/or oxygen (O₂) from the competitive OER [[52](#)]. These results are detailed in [Tables S4–S10](#) as Supporting Information.

Besides, operating with a current density of 90 mA·cm⁻² and an anolyte flow rate per geometric anode surface area of 0.15 mL·min⁻¹·cm⁻², the glycerol conversion increased up to 21.08%, much higher than that obtained under previous experimental conditions, although the carbon balance also increased to 19.1%. LAC, GLAD, MOX, GLYC, HCOO⁻ and CARB were obtained in the anolyte outlet stream in these operation conditions. Specifically, HCOO⁻ and GLAD concentrations of 553 and 579 mg·L⁻¹ were achieved, respectively. In smaller quantities, LAC, GLYC, CARB and MOX were also identified, reaching values of concentrations of 256, 269, 249 and 72 mg·L⁻¹, respectively. Moreover,

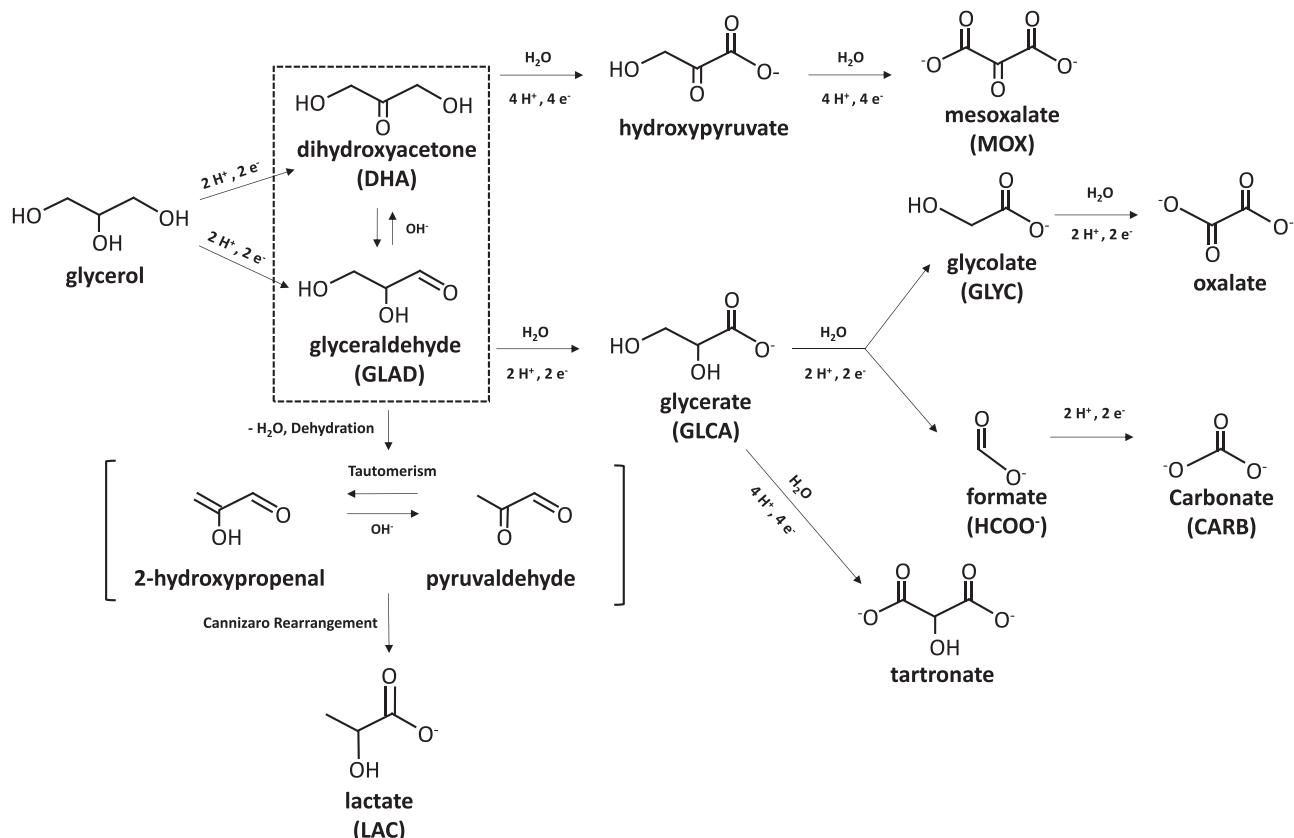


Fig. 6. Possible reaction pathways for the GOR in alkaline conditions.

Adapted from ref. [56].

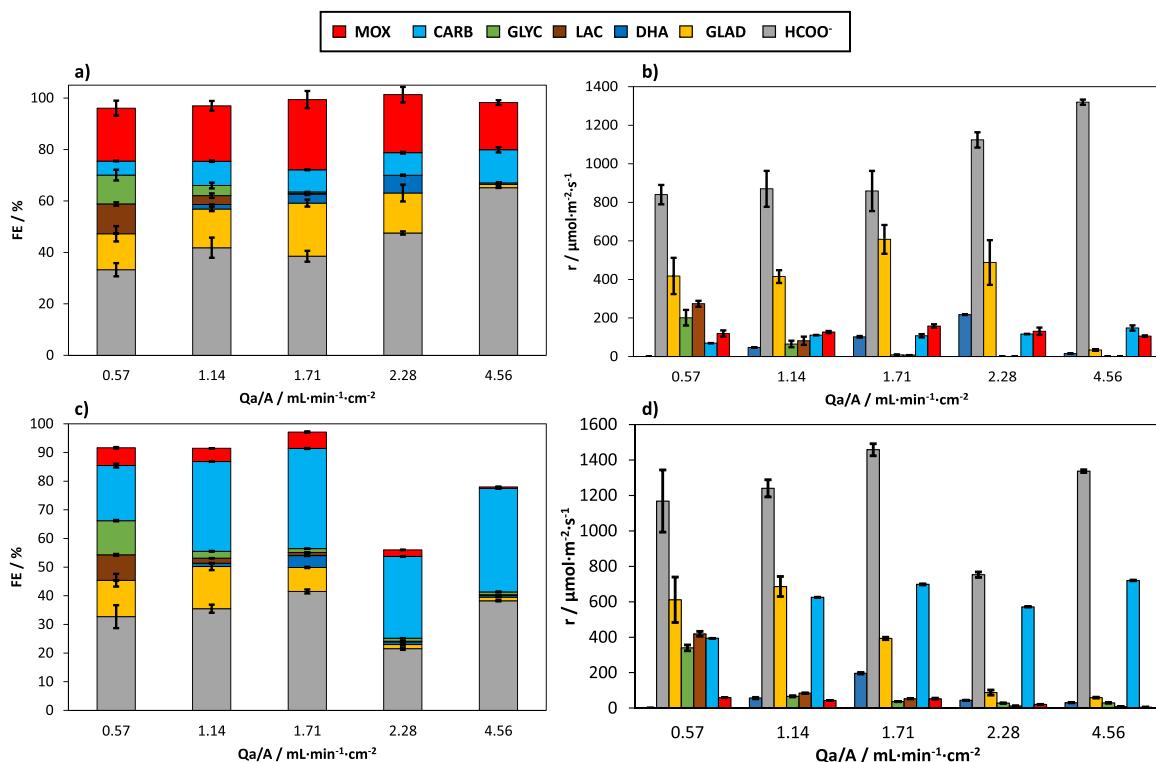


Fig. 7. a) Faradaic Efficiencies (FE) and b) production rates (r) of the glycerol oxidation products quantified as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) at current densities (j) of 45 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; c) Faradaic Efficiencies (FE) and d) production rates (r) of the glycerol oxidation products quantified as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) at current densities (j) of 90 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

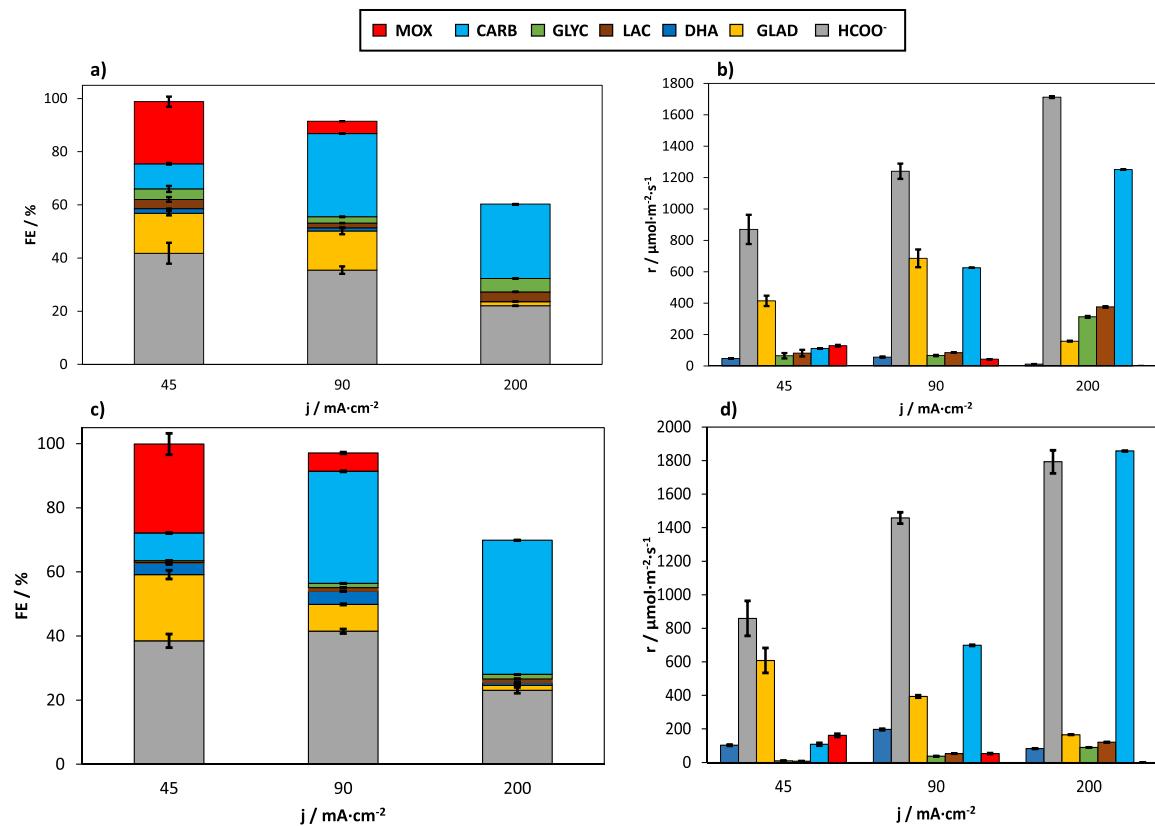


Fig. 8. a) Faradaic Efficiencies (FE) and b) production rates (r) of the glycerol oxidation products as a function of the current density (j) for different anolyte flow rates per geometric anode surface area (Q_a/A) of $1.14 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$; c) Faradaic Efficiencies (FE) and d) production rates (r) of the glycerol oxidation products as a function of the current density (j) for different anolyte flow rates per geometric anode surface area (Q_a/A) of $1.71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Faradaic Efficiencies of these oxidation products were similar as in the previous conditions considered, with the exception of the Faradaic Efficiencies of the CARB (19.2%) and the MOX (6.2%), reaching an accumulated Faradaic Efficiency close to 91.6%. In this way, C3 products such as MOX are re-oxidised to simpler products. Supplying current densities up to 90 mA·cm⁻² generates higher potentials and therefore major amounts of the most oxidised compounds (e.g. CARB). The detailed results of this section, as well as the potentials measured at the different tests, are reported in the Table S3 of the Supporting Information.

The two previous experimental points were carried out at an anolyte flow rate per geometric anode surface area of $0.57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ in order to compare the results in terms of HCOO⁻ production at the cathode with previous studies using a commercial Dimensionally Stable Anode (DSA/O₂) [DSA/O₂ (Ir-MMO (mixed metal oxide) on platinum), ElectroCell] catalysing the OER (Section 3.4). Nevertheless, these operation conditions did not allow detecting DHA as a high-value added product. This product suffers a degradation in alkaline medium [53] and, for this reason, it is required to reduce the DHA residence time in this media previous to the neutralisation with the acid solution (1.0 M H₂SO₄). Hence, various tests were carried out at different higher flow rate per unit of anode geometric area: 1.14, 1.17, 2.28 and $4.56 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, whose detailed results are reported in Tables S3-S11 as Supporting Information. The detailed results of this section, as well as the potentials measured at the different tests, are reported in the Table S3 of the Supporting Information.

Firstly, working with a constant catholyte flow rate per geometric cathode surface area and a current density of $0.57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ and 45 mA·cm⁻², respectively, when the anolyte flow per geometric surface area increases, the concentrations of the detected oxidation products generally decrease (Fig. S2 of the Supporting Information). In this sense,

Fig. 7 depicts the results achieved in terms of Faradaic Efficiencies of each product (Fig. 7a) and production rates (Fig. 7b), showing the influence of the anolyte flow on the distribution of products from GOR obtained in the anode working in continuous mode at current densities of 45 mA·cm⁻². The analysis of Fig. 7 reveals that the formation of C1 products (especially of HCOO⁻) is greatly favoured by increasing the anolyte flow. In contrast, both Faradaic Efficiencies and production rates of GLYC and LAC decrease when the anolyte flow rate is increased. For these anolyte flow rates, there are longer residence times of GOR intermediates such as GLAD or GLCA, which are in turn oxidised to compounds such as GLYC, or via other routes and through the subsequent Cannizzaro rearrangement to LAC formation (Fig. 6). Moreover, the Cannizzaro reaction explains the absence of DHA in alkaline media under these operating conditions [53–55]. Besides, it is interesting to highlight that C3 oxidation products such as GLAD and MOX present a maximum in the production rates and Faradaic Efficiencies at anolyte flow rate per geometric surface area of $1.71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, while, DHA as one of the intermediates of the GOR was not even detected at anolyte flow rates per geometric anode area of $0.57 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. However, by increasing this variable from 0.57 to $2.28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, an important concentration of DHA of up to $51.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ was detected, showing promising production rates and Faradaic Efficiencies of $217.29 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ and 6.9%, respectively (Table S4 of Supporting Information).

A similar analysis of the influence of the anolyte flow rate per geometric anode surface area was carried out at catholyte flow rates per geometric anode surface area and current densities of $0.15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ and 90 mA·cm⁻², respectively. Fig. 7 illustrates the results achieved in terms of Faradaic Efficiencies (Fig. 7c) and production rates (Fig. 7d).

The general trends of the influence of anolyte flow were not very different to those detected in the previous analyses at 45 mA·cm⁻²

(Fig. 7a and b). Regarding the C1 products, the maximum production of HCOO⁻ was achieved with an anolyte flow rates per geometric anode surface area of 1.71 mL·min⁻¹·cm⁻², reaching values of Faradaic Efficiencies of 41.5% (Fig. 7a) and rates of 1458.00 μmol·m⁻²·s⁻¹ (Fig. 7d). On the other side, the highest values of Faradaic Efficiencies and production rates of CARB were obtained at higher anolyte flow rates per geometric anode surface area of 4.56 mL·min⁻¹·cm⁻². It has also been observed in Fig. 7 that increasing the anolyte flow rates per geometric anode surface area, the Faradaic Efficiencies and production rates of LAC and GLYC were reduced, as also happened in the previous experimental conditions. In a similar way, the Faradaic Efficiency and production rates of C3 products like MOX decrease at higher anolyte flow rates, reaching the best results of 6.2% and 59.30 μmol·m⁻²·s⁻¹, respectively, at 0.57 mL·min⁻¹·cm⁻². This may be due to the fact that MOX is an oxidation by-product of hydroxypyruvate anion which in turn comes from the oxidation of DHA (Fig. 6). The two intermediates of the GOR such as GLAD and DHA present promising results in terms of Faradaic Efficiencies and production rate at anolyte flow rates per geometric anode surface area of 1.14 and 1.71 mL·min⁻¹·cm⁻², respectively (Fig. 7c). In this way, it seems that the two main reaction intermediates are in equilibrium, and that, in the presence of hydroxyl radicals, this equilibrium tends towards the formation of GLAD. For this reason, the DHA residence time in the alkaline media seems to be critical for further measurement.

3.3. Influence of the current density in the glycerol oxidation products distribution

After studying the influence of the anolyte flow rate per geometric anode surface area, this section is focused on the study of the influence of the current density on the distribution of glycerol oxidation products detected in the output stream of the anode compartment. According to the results of the analysis of the influence of the anolyte flow rate in the previous section, for the study of the influence of j, two intermediate flow rates of the considered range, in which the formation of the products of C3 oxidation was favoured, were taken as reference (i.e. 1.14 and 1.71 mL·min⁻¹·cm⁻²). All previous tests were carried out at current densities of 45 and 90 mA·cm⁻², nevertheless, for a better understanding of the influence of this variable, further experiments were done at higher commercially-relevant current densities up to 200 mA·cm⁻² [57].

Fig. 8 allows showing the influence of the current density in the glycerol oxidation products distribution obtained continuously working at anolyte flow rates per geometric anode surface area of 1.14 mL·min⁻¹·cm⁻². Longer glycerol oxidation products residence times implies a higher re-oxidation of the 3-carbon compounds of the GOR to simpler and lower value-added products such as CARB. For this reason, it is interesting to carry out the analysis of the influence of the current density at higher anolyte flow rates values, specifically from 1.14 mL·min⁻¹·cm⁻². Firstly, and as expected, the concentrations of the quantified oxidation products generally increase as the current density increases, with the exception of the C3 products DHA, GLAD and MOX (Fig. S4 as Supporting Information). This could be attributed to the fact that C3 products are re-oxidised faster towards simpler oxidation species at higher current densities, giving mainly C1 and C2 compounds.

Although C1 oxidation products such as HCOO⁻ and CARB show an increase in their concentrations and rates with the current density, the Faradaic Efficiency for HCOO⁻ decreases from 41.8% to 22.0% (Fig. 8a); in contrast, there is an upward trend in Faradaic Efficiency for CARB, whose FE increases dramatically from 45 to 90 mA·cm⁻², and then it stabilizes around 30% with further increase to 200 mA·cm⁻². Fig. 8a and b also show that the Faradaic Efficiencies and production rates of GLYC and LAC slightly increase working at higher current densities. GLYC is a product from the GLCA anion degradation which comes from the oxidation of GLAD intermediate (Fig. 6). On the other side, base-catalysed dehydration from GLAD intermediate to 2-hydroxypropenal, which tautomerizes to form pyruvaldehyde, may explain the LAC

production through the subsequent Cannizzaro rearrangement [56,58]. Finally, Fig. 8 also reveals the decreasing trend of Faradaic Efficiencies of C3 oxidation products such as DHA, GLAD and MOX. The same was observed in the production rate of MOX, reaching the best yields at current densities of 45 mA·cm⁻². In contrast, the production rates of the main intermediates of the GOR (DHA and GLAD) obtain a peak at current densities of 90 mA·cm⁻². This observation supports that high current densities supplied to the cell lead to the oxidation of 3-carbon products to simpler 2-carbon and even 1-carbon products.

A similar analysis of the influence of the current density was carried out for a fixed anolyte flow rate per geometric anode surface area of 1.71 mL·min⁻¹·cm⁻². The results obtained, which are graphically summarised in Fig. 8c and d, confirm trends with the current density that are very similar to those observed for Qa/A of 1.14 mL·min⁻¹·cm⁻². As can be seen immediately again in the Fig. S5 of the Supporting information, the concentrations of the oxidation products in the anolyte output stream increase, with the exception of 3 carbons compounds such as MOX, GLAD and DHA, at higher current densities for a fixed value of the anolyte flow rate per geometric anode surface area of 1.71 mL·min⁻¹·cm⁻². It can also be highlighted that the highest glycerol conversions of 34.6% were obtained under these operating conditions and current densities of 200 mA·cm⁻², and as a consequence, the carbon balance also increased to 34.1% (Table S11 and Fig. S7 of the Supporting Information). In this sense, these results are in agreement with Liu and co-workers, who postulated that higher applied potentials could lead a more complete oxidation reaction [59]. Furthermore, observing the Fig. 8a and c, the remaining Faradaic Efficiency at relevant j of 200 mA·cm⁻² (higher voltages) could be attributed to the more dominant OER side reaction and/or higher CO₂ production [60]. Both processes are influenced by the high electrode potential at the anode, particularly at high current density (200 mA·cm⁻²). For lower current densities (45 and 90 mA·cm⁻²), the effective potential is less positive and the FE of GOR tends to be close to 100%.

It is noteworthy that the Faradaic Efficiency towards HCOO⁻ has a drop from 38.5% to 23.0% when the current density was increased from 45 to 200 mA·cm⁻² (Fig. 8c). On the other side, an upward trend in the Faradaic Efficiency of CARB can also be observed, reaching the best percentages of 41.8% at current densities of 200 mA·cm⁻². Moreover, Fig. 8 clearly reveals that C1 oxidation products improve their yields in terms of the production rates by increasing the current density. CARB is the most oxidised product from GOR and it mainly comes from the oxidation of other C1 compound like HCOO⁻ (Fig. 6) [61]. The analyses of Fig. 8 also show that the production rates and the Faradaic Efficiencies of GLYC and LAC grow as the current density increases. As already explained before, these two products are formed via different routes of the GLAD intermediate oxidation. The higher value-added oxidation products of 3 carbons such as GLAD and MOX present a downward trend in their Faradaic Efficiencies and production rates for higher current densities (Fig. 8c). The only exception is the DHA, where peaks in the production rate (196.76 μmol·m⁻²·s⁻¹) and the Faradaic Efficiency (4.1%), were observed at current densities of 90 mA·cm⁻². This may be tentatively because the shorter residence time of DHA (as the anolyte flow rate per geometric anode surface area increased) in the alkaline medium affects the equilibrium GLAD formation prior to neutralisation. In addition, the higher presence of DHA in the anolyte outlet stream also explains the lower presence of MOX, which is a more oxidised compound from the subsequent degradation reactions of DHA in the alkaline medium (Fig. 6).

3.4. Glycerol oxidation vs OER: effect on the continuous ERCO₂ to formate

Finally, it is interesting to analyse the effect of using glycerol oxidation as the anode reaction instead of OER on the performance of the continuous ERCO₂ process to formate. For this, the results obtained in this work, coupling the GOR, will be compared with those obtained in

Table 1

Comparison of the performance of the continuous ERCO₂ to HCOO⁻ using Pt/C-PE anode for GOR (this work) and using DSA/O₂ anode for OER [44] with the same experimental conditions in the filter-press reactor. A fixed value of anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A] of 0.57 mL·min⁻¹·cm⁻² was used in these tests.

Anode	Catholyte flow rate per geometric cathode surface area, Q _c /A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Current density, j (mA·cm ⁻²)	Cell potential (V)	Anode potential (V)	Cathode potential (V)	[HCOO ⁻] (g·L ⁻¹)	FE for HCOO ⁻ (%)	Production rate of HCOO ⁻ , r (mmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	Energy consumption per kmol of HCOO ⁻ , EC (kWh·kmol ⁻¹)	Standard deviation (%)
Pt/1C-PE	0.57	45	3.46	2.47	0.99	0.88	79	1.86	233	1.31
DSA/O ₂			3.00	1.96	1.04	0.90	81	1.90	197	3.98
Pt/C-PE	0.15	90	4.51	3.26	1.25	7.17	85	4.00	283	7.10
DSA/O ₂			3.10	1.80	1.30	7.51	89	4.18	186	6.49

our previous investigations, under the same operating conditions, but with a DSA/O₂ as anode [44]. The results used to make the comparison are detailed in Table 1.

First, working with a catholyte flow per geometric surface area of 0.57 mL·min⁻¹·cm⁻² and a current density of 45 mA·cm⁻², similar HCOO⁻ concentrations and Faradaic Efficiencies for HCOO⁻ were obtained in the cathode of approximately 0.90 g·L⁻¹ and 80%, respectively, in comparison with previous studies carried out with a DSA/O₂, as shown in Table 1. Nevertheless, the energy consumption per kmol of HCOO⁻ noticeably increased by more than 26%, which can be attributed to the higher anode potentials that those reported previously with DSA/O₂.

To confirm the results, additional tests were performed at a higher current density of 90 mA·cm⁻² and a catholyte flow per geometric surface area of 0.15 mL·min⁻¹·cm⁻². In this sense, product concentrations, production rates and Faradaic Efficiencies for HCOO⁻ up to 7.17 g·L⁻¹, 4.00 mmol·m⁻²·s⁻¹, and 85%, respectively, were observed in the cathode, which are close to those obtained by using the DSA/O₂ at these operating conditions. The energy consumptions per kmol of HCOO⁻ were even higher (above 50%) than those obtained with the OER using the DSA/O₂ due to the rise of anode potential. Finally, in the tests carried out under commercially relevant current density up to 200 mA·cm⁻², the HCOO⁻ productions of the cathode attained were similar to those achieved by DSA/O₂ of previous works [44], obtaining HCOO⁻ concentrations of approximately 18 g·L⁻¹, as can be checked in the Table S3 of the Supporting Information.

The figures of merit achieved in the cathodic compartment of the electrochemical reactor are promising, and they demonstrated that the coupling of the GOR with the ERCO₂ allows achieving similar results in comparison with previous studies in the group with a DSA/O₂ to carry out the OER in the anode.

4. Conclusions

This study reports a novel coupling of GOR to high value-added products to the ERCO₂ reaction to HCOO⁻ both reactions working in continuous mode. The experimental setup, which was carefully designed for this purpose, represents an innovative approach for the continuous co-production of HCOO⁻ and higher value-added carbon products. Interestingly, under the same experimental conditions of previous works, several glycerol oxidation products with 1 carbon (CARB, HCOO⁻), 2 carbons (GLYC) and 3 carbons (LAC, GLAD, MOX) have been detected and quantified, achieving glycerol conversions and carbon balances of 2.45% and 1.15%, respectively. In addition, a study of the influence of the anolyte flow rate per geometric anode surface area has been carried out, identifying another interesting C3 oxidation product such as DHA, which undergoes degradation reactions in the alkaline medium used. This study has also made possible to establish different trends in the distribution of glycerol oxidation products, showing that C3 products of high added value are obtained at higher anolyte flow rates per geometric anode surface area. A clear example of this is DHA, which has been measured in concentrations of up to 51 mg·L⁻¹ at anolyte

flow rates per geometric anode surface area of 2.28 mL·min⁻¹·cm⁻². On the other hand, an analysis of the influence of current density on the distribution of oxidation products has also been carried out. In this respect, relatively high current densities are required for relevant HCOO⁻ productions at the cathode. Under these high current densities of up to 200 mA·cm⁻² simpler oxidation products such as HCOO⁻ or CARB are produced in higher amounts at the expense of the formation of intermediate products such as DHA or GLAD. Finally, it is important to remark that the figures of merit of the HCOO⁻ production (cathodic reaction) remain at similar values to those obtained with the same experimental system with a DSA/O₂ anode catalysing the OER under the same operating conditions of previous studies. In this context, Faradaic Efficiencies towards HCOO⁻ of up to 85% can be obtained at the cathode at current densities of 90 mA·cm⁻² while GOR is taking place at the anode.

This study represents a step forward in this field since up to now there are not available approaches in the continuous electrochemical production of HCOO⁻ from CO₂ coupling the single pass glycerol oxidation to high value-added products of 3 carbons. Further research is still required in order to improve the anodic reaction selectivity to higher value-added products without compromising the cathode performance, especially operating at high current densities.

CRediT authorship contribution statement

Kevin Fernández-Caso: Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Writing – original draft, Conceptualization, Data curation. **Ailen Peña-Rodríguez:** Methodology, Validation, Investigation, Writing – review & editing. **Jose Solla-Gullón:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition, **Vicente Montiel:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Guillermo Díaz-Sainz:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision. **Manuel Alvarez-Guerra:** Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Ángel Irabien:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support through projects PID2019-108136RB-C31, PID2019-108136RB-C32 and PID2020-112845RB-I00 (AEI/10.13039/501100011033).

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jcou.2023.102431.

References

- [1] W. Da Silva Freitas, A. D'Epifanio, B. Mecheri, Electrocatalytic CO₂ reduction on nanostructured metal-based materials: challenges and constraints for a sustainable pathway to decarbonization, *J. CO₂ Util.* 50 (2021), 101579.
- [2] S. Garg, M. Li, A.Z. Weber, L. Ge, L. Li, V. Rudolph, G. Wang, T.E. Rufford, Advances and challenges in electrochemical CO₂ reduction processes: an engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 1511–1544.
- [3] X. Yu, A. Manthiram, Catalyst-selective, scalable membrane alkaline direct fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 63–67.
- [4] M. Ren, Y. Kang, W. He, Z. Zou, X. Xue, D.L. Akins, H. Yang, S. Feng, Origin of performance degradation of palladium-based direct formic acid fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 49–53.
- [5] D. Du, R. Lan, J. Humphreys, S. Tao, Progress in inorganic cathode catalysts for electrochemical conversion of carbon dioxide into formate or formic acid, *J. Appl. Electrochem.* 47 (2017) 661–678.
- [6] B. Ávila-Bolívar, R. Cepitis, M. Alam, J.M. Assafrei, K. Ping, J. Aruváli, A. Kikas, V. Kisand, S. Vlassov, M. Käärik, J. Leis, V. Ivaništev, P. Starkov, V. Montiel, J. Solla-Gullón, N. Kongi, CO₂ reduction to formate on an affordable bismuth metal-organic framework based catalyst, *J. CO₂ Util.* 59 (2022), 101937.
- [7] B. Ávila-Bolívar, V. Montiel, J. Solla-Gullón, On the activity and stability of Sb₂O₃/Sb nanoparticles for the electroreduction of CO₂ toward formate, *J. Electroanal. Chem.* 895 (2021), 115440.
- [8] A. Löwe, C. Rieg, T. Hierlemann, N. Salas, D. Kopljær, N. Wagner, E. Klemm, Influence of temperature on the performance of gas diffusion electrodes in the CO₂ reduction reaction, *ChemElectroChem* 6 (2019) 4497–4506.
- [9] A. Löwe, M. Schmidt, F. Bienen, D. Kopljær, N. Wagner, E. Klemm, Optimizing reaction conditions and gas diffusion electrodes applied in the CO₂ reduction reaction to formate to reach current densities up to 1.8 A cm⁻², *ASC Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 4213–4223.
- [10] J. Albo, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, Electro-, Photo-, and Photoelectro-chemical Reduction of CO₂ in: Wey Yang Teoh, A. Urakawa, Y.H. Ng, P. Sit (Eds.), *Heterog. Catal. Adv. Des. Charact. Appl. II*, Wiley-VCH, 2021, pp. 649–669.
- [11] L. Li, A. Ozden, S. Guo, F. Pelayo García de Arquer, C. Wang, M. Zhang, J. Zhang, H. Jiang, W. Wang, H. Dong, D. Sinton, E.H. Sargent, M. Zhong, Stable, active CO₂ reduction to formate via redox-modulated stabilization of active sites, *Nat. Commun.* 12 (2021) 5223.
- [12] C. Xia, P. Zhu, Q. Jiang, Y. Pan, W. Liang, E. Stavitsk, H.N. Alshareef, H. Wang, Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO₂ reduction using solid-electrolyte devices, *Nat. Energy* 4 (2019) 776–785.
- [13] L. Fan, C. Xia, P. Zhu, Y. Lu, H. Wang, Electrochemical CO₂ reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor, *Nat. Commun.* 11 (2020) 3633.
- [14] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, B. Ávila-Bolívar, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, Improving trade-offs in the figures of merit of gas-phase single-pass continuous CO₂ electrocatalytic reduction to formate, *Chem. Eng. J.* 405 (2021), 126965.
- [15] H. Yang, J.J. Kaczur, S.D. Sajjad, R.I. Masel, Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing SustainionTM membranes, *J. CO₂ Util.* 20 (2017) 208–217.
- [16] H. Yang, J.J. Kaczur, S.D. Sajjad, R.I. Masel, Performance and long-term stability of CO₂ conversion to formic acid using a three-compartment electrolyzer design, *J. CO₂ Util.* 42 (2020), 101349.
- [17] R.I. Masel, Z. Liu, H. Yang, J.J. Kaczur, D. Carrillo, S. Ren, D. Salvatore, C. P. Berlinguet, An industrial perspective on catalysts for low-temperature CO₂ electrolysis, *Nat. Nanotechnol.* 16 (2021) 118–128.
- [18] M. Rumayor, A. Dominguez-Ramos, A. Irabien, Environmental and economic assessment of the formic acid electrochemical manufacture using carbon dioxide: Influence of the electrode lifetime, *Sustain. Prod. Consum.* 18 (2019) 72–82.
- [19] M. Rumayor, A. Dominguez-Ramos, P. Perez, A. Irabien, A techno-economic evaluation approach to the electrochemical reduction of CO₂ for formic acid manufacture, *J. CO₂ Util.* 34 (2019) 490–499.
- [20] A. Irabien, Manuel Alvarez-Guerra, J. Albo, A. Dominguez-Ramos, Electrochemical conversion of CO₂ to value-added products, in: C.A. Martínez-Huiti, M.A. Rodrigo, O. Scialdone (Eds.), *Electrochem. Water Wastewater Treat*, Elsevier, 2018, pp. 29–59.
- [21] X. Wang, F. Li, W.-J. Yin, Y. Si, M. Miao, X. Wang, Y. Fu, Atomically dispersed Sn modified with trace sulfur species derived from organosulfide complex for electroreduction of CO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 304 (2022), 120936.
- [22] M. Fan, S. Prabhudev, S. Garbarino, J. Qiao, G.A. Botton, D.A. Harrington, A. C. Tavares, D. Guay, Uncovering the nature of electroactive sites in nanoarchitected dendritic Bi for highly efficient CO₂ electroreduction to formate, *Appl. Catal. B Environ.* 274 (2020), 119031.
- [23] I. Merino-Garcia, L. Tinat, J. Albo, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, O. Durupthy, V. Vivier, C.M. Sánchez-Sánchez, Continuous electroconversion of CO₂ into formate using 2 nm tin oxide nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 297 (2021), 120447.
- [24] G. Díaz-Sainz, K. Fernández-Caso, T. Lagarteira, S. Delgado, M. Alvarez-Guerra, A. Mendes, A. Irabien, Coupling continuous CO₂ electroreduction to formate with efficient Ni-based anodes, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023), 109171.
- [25] J. Na, B. Seo, J. Kim, C. Woo Lee, H. Lee, Y. Jeong Hwang, B. Koun Min, D. Ki Lee, H.-S. Oh, U. Lee, General technoeconomic analysis for electrochemical coproduction coupling carbon dioxide reduction with organic oxidation, *Nat. Commun.* 10 (2019) 5193.
- [26] S. Verma, S. Lu, P.J.A. Kenis, Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoeconomics due to low electricity consumption, *Nat. Energy* 4 (2019) 466–474.
- [27] M. Rumayor, A. Domínguez-Ramos, A. Irabien, Feasibility analysis of a CO₂ recycling plant for the decarbonization of formate and dihydroxyacetone production, *Green. Chem.* 23 (2021) 4840–4851.
- [28] S. Sabatino, A. Galia, G. Saracco, O. Scialdone, Development of an electrochemical process for the simultaneous treatment of wastewater and the conversion of carbon dioxide to higher value products, *ChemElectroChem* 4 (2017) 150–159.
- [29] Q. Wang, X. Wang, C. Wu, Y. Cheng, Q. Sun, H. Yu, Enhanced electroreduction of CO₂ and simultaneous degradation of organic pollutants using a Sn-based carbon nanotubes/carbon black hybrid gas diffusion cathode, *J. CO₂ Util.* 26 (2018) 425–433.
- [30] M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, H.A. Miller, W. Oberhauser, E. Vesselli, F. Vizza, Energy savings in the conversion of CO₂ to fuels using an electrolytic device, *Energy Technol.* 2 (2014) 522–525.
- [31] D. Wu, J. Hao, Z. Song, X.Z. Fu, J.L. Luo, All roads lead to Rome: an energy-saving integrated electrocatalytic CO₂ reduction system for concurrent value-added formate production, *Chem. Eng. J.* 412 (2021), 127893.
- [32] Y. Zhang, J. Lan, F. Xie, M. Peng, J. Liu, T.-S. Chan, Y. Tan, Aligned InS nanorods for efficient electrocatalytic carbon dioxide reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 25257–25266.
- [33] M. Li, T. Wang, W. Zhao, S. Wang, Y. Zou, A pair-electrosynthesis for formate at ultra-low voltage via coupling of CO₂ reduction and formaldehyde oxidation, *Nano-Micro Lett.* 14 (2022) 1–17.
- [34] G. Dodekatos, S. Schü, H. Tu Ystü, Recent advances in Thermo-, Photo-, and electrocatalytic glycerol oxidation, *ACS Catal.* (2018) 6301–6333.
- [35] A.C. Garcia, Y.Y. Birdja, G. Tremiliosi-Filho, M.T.M. Koper, Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals, *J. Catal.* 346 (2017) 117–124.
- [36] W. Hu, D. Knight, B. Lowry, A. Varma, Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt/Bi/C catalyst: Optimization of catalyst and reaction conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10876–10882.
- [37] S. Bagheri, N.M. Julkapli, W.A. Yehye, Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 113–127.
- [38] X. Han, H. Sheng, C. Yu, T.W. Walker, G.W. Huber, J. Qiu, S. Jin, Electrocatalytic oxidation of glycerol to formic acid by CuCo₂O₄ spinel oxide nanostructure catalysts, *ACS Catal.* 10 (2020) 6741–6752.
- [39] G. Wang, J. Chen, K. Li, J. Huang, Y. Huang, Y. Liu, X. Hu, B. Zhao, L. Yi, T. W. Jones, Z. Wen, Cost-effective and durable electrocatalysts for Co-electrolysis of CO₂ conversion and glycerol upgrading, *Nano Energy* 92 (2022), 106751.
- [40] M.S.E. Houache, R. Safari, U.O. Nwabara, T. Rafaideen, G.A. Botton, P.J.A. Kenis, S. Baranton, C. Coutanceau, E.A. Baranova, Selective electrooxidation of glycerol to formic acid over carbon supported Ni_{1-x}M_x(M = Bi, Pd, and Au) nanocatalysts and coelectrolysis of CO₂, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 8725–8738.
- [41] M.A. Khan, S.K. Nabil, T. Al-Attas, N.G. Yasri, S. Roy, M.M. Rahman, S. Larter, P. M. Ajayan, J. Hu, M.G. Kibria, Zero-crossover electrochemical CO₂ reduction to ethylene with co-production of valuable chemicals, *Chem. Catal.* 2 (2022) 2077–2095.
- [42] Y. Pei, Z. Pi, H. Zhong, J. Cheng, F. Jin, Glycerol oxidation-assisted electrochemical CO₂ reduction for the dual production of formate, *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 1309–1319.
- [43] X. Guo, S.-M. Xu, H. Zhou, Y. Ren, R. Ge, M. Xu, L. Zheng, X. Kong, M. Shao, Z. Li, H. Duan, Engineering Hydrogen Generation Sites to Promote Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate, *ACS Catal.* 12 (2022) 10551–10559.
- [44] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, L. García-Cruz, V. Montiel, A. Irabien, 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 (2019) 12–19.
- [45] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel, A. Irabien, Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size, *Appl. Energy* 157 (2015) 165–173.
- [46] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, L. García-Cruz, V. Montiel, A. Irabien, Catalyst coated membrane electrodes for the gas phase CO₂ electroreduction to formate, *Catal. Today* 346 (2020) 58–64.
- [47] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, Continuous electroreduction of CO₂ towards formate in gas-phase operation at high current densities with an anion exchange membrane, *J. CO₂ Util.* (2021), 101822.
- [48] B. Ávila-Bolívar, L. García-Cruz, V. Montiel, J. Solla-Gullón, Electrochemical reduction of CO₂ to formate on easily prepared carbon-supported Bi nanoparticles, *Molecules* 24 (2019) 2032.

- [49] J. Solla-Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Surface characterization of platinum electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1359–1373.
- [50] F.J. Vidal-Iglesias, R.M. Arán-Ais, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J.M. Feliu, Electrochemical characterization of shape-controlled Pt nanoparticles in different supporting electrolytes, *ACS Catal.* 2 (2012) 901–910.
- [51] A. Sáez, J. Solla-Gullón, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz, Gold supported catalytic layer: An intermediate step between fundamental and applied fuel cell studies, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7071–7077.
- [52] X. Huang, Y. Zou, J. Jiang, Electrochemical oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in borate buffer: enhancing activity and selectivity by borate–polyol coordination chemistry, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 14470–14479.
- [53] Y.Y. Birdja, M.T.M. Koper, The importance of cannizzaro-type reactions during electrocatalytic reduction of carbon dioxide, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 2030–2034.
- [54] C.C. Lima, M.V.F. Rodrigues, A.F.M. Neto, C.R. Zanata, C.T.G.V.M.T. Pires, L. S. Costa, J. Solla-Gullón, P.S. Fernández, Highly active Ag/C nanoparticles containing ultra-low quantities of sub-surface Pt for the electrooxidation of glycerol in alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.* 279 (2020), 119369.
- [55] T. Li, D.A. Harrington, An overview of glycerol electrooxidation mechanisms on Pt, Pd and Au, *ChemSusChem* 14 (2021) 1472–1495.
- [56] M.S.E. Houache, K. Hughes, R. Safari, G.A. Botton, E.A. Baranova, Modification of nickel surfaces by bismuth: effect on electrochemical activity and selectivity toward glycerol, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 15095–15107.
- [57] T. Burdyny, W.A. Smith, CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 1442–1453.
- [58] M. Batista Cordeiro Souza, Development of p-block adatom-modified platinum electrocatalysts for the electrochemical conversion of glycerol in alkaline medium (PhD thesis), University of Campinas,, São Paulo, 2022.
- [59] C. Liu, M. Hirohara, T. Maekawa, R. Chang, T. Hayashi, C.Y. Chiang, Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst – CuO, *Appl. Catal. B Environ.* 265 (2020), 118543.
- [60] H. Wan, C. Dai, L. Jin, S. Luo, F. Meng, G. Chen, Y. Duan, C. Liu, Q. Xu, J. Lu, Z. J. Xu, Electro-Oxidation of glycerol to high-value-added C1-C3 products by iron-substituted spinel zinc cobalt oxides, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 14293–14301.
- [61] Y. Zhou, Y. Shen, J. Xi, X. Luo, Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by PtAg skeletons, *Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 28953–28959.

Supporting information

Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products

Kevin Fernández-Caso^a, Ailen Peña-Rodríguez^b, Jose Solla-Gullón^b, Vicente Montiel^b, Guillermo Díaz-Sainz^a, Manuel Alvarez-Guerra^a, Angel Irabien^a

^aDepartamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, España.

^bInstituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080 Alicante, España.

Table S1. Reported studies of the electrochemical reduction of CO₂ to HCOO⁻/HCOOH with different oxidation reaction of interest, remarking; (i) the initial oxidation reactant; (ii) the initial concentration of this reactant; (iii) the main oxidation products; (iv) the media in which is located; (v) the counter-electrode employed and (vi) the cell configuration employed.

Reactant	Initial reactant concentration (ppm)	Main oxidation products	Media	Type of Anode	Cell configuration	References
Acid orange 7	150	HCOO ⁻ , Oxalic acid, and CO ₂	Na ₂ SO ₄ (0.1 M)	BDD	Batch divided cell	[1]
Methyl Orange	10	CO ₂ , and H ₂ O	KHCO ₃ (0.5 M)	Co ₃ O ₄ -coated graphite electrode	Three-electrode electrochemical cell	[2]
Ethanol	97395	Acetate	KOH (4.0 M)	Pd nanoparticles on Ti substrate	Semi-continuous flow cell	[3]
Methanol	16020	HCOO ⁻	KOH (1.0 M)	Ni(OH) ₂ on Ni foam	Two-compartment flow cell	[4]
Methanol	16020	HCOO ⁻	KOH (1.0 M)	np-Ni ₃ P anode	Two-electrode electrocatalytic cell	[5]
Glycerol	9209	HCOO ⁻	KOH (1.0 M)	Ni-Co on Ni foam	Two-compartment cell separated by Nafion 117	[6]
Glycerol	9209	HCOO ⁻	KOH (1.0 M)	CoP on Ni foam	Two-compartment flow cell	[7]
Formaldehyde	3000	HCOO ⁻	KOH (1.0 M)	Cu ₂ O on Cu foam	Two-compartment flow cell with BPM (MEA)	[8]

BDD - Boron Doped Diamond

BPM - Bipolar Membrane

MEA - Membrane electrode assembly

Table S2. Reported studies in the literature carrying out the GOR in the anode according to; (i) the counter-electrode; (ii) the working electrode employed; (iii) the composition of the anolyte; (iv) the composition of the catholyte used; (v) the cell configuration; (vi) the main products obtained in the cathode (vii) and anode; (viii) the cell voltage; and (ix) the total current density applied.

Anode	Cathode	Anolyte	Catholyte	Cell configuration	Main products		Figures of merit		Reference
					Cathode	Anode	Cell Voltage (V)	Current density (mA·cm ⁻²)	
Ni-Co on Ni foam	Bi-GDE	KOH (1.0 M) + GLY (0.1 M)	KHCO ₃ (0.5 M)	Two-compartment cell separated by Nafion 117	HCOO ⁻ from CO ₂	HCOO ⁻	1.90	22.40	[6]
CoP on Ni foam	AgBOC-GDE	KOH (1.0 M) + GLY (0.1 M)	CO ₂ -saturated 0.5 M KHCO ₃	Two-compartment cell separated by AEM	HCOO ⁻ from CO ₂	HCOO ⁻	2.00	50.00	[7]
Pt/C on carbon cloth	Au/C on carbon cloth	KOH (2.0 M) + GLY (1.0 M)	(-)	Two-compartment flow cell separated by AEM (FAA, Fumatech)	H ₂	Tartronate and mesoxalate	(-)	(-)	[9]
Pt/C-GDE	Ni-Bi-GDE	KOH (1.0 M) + GLY (0.1 M)	KOH (1.0 M) + GLY (0.1 M)	Continuous flow cell	H ₂	HCOOH, glycerate, tartronate, oxalic acid	1.30 – 1.55	(-)	[10]
CuO film	Pt mesh	Na ₂ B ₄ O ₇ (0.1 M) + GLY (0.1 M)	(-)	Three-electrode homemade cell	H ₂	DHA, HCOO ⁻	(-)	3.00	[11]
CoO _x film	Pt mesh	Na ₂ B ₄ O ₇ (0.1 M) + GLY (0.1 M)	(-)	Home-build acrylic electrochemical cell	H ₂	DHA	(-)	3.00	[12]
Pt-Ag	Pt plate	KOH (0.1 M) + GLY (1.0 M)	(-)	Three-electrode cell	H ₂	DHA	(-)	7.57	[13]
PtRu/C - GDE	Pt-GDE	KOH (4.0 M) + GLY (2.0 M)	KOH (2.0 M)	MEA reactor with AEM	H ₂	Tartronate, glycerate, glycolate, HCOO ⁻	0.4 – 0.8	53.4-170	[14]
Co-Se on carbon cloth	Ni-GDE	KOH (2.0 M) + GLY (2.0 M)	KHCO ₃ (2.0 M)	Two-compartment flow cell separated by CEM	CO from CO ₂	HCOO ⁻	2.20	111.10	[15]
Ni-Au/C-GDE	Ag-GDE	KOH (2.0 M) + GLY (2.0 M)	KOH (2.0 M)	Two-compartment flow reactor separated by AEM	CO from CO ₂	HCOO ⁻	1.55	(-)	[16]
Au-ND on Ni foam	Cu-PTFE substrate	KOH (3.0 M) + GLY (-)	K ₂ SO ₄ (1.0 M)	Two-compartment flow reactor separated by BPM	C ₂ H ₄	Glycolate and HCOO ⁻	4.40	225	[17]

CEM – Cation Exchange Membrane

AEM – Anion Exchange Membrane

MEA – Membrane electrode assembly

PTFE - Polytetrafluoroethylene

BPM – Bipolar Membrane

(-) values neither reported

Figures of merit of the coupled electrochemical process

Apart from the concentration of HCOO^- measured in each experiment and the current density supplied to the electrochemical reactor, the performance of the electrochemical process is assessed by the Faradaic efficiency (FE), the rate (r) and energy consumption per kmol of HCOO^- (EC). The different equations used to calculate these performance criteria can be found in Eq. 1, 2 and 3.

The FE for HCOO^- is defined as the percentage of the total charge supplied, which is used to obtain the desired product. FE can be obtained by Eq. 1:

$$\text{FE (\%)} = \frac{z \cdot F \cdot C}{I} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

where z is the number of electrons exchanged in the electrochemical process ($z = 2$), F is the Faraday constant, ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), C is the molar flow rate of HCOO^- produced in the cathode surface (expressed in $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) and I is defined as the total current supplied by the potentiostat-galvanostat (expressed in A).

The HCOO^- production rate in the cathode consider the total amount of formate per unit of working electrode area and unit of time, as can be expressed in Eq. 2:

$$r [\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{C}{A} \quad (\text{Eq. 2})$$

where C also represents the HCOO^- molar flow in the cathode (expressed in $\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1}$) and A is the geometric surface area of the cathode (m^2).

The EC was described as the amount of electrical energy used in the filter press reactor to produce a certain amount of HCOO^- . The EC can be calculated by Eq. 3:

$$\text{EC [kWh} \cdot \text{kmol}^{-1}\text{]} = \frac{I \cdot V}{C} \quad (\text{Eq. 3})$$

where C (expressed in $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$) and I (expressed in kA) have the same meaning as in Eq. 1 and 2 and V represents the absolute potential of the filter press reactor (V).

It is important to remark that the figures of merit relating to the production of HCOO^- from ERCO_2 take into account of only the production of this compound at the cathode surface, all calculated from the concentration of HCOO^- in the output catholyte stream.

In the other side, other figures of merit (defined by Eq. 4 and 5) were used to assess the performance of the glycerol oxidation. An average value of glycerol concentration and glycerol oxidation products was calculated for each experiment with the aim of determine the glycerol conversion (X_{Gly}), the carbon balance (CB), the Faradaic efficiency towards all oxidation products quantified (FE) and production rate (r).

The single-pass glycerol conversion (Eq. 4) can be defined as function of glycerol concentration in the input stream (1.0 M) and the output stream of the electrochemical reactor

$$X_{\text{Gly}}[\%] = \frac{[\text{Gly}]_{\text{inlet}} - [\text{Gly}]_{\text{outlet}}}{[\text{Gly}]_{\text{inlet}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

where $[\text{Gly}]_{\text{inlet}}$ is the concentration of glycerol in the inlet stream of the reactor and $[\text{Gly}]_{\text{outlet}}$ is the concentration of glycerol in the output stream.

The carbon balance (CB) (Eq. 5) identifies the difference between the amount of carbon atoms in the feed and the amount of carbon atoms in all the detected products as well as the glycerol obtained in the output stream.

$$\text{CB} [\%] = \frac{3 \cdot Q_{\text{anolyte}} \cdot [\text{Gly}]_{\text{inlet}} - (3 \cdot Q_{\text{anolyte}} \cdot [\text{Gly}]_{\text{outlet}} + 3 \cdot C_3 \text{prod.} + 2 \cdot C_2 \text{prod.} + 1 \cdot C_1 \text{prod.})}{3 \cdot Q_{\text{anolyte}} \cdot [\text{Gly}]_{\text{inlet}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

where $[\text{Gly}]_{\text{inlet}}$, $[\text{Gly}]_{\text{outlet}}$ and X_{Gly} have the same meaning as in previous equation (Eq. 4), Q_{anolyte} is the anolyte volumetric flow rate ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), C_3 prod., C_2 prod. and C_1 prod. represent molar flow rate of measured products consisted of 3, 2 and 1 carbons, respectively ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

Lower CB values (<3%) indicate that most of the glycerol oxidation products were detected.

The Faradaic efficiency (FE) and the production rate (r) were calculated through the Eq. 1 and 2 respectively. All the items have the same meaning previously explained, where z is the number of electrons involved in the oxidation reaction calculated through the Eq. 6, 7, 8, 9, 10, 11 and 12 ($z=2$ for DHA, $z=2$ for GLAD, $z=2$ for LAC, $z=10$ for MOX, $z=10/3$ for GLYC, $z=8/3$ for HCOO^- and $z=14/3$ for CARB) and C is the molar flow rate of the measured glycerol oxidation products.

The figures of merit relating to the production of HCOO^- from GOR take into account only the

production of this compound at the anode surface, all calculated from the concentration of HCOO^- in the output anolyte stream.

Glycerol oxidation reactions in alkaline medium that take place in the anode surface area:

The oxidation reactions of glycerol to dihydroxyacetone (DHA), glyceraldehyde (GLAD), lactate (LAC), mesoxalate (MOX), glycolate (GLYC), formate (HCOO^-) and carbonate (CAR) in alkaline medium are described in Eq. 6, Eq. 7, Eq. 8, Eq. 9, Eq. 10, Eq. 11 and Eq. 12, respectively:

The oxidation reaction of glycerol (GLY) to dihydroxyacetone (DHA) in alkaline medium is described in the Eq. 6:



The oxidation reaction of glycerol (GLY) to glyceraldehyde (GLAD) in alkaline medium is described in the Eq. 7:



The oxidation reaction of glycerol (GLY) to lactate (LAC) in alkaline medium is described in the Eq. 8:



The oxidation reaction of glycerol (GLY) to mesoxalate (MOX) in alkaline medium is described in the Eq. 9:



The oxidation reaction of glycerol (GLY) to glycolate (GLYC) in alkaline medium is described in the Eq. 10:



The oxidation reaction of glycerol (GLY) to formate (HCOO^-) in alkaline medium is described in the Eq. 11:



The oxidation reaction of glycerol (GLY) to carbonate (CARB) in alkaline medium is described in the Eq. 12:

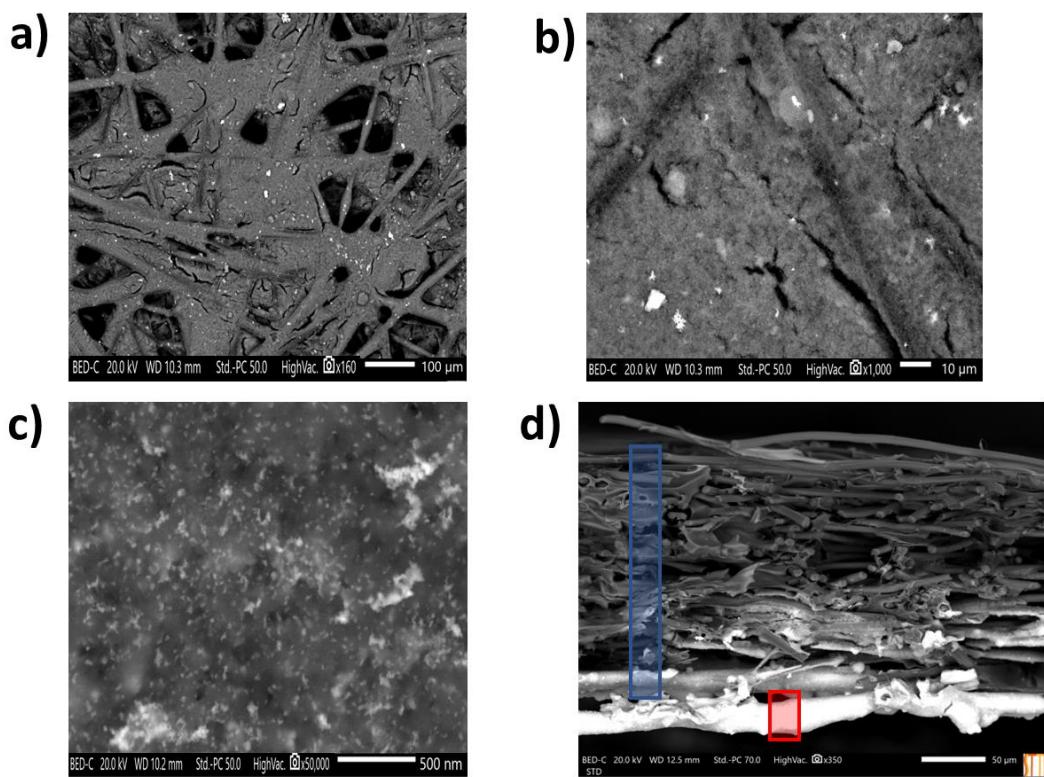


Figure S1. Additional SEM images of the Pt/C-PE electrodes at different magnifications including cross section (Figure S1d, blue bar: carbon paper substrate; red bar: Pt electrocatalyst)

Table S3. Bi/C-GDE performance in the HCOO⁻ production taking into account (i) the counter electrode and the oxidation reaction of the anode which can be glycerol (GOR) or water oxidation (OER); (ii) the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A); (iii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface area (Q_c/A); (iv) the current density supplied (j); (v) the cell potential; (vi) the anode potential; (vii) the cathode potential; (viii) the HCOO⁻ concentration; (ix) the Faradaic efficiency towards HCOO⁻; (x) the production rate of HCOO⁻; (xi) the energetic consumption per kmol of HCOO⁻; and (xii) the standard deviation.

Anode / oxidation reaction	Q _a /A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Q _c /A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	j (mA·cm ⁻²)	Absolute cell potential (V)	Anode potential (V)	Cathode potential (V)	[HCOO ⁻] (g·L ⁻¹)	FE for HCOO ⁻ (%)	rHCOO ⁻ (mmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	EC (kWh·kmol ⁻¹)	Standard deviation (%)
Pt/C-PE - GOR	0.57	0.57	45	3.46	2.47	-0.99	0.88	79	1.86	233	1.31
	1.14			3.70	2.70	-1.00	0.94	85	1.99	232	3.89
	1.71			3.27	2.28	-0.99	0.84	75	1.75	233	2.69
	2.28			3.27	2.28	-0.99	0.73	66	1.54	265	1.49
	4.56			3.55	2.41	-1.14	0.96	87	2.04	217	4.29
DSA/O ₂ - OER	0.57			3.00	1.96	-1.04	0.90	81	1.90	197	3.98
Pt/C-PE - GOR	0.57	0.15	90	4.51	3.26	-1.25	7.17	85	4.00	283	7.10
	1.14			4.60	3.51	-1.09	7.31	87	4.06	283	4.61
	1.71			4.52	3.36	-1.16	6.78	80	3.76	301	0.41
	2.28			4.61	3.43	-1.18	8.22	97	4.56	252	2.51
	4.56			4.59	3.39	-1.20	8.39	99	4.65	246	0.98
DSA/O ₂ - OER	0.57			3.10	1.8	-1.30	7.51	89	4.18	186	6.49
Pt/C-PE - GOR	1.14	0.07	200	6.73	4.86	-1.87	17.87	44	4.63	813	8.02
	1.71			6.94	5.11	-1.83	15.60	39	4.04	936	6.58
DSA/O ₂ - OER	0.57			4.50	2.6	-1.90	18.02	45	4.67	535	2.15

Table S4. Dihydroxyacetone (DHA) anode production as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface; (iii) the current density; (iv) the DHA concentration; (v) the DHA production rate; and (vi) the Faradaic efficiency towards DHA.

Qa/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Qc/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	j (mA·cm ⁻²)	[DHA] (mg·L ⁻¹)	rDHA (μmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	FE for DHA (%)
0.57	0.57	45	N. D.	N. D.	N. D.
1.14			22.44 ± 0.03	47.35 ± 0.07	1.7 ± 0.0
1.71			32.35 ± 1.20	102.41 ± 3.84	3.5 ± 0.3
2.28			51.50 ± 0.47	217.29 ± 1.98	6.9 ± 0.2
4.56			1.86 ± 0.01	15.73 ± 0.12	0.5 ± 0.0
0.57	0.15	90	N. D.	N. D.	N. D.
1.14			26.77 ± 1.94	56.48 ± 4.10	1.1 ± 0.0
1.71			62.18 ± 1.48	196.76 ± 4.71	4.1 ± 0.1
2.28			10.62 ± 0.22	44.04 ± 0.88	0.9 ± 0.0
4.56			3.57 ± 0.04	30.13 ± 0.43	0.6 ± 0.0
1.14	0.07	200	5.86 ± 0.12	12.37 ± 0.27	0.1 ± 0.0
1.71			26.12 ± 0.38	82.67 ± 1.23	0.7 ± 0.0

Table S5. Lactate (LAC) anode production as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface; (iii) the current density; (iv) the LAC concentration; (v) the LAC production rate; and (vi) the Faradaic efficiency towards LAC.

Qa/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Qc/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	j (mA·cm ⁻²)	[LAC] (mg·L ⁻¹)	rLAC (μmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	FE for LAC (%)
0.57	0.57	45	256.67 ± 14.77	273.73 ± 15.74	11.6 ± 0.6
1.14			38.42 ± 9.92	81.94 ± 21.16	3.5 ± 0.9
1.71			2.40 ± 0.01	7.70 ± 0.02	0.3 ± 0.0
2.28			N. D.	N. D.	N. D.
4.56			N. D.	N. D.	N. D.
0.57	0.15	90	392.94 ± 13.19	419.05 ± 14.07	8.8 ± 0.3
1.14			39.96 ± 0.19	85.25 ± 0.40	1.8 ± 0.0
1.71			16.50 ± 0.01	53.06 ± 0.34	1.1 ± 0.0
2.28			2.83 ± 0.23	11.89 ± 0.98	0.3 ± 0.0
4.56			0.97 ± 0.01	8.29 ± 0.11	0.2 ± 0.0
1.14	0.07	200	176.58 ± 2.37	376.50 ± 4.94	3.6 ± 0.0
1.71			37.80 ± 0.71	120.50 ± 2.12	1.1 ± 0.0

Table S6. Formate (HCOO^-) anode production as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface; (iii) the current density; (iv) the HCOO^- concentration; (v) the HCOO^- production rate; and (vi) the Faradaic efficiency towards HCOO^- .

Qa/A ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Qc/A ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	j ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	[HCOO^-] ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	r HCOO^- ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	FE for HCOO^- (%)
0.57	0.57	45	398.24 \pm 23.87	840.73 \pm 50.39	33.2 \pm 2.5
1.14			206.10 \pm 22.06	870.19 \pm 93.14	41.8 \pm 3.9
1.71			135.65 \pm 16.42	859.17 \pm 104.00	38.5 \pm 2.1
2.28			133.16 \pm 4.72	1124.46 \pm 39.87	47.5 \pm 0.6
4.56			78.18 \pm 0.79	1320.50 \pm 13.43	65.1 \pm 0.1
0.57	0.15	90	553.32 \pm 83.11	1168.19 \pm 175.54	32.6 \pm 4.0
1.14			294.06 \pm 11.92	1240.50 \pm 48.79	35.4 \pm 1.4
1.71			212.08 \pm 20.33	1458.00 \pm 33.94	41.5 \pm 0.7
2.28			90.77 \pm 1.89	753.00 \pm 15.55	21.5 \pm 0.4
4.56			79.23 \pm 0.45	1337.50 \pm 7.77	38.2 \pm 0.2
1.14	0.07	200	405.00 \pm 1.41	1713.00 \pm 5.65	22.0 \pm 0.0
1.71			283.15 \pm 10.96	1793.00 \pm 69.29	23.0 \pm 0.8

Table S7. Glycolate (GLYC) anode production as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface; (iii) the current density; (iv) the GLYC concentration; (v) the GLYC production rate; and (vi) the Faradaic efficiency towards GLYC.

Qa/A ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Qc/A ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	j ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	[GLYC] ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	rGLYC ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	FE for GLYC (%)
0.57	0.57	45	159.20 \pm 31.88	201.52 \pm 40.34	11.2 \pm 2.1
1.14			25.74 \pm 6.75	65.17 \pm 65.17	3.9 \pm 1.1
1.71			2.42 \pm 0.25	9.21 \pm 9.21	0.5 \pm 0.0
2.28			N. D.	N. D.	N. D.
4.56			N. D.	N. D.	N. D.
0.57	0.15	90	269.60 \pm 12.75	340.50 \pm 16.26	11.9 \pm 0.2
1.14			26.33 \pm 1.39	66.68 \pm 3.55	2.3 \pm 0.1
1.71			10.38 \pm 0.80	37.16 \pm 0.15	1.3 \pm 0.0
2.28			5.64 \pm 0.17	28.06 \pm 0.85	1.0 \pm 0.0
4.56			2.87 \pm 0.15	29.10 \pm 1.64	1.0 \pm 0.0
1.14	0.07	200	123.50 \pm 2.12	313.00 \pm 5.65	5.0 \pm 0.1
1.71			23.70 \pm 0.01	90.02 \pm 0.03	1.4 \pm 0.0

Table S8. Glyceraldehyde (GLAD) anode production as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface; (iii) the current density; (iv) the GLAD concentration; (v) the GLAD production rate; and (vi) the Faradaic efficiency towards GLAD.

Qa/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Qc/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	j (mA·cm ⁻²)	[GLAD] (mg·L ⁻¹)	rGLAD (μmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	FE for GLAD (%)
0.57	0.57	45	396.52 ± 88.97	418.19 ± 93.83	13.9 ± 2.9
1.14			196.77 ± 15.73	415.06 ± 33.18	15.0 ± 0.8
1.71			192.35 ± 23.61	608.35 ± 74.45	20.6 ± 1.3
2.28			115.79 ± 27.39	488.00 ± 115.96	15.5 ± 3.2
4.56			4.03 ± 0.76	34.00 ± 6.46	1.2 ± 0.2
0.57	0.15	90	579.73 ± 122.28	611.41 ± 128.97	12.7 ± 2.2
1.14			325.31 ± 26.85	686.16 ± 56.62	14.7 ± 1.2
1.71			124.29 ± 2.24	393.24 ± 7.10	8.3 ± 0.2
2.28			21.16 ± 3.48	87.73 ± 14.43	1.4 ± 0.2
4.56			7.02 ± 0.31	59.24 ± 2.60	1.2 ± 0.0
1.14	0.07	200	75.00 ± 1.41	158.00 ± 2.82	1.5 ± 0.0
1.71			52.43 ± 0.37	165.50 ± 0.70	1.5 ± 0.0

Table S9. Carbonates (CARB) anode production as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface; (iii) the current density; (iv) the CARB concentration; (v) the CARB production rate; and (vi) the Faradaic efficiency towards CARB.

Qa/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Qc/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	j (mA·cm ⁻²)	[CARB] (mg·L ⁻¹)	rCARB (μmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	FE for CARB (%)
0.57	0.57	45	44.25 ± 0.35	69.865 ± 0.55	5.4 ± 0.1
1.14			35.28 ± 0.31	111.00 ± 1.41	9.4 ± 0.3
1.71			22.83 ± 1.89	108.00 ± 8.48	8.6 ± 0.1
2.28			18.64 ± 0.17	117.75 ± 1.06	8.7 ± 0.3
4.56			11.82 ± 1.30	148.00 ± 14.14	12.8 ± 1.0
0.57	0.15	90	249.50 ± 0.01	394.92 ± 0.01	19.2 ± 0.6
1.14			198.19 ± 0.41	625.50 ± 0.70	31.3 ± 0.0
1.71			146.57 ± 1.51	698.50 ± 3.53	34.9 ± 0.1
2.28			92.10 ± 0.01	571.00 ± 0.01	28.5 ± 0.0
4.56			57.10 ± 0.14	720.50 ± 2.12	36.1 ± 0.1
1.14	0.07	200	396.25 ± 0.35	1251.00 ± 1.41	28.1 ± 0.0
1.71			392.32 ± 0.39	1857.50 ± 2.12	41.8 ± 0.0

Table S10. Mesoxalate (MOX) anode production as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface; (iii) the current density; (iv) the MOX concentration; (v) the MOX production rate; and (vi) the Faradaic efficiency towards MOX.

Qa/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Qc/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	j (mA·cm ⁻²)	[MOX] (mg·L ⁻¹)	rMOX (μmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	FE for MOX (%)
0.57	0.57	45	135.40 ± 19.94	110.65 ± 16.05	18.5 ± 2.9
1.14			79.20 ± 3.53	129.00 ± 5.65	23.3 ± 1.9
1.71			65.50 ± 3.56	161.50 ± 9.19	27.7 ± 3.3
2.28			40.82 ± 5.76	133.50 ± 19.09	20.9 ± 3.0
4.56			16.50 ± 0.70	108.50 ± 3.53	19.7 ± 0.9
0.57	0.15	90	72.46 ± 0.90	59.30 ± 0.70	6.2 ± 0.2
1.14			26.47 ± 0.04	43.35 ± 0.07	4.6 ± 0.0
1.71			21.70 ± 0.98	53.00 ± 2.82	5.7 ± 0.2
2.28			6.52 ± 0.31	20.63 ± 0.52	2.2 ± 0.1
4.56			0.72 ± 0.24	4.78 ± 1.59	0.5 ± 0.1
1.14	0.07	200	N. D.	N. D.	N. D.
1.71			N. D.	N. D.	N. D.

Table S11. Glycerol conversion (X_{Gly}), carbon balance (CB) and accumulated Faradaic efficiency (AFE) at the anode as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface; and (iii) the current density.

Qa/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Qc/A (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	j (mA·cm ⁻²)	X _{Gly} (%)	CB (%)	AFE (%)
0.57	0.57	45	2.45 ± 0.08	1.15 ± 0.58	94.0
1.14			13.95 ± 0.02	13.38 ± 3.58	98.8
1.71			16.30 ± 0.01	15.88 ± 0.21	99.8
2.28			15.20 ± 0.01	14.87 ± 1.38	99.6
4.56			0.45 ± 0.23	0.37 ± 0.04	99.5
0.57	0.15	90	21.08 ± 0.01	19.15 ± 0.49	91.6
1.14			16.55 ± 0.01	15.75 ± 2.89	91.4
1.71			6.16 ± 0.01	5.66 ± 0.60	97.1
2.28			2.96 ± 0.02	2.80 ± 0.22	55.9
4.56			0.82 ± 0.61	0.71 ± 0.40	77.9
1.14	0.07	200	33.47 ± 0.01	32.56 ± 2.64	60.4
1.71			34.68 ± 0.01	34.10 ± 4.02	69.8

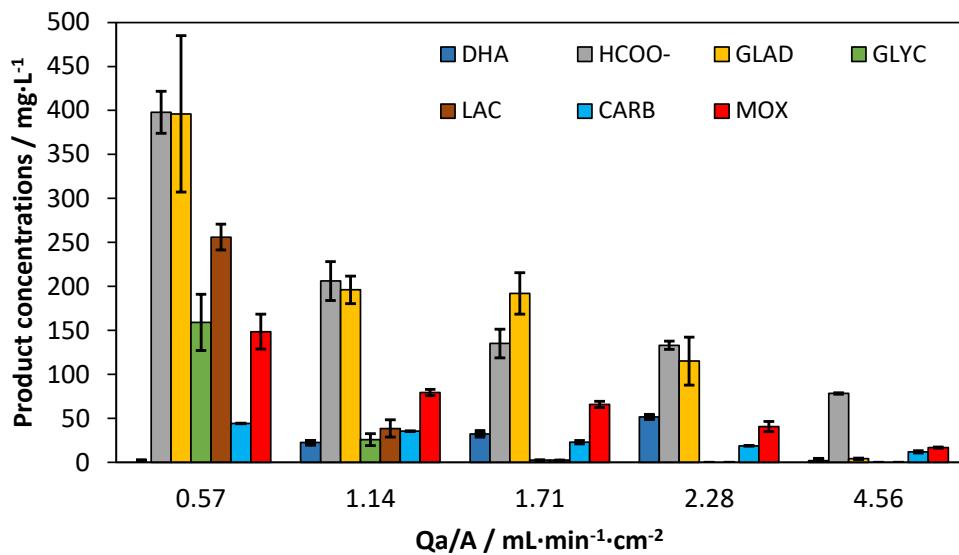


Figure S2. Glycerol oxidation products concentrations as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) for a fixed current densities (j) of 45 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

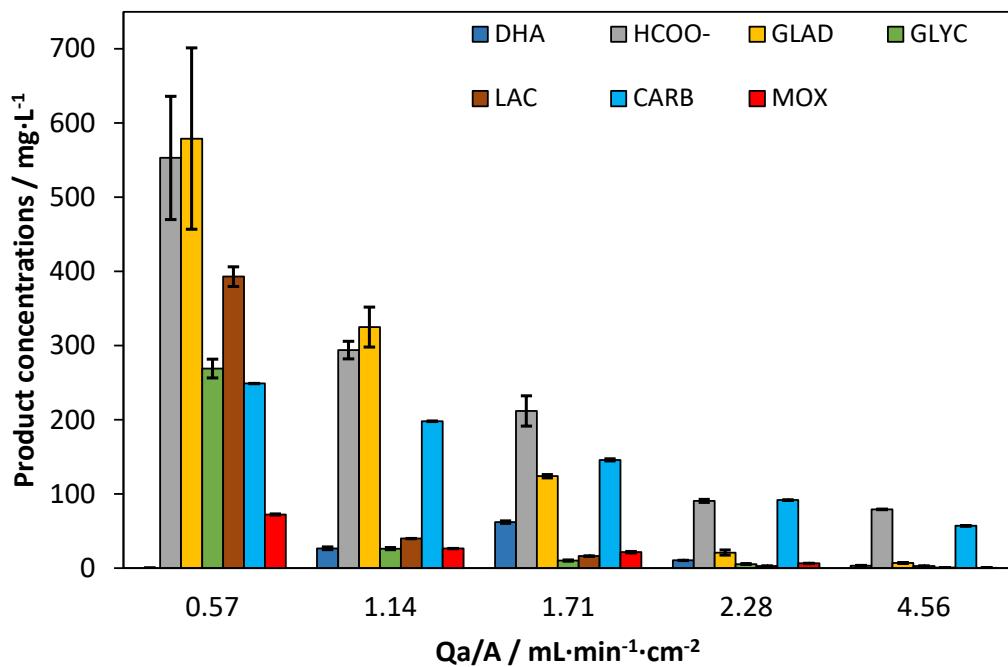


Figure S3. Glycerol oxidation products concentrations as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) for a fixed current densities (j) of 90 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

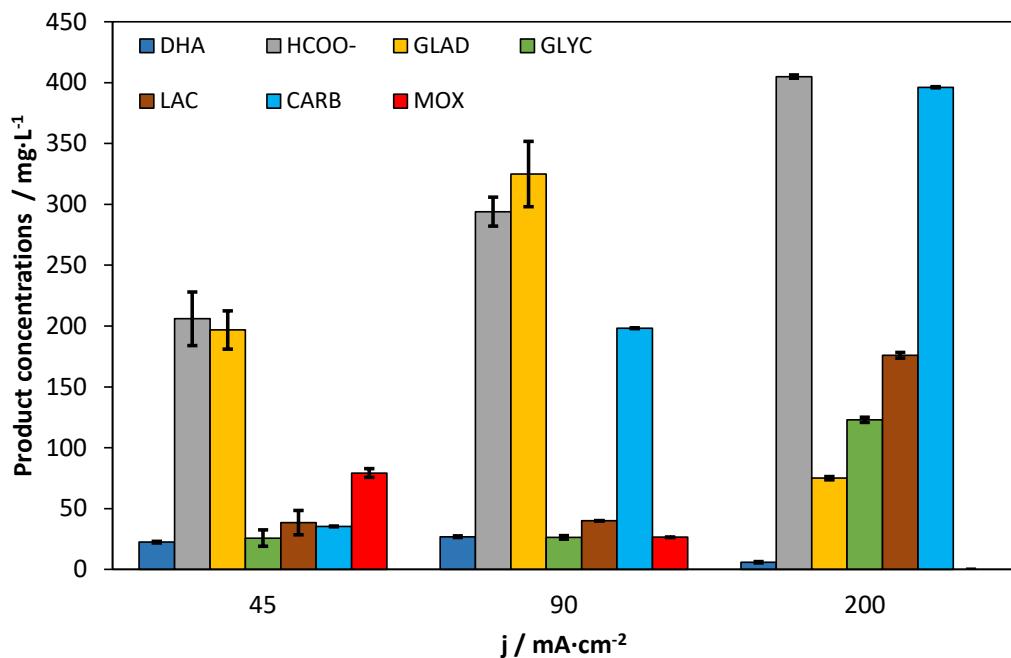


Figure S4. Glycerol oxidation products concentrations as a function of the current density (Qa/A) for a fixed anolyte flow rate per geometric anode surface area (Qa/A) of $1.14 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

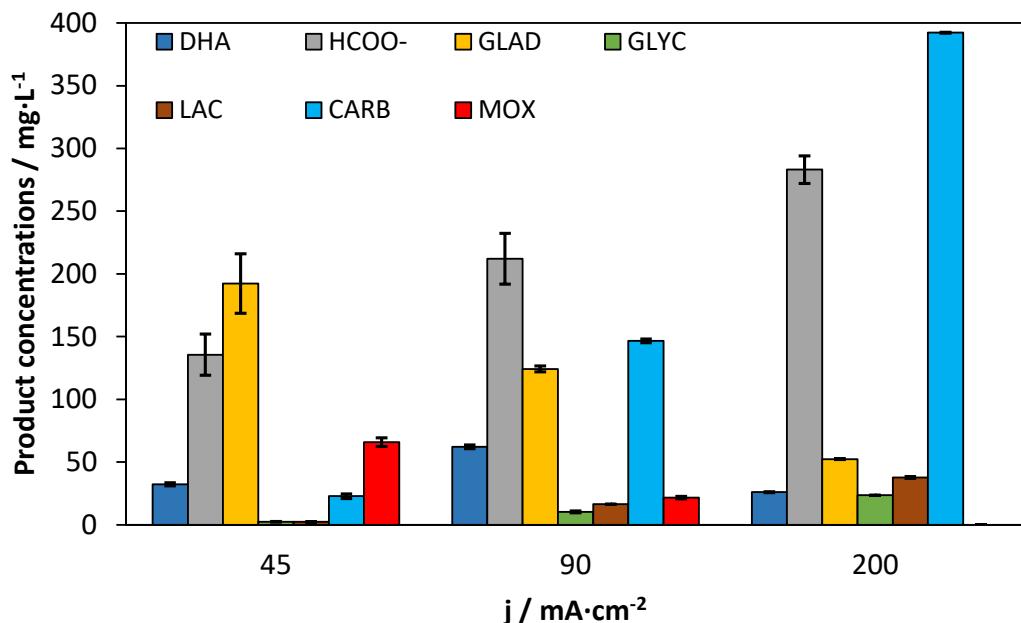


Figure S5. Glycerol oxidation products concentrations as a function of the current density (Qa/A) for a fixed anolyte flow rate per geometric anode surface area (Qa/A) of $1.71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

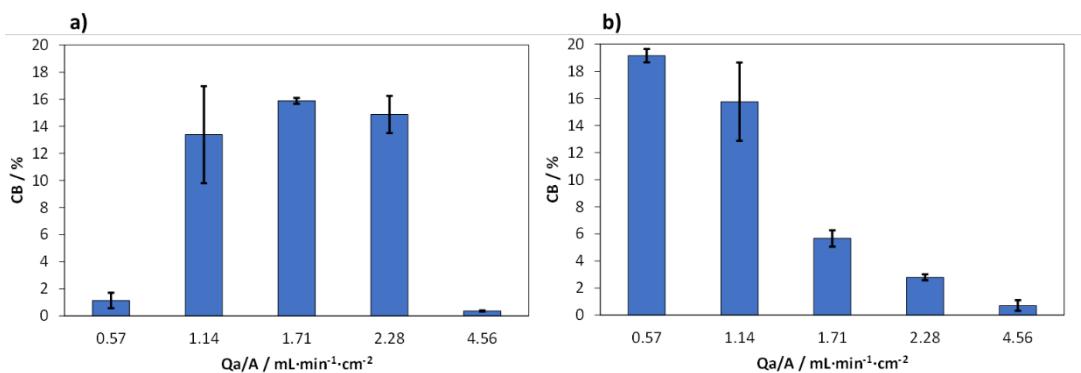


Figure S6. Carbon balance (CB) as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area for a fixed current density of **a)** 45 and **b)** 90 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively.

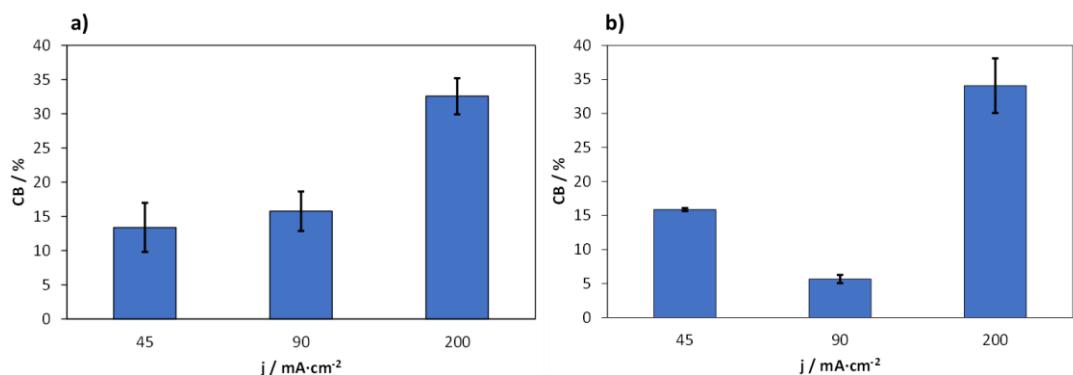


Figure S7. Carbon balance (CB) as a function of the current density for a fixed anolyte flow rate per geometric anode surface area of **c)** 1.14 and **d)** 1.71 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively.

References

- [1] S. Sabatino, A. Galia, G. Saracco, O. Scialdone, Development of an Electrochemical Process for the Simultaneous Treatment of Wastewater and the Conversion of Carbon Dioxide to Higher Value Products, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 150–159.
- [2] Q. Wang, X. Wang, C. Wu, Y. Cheng, Q. Sun, H. Yu, Enhanced electroreduction of CO_2 and simultaneous degradation of organic pollutants using a Sn-based carbon nanotubes/carbon black hybrid gas diffusion cathode, *J. CO₂ Util.* 26 (2018) 425–433.
- [3] M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, H.A. Miller, W. Oberhauser, E. Vesselli, F. Vizza, Energy Savings in the Conversion of CO_2 to Fuels using an Electrolytic Device, *Energy Technol.* 2 (2014) 522–525.

- [4] D. Wu, J. Hao, Z. Song, X.Z. Fu, J.L. Luo, All roads lead to Rome: An energy-saving integrated electrocatalytic CO₂ reduction system for concurrent value-added formate production, *Chem. Eng. J.* 412 (2021) 127893.
- [5] Y. Zhang, J. Lan, F. Xie, M. Peng, J. Liu, T.-S. Chan, Y. Tan, Aligned InS Nanorods for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 25257–25266.
- [6] Y. Pei, Z. Pi, H. Zhong, J. Cheng, F. Jin, Glycerol oxidation-assisted electrochemical CO₂ reduction for the dual production of formate, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 1309–1319.
- [7] X. Guo, S.-M. Xu, H. Zhou, Y. Ren, R. Ge, M. Xu, L. Zheng, X. Kong, M. Shao, Z. Li, H. Duan, Engineering Hydrogen Generation Sites to Promote Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate, *ACS Catal.* 12 (2022) 10551–10559.
- [8] M. Li, T. Wang, W. Zhao, S. Wang, Y. Zou, A Pair-Electrosynthesis for Formate at Ultra-Low Voltage Via Coupling of CO₂ Reduction and Formaldehyde Oxidation, *Nano-Micro Lett.* 14 (2022) 1–17.
- [9] Z. Zhang, L. Xin, J. Qi, D.J. Chadderton, K. Sun, K.M. Warsko, W. Li, Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 871–878.
- [10] M.S.E. Houache, K. Hughes, R. Safari, G.A. Botton, E.A. Baranova, Modification of Nickel Surfaces by Bismuth: Effect on Electrochemical Activity and Selectivity toward Glycerol, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 15095–15107.
- [11] C. Liu, M. Hirohara, T. Maekawa, R. Chang, T. Hayashi, C.Y. Chiang, Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst – CuO, *Appl. Catal. B Environ.* 265 (2020) 118543.
- [12] T.G. Vo, P.Y. Ho, C.Y. Chiang, Operando mechanistic studies of selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over amorphous cobalt oxide, *Appl. Catal. B Environ.* 300 (2022) 120723.

- [13] Y. Zhou, Y. Shen, J. Xi, X. Luo, Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone by PtAg Skeletons, *Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 28953–28959.
- [14] J. De Paula, Déborah Nascimento, J.J. Linares, Influence of the anolyte feed conditions on the performance of an alkaline glycerol electroreforming reactor, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 689–700.
- [15] G. Wang, J. Chen, K. Li, J. Huang, Y. Huang, Y. Liu, X. Hu, B. Zhao, L. Yi, T.W. Jones, Z. Wen, Cost-effective and durable electrocatalysts for Co-electrolysis of CO₂ conversion and glycerol upgrading, *Nano Energy.* 92 (2022) 106751.
- [16] M.S.E. Houache, R. Safari, U.O. Nwabara, T. Rafaïdeen, G.A. Botton, P.J.A. Kenis, S. Baranton, C. Coutanceau, E.A. Baranova, Selective Electrooxidation of Glycerol to Formic Acid over Carbon Supported Ni_{1-x}M_x(M = Bi, Pd, and Au) Nanocatalysts and Coelectrolysis of CO₂, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 8725–8738.
- [17] M.A. Khan, S.K. Nabil, T. Al-Attas, N.G. Yasri, S. Roy, M.M. Rahman, S. Larter, P.M. Ajayan, J. Hu, M.G. Kibria, Zero-crossover electrochemical CO₂ reduction to ethylene with co-production of valuable chemicals, *Chem Catal.* 2 (2022) 2077–2095.

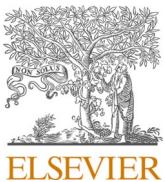
4.3. Kevin Fernández-Caso, Martí Molera, Teresa Andreu, Jose Solla-Gullón, Vicente Montiel, Guillermo Díaz-Sainz, Manuel Álvarez-Guerra, Angel Irabien. 2024. Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. Chemical Engineering Journal. 480, 147908.

Resumen

La reducción electrocatalítica del CO₂ es una alternativa prometedora para almacenar energía y producir productos valiosos, como ácido fórmico/formiato. La electrorreducción continua de CO₂ en fase gaseosa ha demostrado un gran potencial para producir altas concentraciones de ácido fórmico o formiato en el cátodo, permitiendo al mismo tiempo reacciones de evolución de oxígeno o de oxidación de hidrógeno en el ánodo. Es ventajoso utilizar una reacción de oxidación más relevante, como la de glicerol, que es un subproducto abundante del proceso actual de producción de biodiésel. Este trabajo logra con éxito acoplar la reacción de oxidación de glicerol con la electrorreducción continua de CO₂ en fase gaseosa para producir formiato, utilizando ánodos basados en espuma de Ni-Co. El electrolizador-MEA desarrollado puede alcanzar concentraciones de formiato significativamente altas de hasta 359 g·L⁻¹ con eficiencias de Faradaicas de hasta un 95%, mientras también produce dihidroxiacetona a una velocidad de 0,434 mmol·m⁻²·s⁻¹. En comparación con la literatura existente, esto representa un excelente compromiso entre las figuras de mérito relevantes y puede contribuir notablemente a una implementación futura de este enfoque de sistema electroquímico acoplado a mayores escalas.

Original abstract

Electrocatalytic reduction of CO₂ is a promising alternative for storing energy and producing valuable products, such as formic acid/formate. Continuous gas-phase CO₂ electroreduction has shown great potential in producing high concentrations of formic acid or formate at the cathode while allowing the oxygen evolution or the hydrogen oxidation reactions to occur at the anode. It is advantageous to use a more relevant oxidation reaction, such as glycerol which is a plentiful by-product of current biodiesel production process. This work successfully manages to couple the glycerol oxidation reaction with continuous gas-phase CO₂ electroreduction to formate with the implementation of Ni-Co foam-based anodes. The MEA-electrolyzer developed can achieve significantly high formate concentrations of up to 359 g·L⁻¹ with high Faradaic efficiencies of up to 95%, while also producing dihydroxyacetone at a rate of 0.434 mmol·m⁻²·s⁻¹. In comparison with existing literature, this represents an excellent trade-off between relevant figures of merit and can remarkably contribute to a future implementation of this coupled electrochemical system approach at larger scales.



Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization

Kevin Fernández-Caso ^a, Martí Molera ^b, Teresa Andreu ^b, Jose Solla-Gullón ^c, Vicente Montiel ^c, Guillermo Díaz-Sainz ^{a,*}, Manuel Álvarez-Guerra ^a, Angel Irabien ^a

^a Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, Spain

^b Facultat de Química. Departament de Ciència dels Materials i Química Física. Universitat de Barcelona / IN2UB. c/Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

^c Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080 Alicante, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Continuous CO₂ electroreduction
Gas-phase operation
Membrane electrode assembly
Single pass glycerol oxidation reaction
Ni-Co foam-based anodes

ABSTRACT

Electrocatalytic reduction of CO₂ is a promising alternative for storing energy and producing valuable products, such as formic acid/formate. Continuous gas-phase CO₂ electroreduction has shown great potential in producing high concentrations of formic acid or formate at the cathode while allowing the oxygen evolution or the hydrogen oxidation reactions to occur at the anode. It is advantageous to use a more relevant oxidation reaction, such as glycerol which is a plentiful by-product of current biodiesel production process. This work successfully manages to couple the glycerol oxidation reaction with continuous gas-phase CO₂ electroreduction to formate with the implementation of Ni-Co foam-based anodes. The MEA-electrolyzer developed can achieve significantly high formate concentrations of up to 359 g L⁻¹ with high Faradaic efficiencies of up to 95%, while also producing dihydroxyacetone at a rate of 0.434 mmol m⁻² s⁻¹. In comparison with existing literature, this represents an excellent trade-off between relevant figures of merit and can remarkably contribute to a future implementation of this coupled electrochemical system approach at larger scales.

1. Introduction

The electrochemical valorisation of CO₂, powered by renewable sources, presents a promising alternative to mitigate greenhouse gas emissions while generating value-added products. [1,2] Among these products, formic acid (HCOOH) or formate (HCOO⁻) are particularly noteworthy. Both substances have diverse industrial applications, including rubber and leather manufacturing, and emerging roles as hydrogen carrier molecules (H₂) [3,4], as well as initial reagents for low-temperature fuel cells [5–7].

Considerable progress has been made in the development of CO₂ electrolysis, using batch [8,9] or semi-batch [10,11] systems. However, in order to advance these processes to an industrial scale, continuous operation is necessary. Gas-fed CO₂ electrolyzers have demonstrated exceptional performance for the production of HCOO⁻ or HCOOH in terms of Faradaic efficiencies (FE) and energy consumptions (EC) for the target product, as well as the ability to achieve high product concentrations ([HCOO⁻/HCOOH]) [12–20]. Moreover, gas-phase CO₂ electrolyzers do not require a liquid electrolyte at the cathode, which

improves the mass transport of CO₂ [18]. This is particularly noteworthy as gas-phase CO₂ electrolyzers can produce high concentrations of the target product, which is crucial for achieving the economic and environmental sustainability of this electrochemical process [21,22], as well as satisfying the requirements of industrial applications [21,23].

Gas-phase CO₂ electrolyzers operated in a continuous mode for the production of HCOO⁻ or HCOOH have shown promising results, with most previous studies focusing on cathode performance while overlooking the anode side. The hydrogen oxidation reaction (HOR) [12,13] has been used at the anode side; however, it is an expensive process that requires an additional step of water electrolysis upstream [17] and poses safety risks, including the potential for ignition and deflagration [24]. The oxygen evolution reaction (OER) [14–20] is an energy-intensive process that only yields oxygen as a low-value added product through water oxidation [25]. Therefore, it is important to couple the gas-phase CO₂ electrocatalytic reduction towards HCOO⁻/HCOOH with a more relevant oxidation reaction to maximize efficiency [25].

In this context, recent research has shown that coupling the CO₂ electrochemical reduction reaction with an anodic reaction beyond OER

* Corresponding author.

E-mail address: diazsg@unican.es (G. Díaz-Sainz).

or HOR can be an effective strategy for improving the process by reducing cell potential and/or producing higher-value oxidized products [25–27]. Despite significant efforts to explore alternatives for relevant oxidation reactions, only a limited number of studies have successfully demonstrated the pairing of continuous CO₂ electroreduction towards HCOO⁻/HCOOH with counter-reactions of interest [28–33]. Additional information is available in Table S1 of the Supporting Information. Among the approaches listed in Table S1, only one study has reported the gas-phase operation of the cathode, while the formaldehyde oxidation reaction occurred at the anode of a MEA-flow electrolyzer, operating at current densities of 100 mA cm⁻² and ultra-low cell voltages of 0.86 V [33].

The coupling of glycerol oxidation reaction (GOR) with CO₂ electroreduction (ERCO₂) has great potential for reducing cell voltages by lowering anode potentials [26] and producing various high value-added products, such as dihydroxyacetone (DHA) [34]. Crude glycerol is obtained as a primary by-product (approximately 10 wt%) from the transesterification reaction of triglycerides with methanol or ethanol over a homogeneous basic catalyst, which is a commonly employed process in biodiesel production [35]. However, with the increasing demand for biodiesel, there will be an excess of crude glycerol, necessitating its conversion into other high-value-added products. Various glycerol chemical valorisation routes have been explored, including selective catalytic oxidation based on bio-, thermo-, electro-, photo-catalytic conversion processes [36–39].

The combination of GOR with CO₂ electroreduction has demonstrated great potential for producing valuable oxidized products, such as DHA, glyceraldehyde (GLAD), glycolate (GLCA), tartronate (TAR), HCOO⁻, among others, at the anode under alkaline conditions [40–45]. However, to date, few attempts have been made to integrate single pass GOR with continuous CO₂ reduction to HCOO⁻ [34,46–49]. This information is compiled in Table S2 of the Supporting Information, which reports the main stacked components used in the electrochemical cell, the products detected from GOR, as well as various figures of merit, including the absolute cell voltage and the supplied current density. Guo et al. [46] and Van den Bosch et al. [47] focused on the continuous co-production of HCOO⁻ from ERCO₂ and GOR in a flow reactor separated by an anion exchange and bipolar membranes, respectively. Three other studies [34,48,49] have utilized cation exchange membranes to prevent HCOO⁻ crossover from the cathode to the anode, thereby maintaining HCOO⁻ selectivity and preventing its re-oxidation. In our previous work [34], we paired the ERCO₂ to HCOO⁻ with the single pass GOR in alkaline conditions in a 10 cm² flow cell, operating in a continuous mode, and with a liquid catholyte at the cathode. Subsequently, the interesting work developed by Junqueira and co-workers [48] also successfully attempted to pair the continuous ERCO₂ towards HCOO⁻ to GOR in a 0.95 cm² flow reactor equipped with a cation exchange membrane. Lastly, Vehrenberg et al. [49] implemented a 4.5 cm² flow cell for the continuous co-valorization of CO₂ and glycerol into HCOO⁻. It is important to note that these five previous studies [34,46–49] used aqueous electrolytes in the cathode compartment, resulting in low HCOO⁻ concentrations, not exceeding 18 g L⁻¹, due to product dilution. Therefore, there are currently no precedents in the literature for employing a membrane-electrode assembly (MEA) reactor that is fed by a humidified CO₂ stream to produce highly concentrated HCOOH or HCOO⁻ solutions at the cathode while simultaneously coupling single-pass GOR to different valuable products at the anode.

Here, we report a novel electrochemical system that efficiently catalyzes ERCO₂ towards HCOO⁻ in a continuous gas-phase operation, while simultaneously conducting single step GOR at the anode to generate different C1-C3 products. Our system improves cathode performance by coupling a more relevant oxidation reaction, such as GOR, instead of HOR or OER. Through careful design of a continuous experimental setup, we assessed the joint performance of Bi Gas Diffusion Electrodes (Bi/C-GDE as cathode) and novel Ni-Co foams (as anode) [50], resulting in up to six glycerol oxidation products in the anolyte

output stream. This indicates that the distribution of glycerol oxidation products can be modified and tuned to produce high value-added product, such as DHA, employing novel Ni-Co foam anodes in a MEA configuration. Furthermore, we have obtained one of the best trade-offs among HCOO⁻ concentration, FEs, and ECs reported in literature, making our coupled electrochemical device a promising platform for efficient simultaneous CO₂ reduction and glycerol oxidation.

2. Methodology

2.1. Electrodes fabrication and characterization

In this study, carbon-supported bismuth nanoparticles (Bi/C NPs) were employed as electrocatalysts for the cathode and were shaped into a Gas Diffusion Electrode (Bi/C-GDE). The synthesis and characterization of Bi/C NPs and Bi/C-GDE were extensively described in previous studies [51]. The Bi/C-GDE consists of three layers: a carbonaceous support (Toray carbon paper, TGP-H-60), a microporous layer (MPL), and a catalytic layer (CL), as described in more detail in a previous work [51]. In brief, an MPL was air-brushed over the Toray carbon paper support, formulated with Vulcan XC-72R and PTFE (Polytetrafluoroethylene preparation, 60 wt% dispersion on H₂O, Sigma Aldrich) in a mass ratio of 40/60. The ink was then diluted in isopropanol to obtain a final slurry of 3 wt%, and sonicated for 30 min before being sprayed onto the carbon paper support using the air-brusher. After reaching a Vulcan XC-72R loading of 2 mg cm⁻², both layers were sintered at 350 °C for 30 min. Subsequently, a CL was sprayed over the MPL using the same technique. The catalytic ink was composed of Bi/C NPs in Nafion (Nafion D-521 dispersion, 5 w/w % in water and 1-propanol, 0.92 meq g⁻¹ exchange capacity) with a mass ratio of 70/30, which were then diluted in isopropanol and sonicated under the same conditions as described for the MPL. To ensure rigorous comparisons with previous studies, the loading of Bi/C NPs in the CL was kept at 0.75 mg cm⁻² for the aqueous-fed reactor and increased to 1.50 mg cm⁻² for the gas-fed MEA-reactor. As detailed in previous contributions [14,51], these Bi/C loadings were the most convenient loadings to efficiently catalyze the CO₂ reduction to HCOO⁻ under the cathode operating conditions.

Furthermore, nickel–cobalt electrocatalysts with atomic ratios of 1:2 (Ni-Co foam) were synthesized through cathodic electrodeposition on commercially available nickel foam substrates (Recemat Ni-4753, 1.6 mm thick) to be utilized as anodes for GOR in an alkaline medium. To prepare the nickel foam substrate, it was initially pre-cleaned with 2.0 M HCl to remove native oxides. The electrodeposition process employed an aqueous electrolyte composed of 0.1 M NaNO₃ and 0.1 M metal precursors (NiSO₄·6 H₂O and CoSO₄·7 H₂O).

During the electrosynthesis process, the reduction of nitrate anions occurred at -1.0 V vs. Ag/AgCl (3.5 M KCl), resulting in the simultaneous precipitation of nickel and cobalt hydroxides on the substrate. The deposition technique was carried out at room temperature for 15 min using a VMP-2 Biologic multichannel potentiostat. Subsequently, the resulting materials were subjected to thermal treatment at 350 °C in air. Detailed information on the synthesis and characterization of Ni-Co foam-based anodes can be found in previous literature [50].

The morphology and the composition of the Ni-Co foam electrodes were examined using a Quanta 200 SEM equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector. To evaluate the electroactive surface area of the Ni-Co foam anodes, electrochemical capacitance studies were performed in a standard three-electrode electrochemical glass cell. The electrolyte used was an Ar-saturated 1.0 M KOH solution. A platinum wire and a reversible hydrogen electrode (RHE) were employed as counter and reference electrodes, respectively. The experiments were carried out at ambient temperature and pressure using a PGSTAT302N system (Metrohm Autolab B. V.). For the sake of comparison, the commercial nickel foam substrate and a Pt-based particulate electrode (Pt/C-PE) [34] (with a Pt/C loading of 1.0 mg cm⁻² and prepared by deposition of carbon-supported Pt nanoparticles (Pt/C)

(20 wt%, particle size ≤ 5 nm, Sigma Aldrich) onto a Toray carbon paper (TGP-H-60)) were also evaluated. Also, the response of the bare Toray carbon paper and a Toray carbon paper modified with Vulcan XC-72R (carbon loading of 0.8 mg cm $^{-2}$) were also performed to properly evaluate the contribution of the Pt nanoparticles. In all cases, portions of about 1 cm 2 (geometric area) were analysed.

2.2. Experimental setup

In this study, we used two types of electrodes, namely Bi-GDE and Ni-Co foam, which were prepared and characterized prior to their use as working (cathode) and counter (anode) electrodes, respectively. Both electrodes had a geometric surface area of 10 cm 2 and were incorporated in a continuous filter press electrochemical reactor. Initially, the experimental set-up comprised two peristaltic pumps (Watson Marlow 320, Watson Marlow Group), and a potentiostat-galvanostat (Arbin Instruments, MSTAT4) when a liquid catholyte was fed to the cathode compartment of the filter-press reactor (**Fig. S1a** of the **Supporting Information**). In this case, the catholyte employed at the cathode side consisted of a solution of 0.5 M KCl (potassium chloride, pharma grade, PanReac AppliChem) + 0.45 M KHCO₃ (potassium hydrogen carbonate, pharma grade, PanReac AppliChem). This aqueous-fed approach was chosen to enable a rigorous comparison between our results and those of our previous work, where we coupled GOR with Pt-based anodes [34]. Subsequently, experiments were carried out by delivering a vapour CO₂ feed to the cathode. **Fig. S1b** of the **Supporting Information** illustrates a simplified scheme of the experimental set-up employed, when the humidified CO₂ stream is supplied to the MEA-reactor. A Vapour Delivery Module (Vapour Delivery Module, Bronkhorst) was used to continuously

supply the CO₂/water gas mixture (instead the peristaltic pump to drive the liquid catholyte). The humidified CO₂ stream was fed through the Bi-GDE, maintaining a molar ratio stream per mole of CO₂ and geometric area of working electrode of 0.02 mol H₂O [mol CO₂ cm 2] $^{-1}$. These cathodic operating conditions were selected according to a previous study of our research group, which used OER as anodic reaction [14]. For both experimental setups (**Fig. S1a** and S1b of the **Supporting Information**), the anolyte was composed of an aqueous solution of 1.0 M KOH (potassium hydroxide, 85% purity, pharma grade, PanReac AppliChem) + 1.0 M GLY (glycerol, 99% purity, ReagentPlus, Sigma Aldrich).

Fig. 1 illustrates the internal structure of the filter press reactor configuration with stacked components (Micro Flow Cell, ElectroCell, A/s). The cathodic and anodic compartments of the CO₂ electrolyser are separated by a Nafion 117 cation exchange membrane (Alfa Aesar) to prevent reactant mixing. A leak-free Ag/AgCl 3.5 M KCl reference electrode was positioned near the working electrode in the anodic compartment. In the case of an aqueous-fed reactor, a liquid flow distributor was placed between the cathode and the membrane to measure HCOO⁻ in the output catholyte stream (**Fig. 1a**). When the reactor configuration operates in a gas-phase operation, the Bi-GDE, Nafion 117 membrane and Ni-Co foam were assembled to form the MEA-reactor (**Fig. 1b**).

The experiments were performed in duplicate, with a single pass of reactants through the electrochemical reactor in both the cathodic and anodic compartments, and a duration of 3600 s. The experiments were carried out under ambient conditions of pressure and temperature. Samples of catholyte and anolyte were collected every 900 s. To measure DHA and GLAD concentrations in alkaline media, the anolyte sample

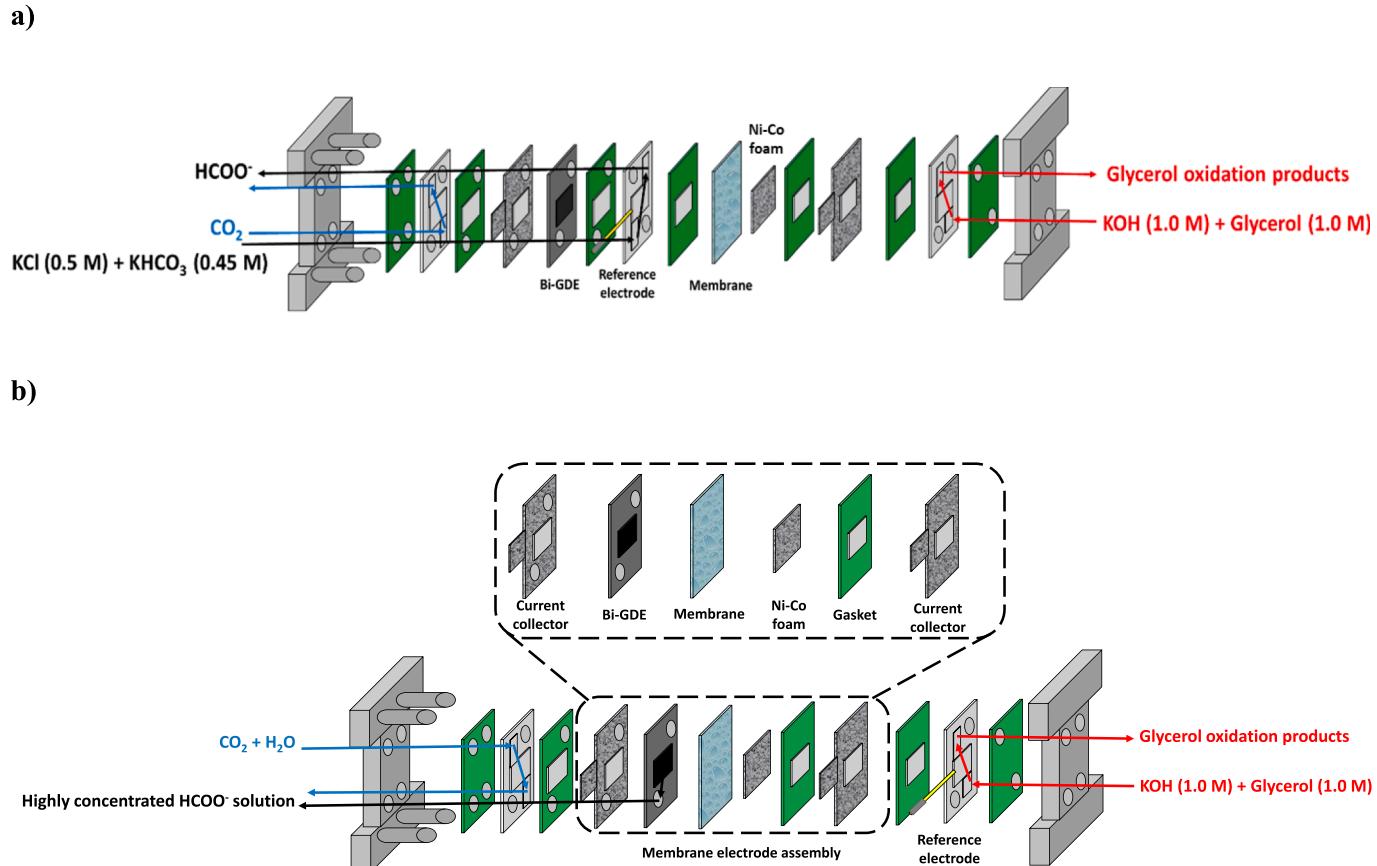


Fig. 1. Schematic illustration of CO₂ filter press reactor with stacked components, working with (from left to right) a Bi-GDE (as working electrode); a cationic exchange membrane (Nafion 117) as compartment separator; and the novel Ni-Co foam (as counter electrode), in which **a**) the catholyte flow distributor was placed between the membrane and the cathode and (aqueous-fed reactor with a liquid catholyte) **b**) both Bi-GDE, Nafion 117 and Ni-Co foam anode conform the MEA-system fed with a humidified CO₂ stream at the cathode side.

was neutralized with a 1.0 M H₂SO₄ solution (Sulfuric acid, 98% purity, pharma grade, PanReac AppliChem). Additionally, samples were collected every 15 min from the output stream at the anode side to measure the concentrations of the different glycerol oxidation products, assess glycerol conversion, and estimate the carbon balance.

2.3. Analytical techniques

Ion chromatography was employed to determine the concentration of HCOO⁻ in the cathode outlet stream and anolyte. A Dionex ICS system equipped with an AS9 – HC column and Na₂CO₃ as the eluent was used for this purpose. The eluent was prepared at a concentration of 4.5 mM and a flow rate of 1 mL min⁻¹.

The oxidation products of glycerol, including DHA, GLAD, TAR and GLYC, were quantified using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) equipped with a diode array detector. An Agilent 1100 series VWD was used in combination with an ion exchange column composed of a sulfonated styrene/divinylbenzene monodisperse matrix (Hi-Plex-H, 300 × 7.7 mm, Agilent). The eluent consisted of a mixture of an aqueous phase solution of 5 mM H₂SO₄ and an organic phase of acetonitrile (Acetonitrile CHROMASOLVTM Plus, for HPLC ≥ 99.9 %) at a volumetric ratio of 94/6 v/v %, respectively. The eluent flow rate was fixed at 0.6 mL·min⁻¹, and the column temperature was set at 50 °C. A constant injection volume of 50 µL was used for all samples.

The glycerol concentration in the output stream was measured using Attenuated Total Reflection (ATR, PerkinElmer) - Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR, PerkinElmer) in the wavelength range between 1000 and 1100 cm⁻¹. The concentration of carbonates (CARB) in the form of inorganic carbon present in the output stream of the anodic compartment was determined using a total organic carbon analyser (TOC).

The average concentration value of all compounds was calculated, and figures of merit were employed to assess the overall performance of the electrochemical process. The equations for the figures of merit are reported in Equations S1-S11 of the *Supplementary Information* (SI).

3. Results and discussion

3.1. Electrode characterization

The characterization of the Ni-Co foam anodes previous testing was explained in more detail in a previous contribution [50]. This section will be focused on the characterization of Ni-Co foam anodes after galvanostatic tests. Fig. S2a of the *Supporting Information* shows the post-mortem macroscopic appearance of the Ni-Co foam anode, evidencing that the lighter grey areas are the external side of commercial nickel foam substrate. Furthermore, in the Fig. 2 it is also observed that a part of the coating has delaminated (low mechanical resistance), meanwhile the lighter areas show the nickel foam substrate. EDS mapping, detailed in the Fig. S2b of the *Supporting Information*, also contrast this affirmation, in which the point 2 does not present cobalt on the nickel foam surface. Thus, the mechanical properties of the Ni-Co coating should be improved to avoid erosion at the external surface by the assembly with other components or internally by the electrolyte flow at high rates. However, at the internal surface of the 1.6 mm foam electrode, the Ni-Co electrocatalyst is preserved on the nickel substrate as seen in the points 1 and 3 of the EDS spectra (Fig. S2b of *Supporting Information*), and the observed erosion was not considered significant. Figure S3 provides additional evidence of the coating condition. It reveals that some coatings (points 2 and 3) of the second sample of Ni-Co foam-based anode have experienced delamination. Additionally, EDS mapping shows the presence of K⁺ cations from the anolyte.

3.2. HCOO⁻ from CO₂ with a liquid catholyte: Effect of pairing GOR with Ni-Co foams anodes vs platinum particulate anodes.

Initial tests were conducted to evaluate the feasibility of using Ni-Co foam anodes in our experimental setup for GOR. In these preliminary tests, we pumped aqueous electrolyte into the cathode compartment at a specific flow rate per geometric cathode surface area (Q_c/A) (0.57 and 0.15 mL min⁻¹ cm⁻²) to compare the results with our previous approaches using Pt-based particulate anodes (Pt/C-PE) [34]. The performance of these two systems was compared under the same experimental set-up and operating conditions, and the results are summarized in Table S3 of the *Supporting Information*. The Bi/C NPs loading at cathode

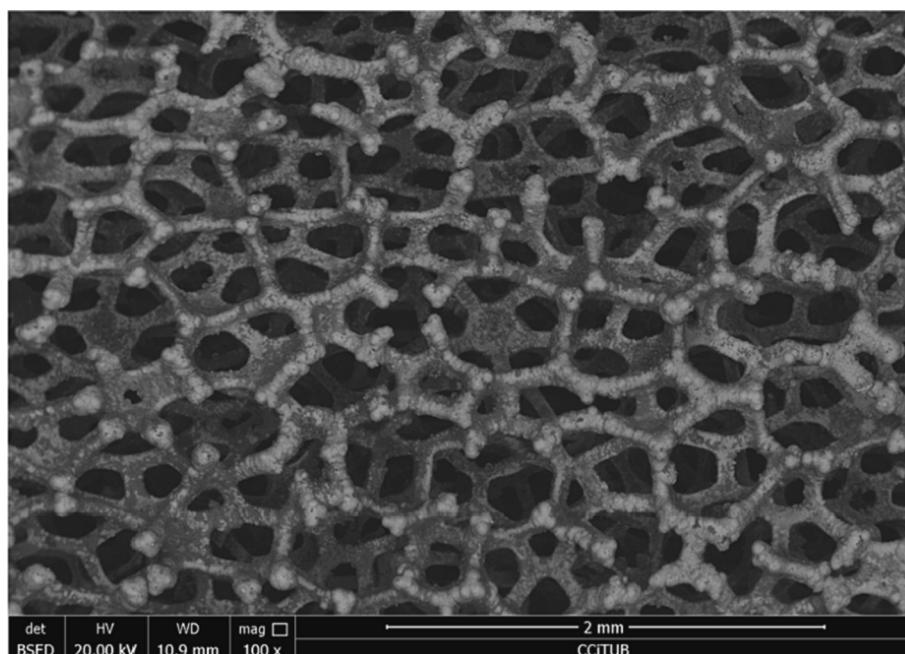


Fig. 2. SEM image of the Ni-Co foam anode employed (sample 1) after the electrolysis in galvanostatic conditions.

was fixed at 0.75 mg cm^{-2} since the best results were obtained with these loadings in our previous work with a catholyte-fed reactor [51].

Initially, we set the Qa/A of $0.57 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ and j of 45 mA cm^{-2} , resulting in relatively low HCOO^- concentrations in the catholyte of 0.72 g L^{-1} . However, this approach gives rise to a significant reduction in absolute cell voltages, from 3.46 V [34] to 2.69 V , primarily attributed to a decrease in anode potential. This significant decrease in anode potential could be related to a mere increase in the electroactive surface area of the Ni-Co foam anodes. To evaluate this question, electrochemical capacitance measurements were performed. The results are shown in Figure S4 of the Supporting Information and clearly indicate that the electroactive surface area of the Ni-Co foam anodes (in terms of capacitance) is comparable (slightly smaller) with that obtained with the Pt/C-PE but not larger. In consequence, the decrease in anode potential cannot be justified in terms of an increase in the electroactive surface area of the Ni-Co foam anodes.

Due to the reduction in absolute cell voltages, the energy consumption was slightly lower, measuring $220 \text{ kWh kmol}^{-1}$, which represents a 6 % decrease compared to Pt/C-PE-anodes (Table S3 of the Supporting Information).

Interestingly, increasing Qa/A to $2.28 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ resulted in an increment of up to 15 % in HCOO^- concentrations in the cathode (0.83 g L^{-1}) and improved FEs and production rates to 74 % and $1.74 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectively. Under these conditions, ECs of $165 \text{ kWh kmol}^{-1}$ were achieved, which almost represents a 40% reduction compared to our previous work using Pt/C-PE [34].

By adjusting the current density to 90 mA cm^{-2} and the catholyte flow rate to $0.15 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, similar HCOO^- concentrations of approximately 7 g L^{-1} in the catholyte stream (Table S3 of the Supporting Information) were obtained with the different anodes. Similarly, comparable FEs and production rates of 83 % and $3.87 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectively, were observed. Notably, the use of Ni-Co foam anodes resulted in a significant reduction in energy consumption (approximately 27 %) compared to our previous work [34].

Table S3 of the Supporting Information also shows a further comparison with our previous studies of the research group using the same reactor configuration, Bi/C-GDE and cathode operating conditions (catholyte flow rate per geometric surface area and current density) paired with the OER. These experiments were conducted with a commercial Dimensionally Stable Anode (DSA/O₂) [DSA/O₂ (Ir-MMO (mixed metal oxide) on platinum)] [51]. In summary, the catholyte-fed reactor produced similar HCOO^- concentrations at the cathode to those obtained by pairing the OER with the DSA/O₂ (Table S3 of the Supporting Information). In contrast, by working at current densities and Qc/A of 45 mA cm^{-2} and $0.57 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectively, low anode potentials were registered (1.20 V vs. Ag/AgCl), allowing to decrease the absolute cell voltage to 2.33 V respect to the value of 3.00 V obtained when the DSA/O₂ was employed to catalyze the OER. This low cell voltage value significantly reduced the ECs to $165 \text{ kWh kmol}^{-1}$, which represents a drop of almost 20 % compared with the OER-based system (Table S3 of the Supporting Information). Surprisingly, at higher current densities of 90 mA cm^{-2} and at low Qc/A of $0.15 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, an absolute cell voltage of 3.40 V was measured versus the value of 3.10 V attained by OER-based system, and thus increasing the ECs from to 186 to $219 \text{ kWh kmol}^{-1}$.

Another advantage of this coupled electrochemical system lies in the production of value-added oxidized products from glycerol at the anode. In summary, the main oxidized product from GOR with FEs ranging between 50 and 60 % was HCOO^- (Figure S5), which was measured at modest concentrations in the anolyte stream ($<0.4 \text{ g L}^{-1}$) as can be checked in the Figure S6. On the other hand, the FEs (Figure S5) and production rates (Figure S7) of C3 oxidized products, such as DHA or GLAD, from GOR tended to increase with higher space velocities. Nevertheless, it is important to note that higher space velocities result in lower product concentrations (Figure S6) and carbon balance (Figures S8). Detailed information about the concentrations of glycerol

oxidized products in the output anolyte stream of the catholyte-fed reactor, their FEs, and production rates can be found in Tables S4-S8 of the Supporting Information. The performance of the GOR can also be evaluated using other figures of merit, such as the glycerol conversion, the carbon balance and the overall Faradaic efficiency of each test, as summarized in Table S9, indicating successful quantification of a significant portion of the glycerol oxidation products.

The use of Ni-Co foam based anodes resulted in promising results, particularly reduced cell voltages compared to our previous work with Pt/C-PE [34] and similar HCOO^- production rates in the cathode, which has resulted in low ECs. In particular, by pumping a Qa/A of $2.28 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, interesting performances in terms of FEs and production rates were achieved, surpassing our previous approach with Pt-based anodes [34]. Nevertheless, the employment of a liquid catholyte gives rise to low HCOO^- concentrations at the cathode ($<7 \text{ g L}^{-1}$), and therefore, it is of interest to work with a humidified CO_2 stream at the cathode with the aim of achieving much higher HCOO^- concentrations and closer to industrial requirements.

3.3. Gas-phase operation to increase the HCOO^- concentration at the cathode

In this section, the coupling of GOR with HCOO^- production at the cathode in a gas-fed MEA-reactor was evaluated and compared with previous studies on the same electrochemical system and operating conditions in which Pt/C-PE were used as anodes to catalyze GOR. Additionally, to minimize ohmic resistance and reduce cell voltages, the use of a MEA system with a Ni-Co foam anode assembled with the membrane and cathode is studied thus ensuring a sufficient wetting of the cation exchange membrane (see Fig. 1b). The integration of an MEA-system with a humidified CO_2 stream offers a promising solution for attaining significantly higher HCOO^- concentrations compared to the catholyte-fed reactor setup. As previously stated, the Bi/C NPs loading at cathode was fixed at 1.50 mg cm^{-2} for all vapour-fed electrochemical tests according to a previous work [14].

Preliminary tests in gas-phase operation were conducted with Pt/C-PE (commercial carbon-supported Pt nanoparticles (20 wt% metal content) with a catalyst loading of 1.00 mg cm^{-2}) [34] as anodes to catalyze GOR, resulting in HCOO^- concentrations of about 89.5 g L^{-1} at $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ molar ratio and current densities of $0.02 \text{ mol H}_2\text{O} [\text{mol CO}_2 \text{ cm}^2]^{-1}$ and 45 mA cm^{-2} , respectively. However, the resulting FEs and production rates for this product were 56 % and $1.32 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectively, which were lower than those obtained with Ni-Co foams-based anodes (Table 1). In addition, high absolute cell voltages of 4.95 V were recorded, which were attributed to the high anode potentials (3.73 V vs. Ag/AgCl), resulting in elevated energy consumptions of up to $467 \text{ kWh kmol}^{-1}$, representing an increase of approximately 110 % compared to the electrochemical system with Ni-Co foam-based anodes.

Table 1 also summarizes the results obtained under the same operating conditions of $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ molar ratio ($0.02 \text{ mol H}_2\text{O} [\text{mol CO}_2 \text{ cm}^2]^{-1}$), current density (45 mA cm^{-2}), and anolyte flow rate per geometric anode surface area (Qa/A) of $0.57 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, using the Ni-Co foam anodes in an MEA system. The cathode potentials remained similar (-1.00 V vs. Ag/AgCl), while the anode potential was slightly more positive (2.29 V vs. Ag/AgCl) than that obtained by pairing the OER (2.00 V vs. Ag/AgCl) [14] under the same conditions (see Table 1). HCOO^- concentrations of up to 172 g L^{-1} were obtained with promising values of the different figures of merit used to assess cathode performance. The FEs and production rates towards this target product were approximately 80 % and $1.86 \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectively. However, despite achieving lower HCOO^- concentrations measured and a slightly higher absolute cell voltage of 3.29 V , the EC was adversely affected, with a value of $221 \text{ kWh kmol}^{-1}$. This was nearly 17 % higher than the value obtained with the OER-based system ($189 \text{ kWh kmol}^{-1}$) [14].

The results obtained with the catholyte-fed reactor (see section 3.2.) indicated that by increasing Qa/A to $2.28 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ HCOO^-

Table 1

Bi/C-GDE (with catalyst loading of 1.50 mg cm^{-2}) performance in the HCOO⁻ production in the gas-fed MEA reactor system by working with at a H₂O/CO₂ molar ratio per geometric surface area and a current density of $0.02 \text{ molH}_2\text{O} [\text{molCO}_2 \text{cm}^2]^{-1}$ and 45 mA cm^{-2} , respectively, taking into account (i) the counter electrode and the oxidation reaction of the anode which can be glycerol (GOR) which can be catalyzed by the Pt/C-PE (preliminary tests) or the Ni-Co foam (this work); or water oxidation (OER) boosted by DSA/O₂[14]; (ii) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Qa/A]; (iii) the absolute cell voltage; (iv) the anode potential; (v) the cathode potential; (vi) the HCOO⁻ concentration [HCOO⁻]; (vii) the Faradaic efficiency [FE] towards HCOO⁻; (viii) the production rate of HCOO⁻ [rHCOO⁻]; (ix) the energy consumption per kmol of HCOO⁻ [EC]; and (x) the standard deviation (%)

Counter-electrode	Qa/A ($\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Absolute cell voltage (V)	Anode potential (V)	Cathode potential (V)	[HCOO ⁻] (g L ⁻¹)	FE for HCOO ⁻ (%)	r _{HCOO⁻} (mmol m ⁻² s ⁻¹)	EC (kWh kmol ⁻¹)	Standard deviation (%)
Pt/C-PE - GOR	0.57	4.95	3.73	-1.22	89.5	56.1	1.32	467	0.79
Ni-Co foam - GOR		3.29	2.29	-1.00	172.5	79.9	1.86	221	3.18
Pt/C-PE - GOR	2.28	5.06	3.75	-1.31	77.4	39.9	0.92	700	2.89
Ni-Co foam - GOR		3.40	2.39	-1.01	359.5	95.1	2.21	192	0.98
DSA/O ₂ - OER	0.57	3.00	2.00	-1.00	337.0	89.1	2.08	189	3.44

concentrations can be improved at the cathode, thereby improving the figures of merit analyzed [52]. This improvement may be attributed to an optimized balance between membrane hydration and potassium availability near the catalyst surface, which facilitates the collection of concentrated HCOO⁻ directly from the cathodic stream [16].

By also increasing Qa/A from 0.57 to $2.28 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in gas-phase operation, a relevant improvement of the figures of merit associated with HCOO⁻ production at the cathode were observed. Concentrated HCOO⁻ solutions of up to 359 g L^{-1} ($>30 \text{ wt\%}$) were produced with high FEs of 95 % and promising ECs of $192 \text{ kWh kmol}^{-1}$. These are outstanding numbers that evidence that the coupled electrochemical device can achieve comparable HCOO⁻ production to previous approaches paired with the OER and using the same experimental set-up [14].

3.4. Analysis of the effect of the anolyte flow rate on the glycerol oxidation products distribution coupled with the gas-phase operation in the cathode

This section focuses on evaluating the distribution of glycerol oxidation products, production rates and FEs of detected products in the anolyte output stream (calculated using Equations S1-S11 from the Supporting Information) during the gas-phase CO₂ reduction reaction to HCOO⁻ at the cathode (section 3.3). Fig. 3 presents an assessment of the FEs (3a) and production rates (3b) of the main products detected from GOR in the anolyte output stream of the MEA reactor for different Qa/A values of $0.57 \text{ and } 2.28 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$, respectively, for easy comprehension.

Initial experiments were conducted under the same operating conditions as previous studies [14], including an anolyte flow rate per geometric anode surface area of $0.57 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$, a current density of 45 mA cm^{-2} , and a H₂O/CO₂ molar ratio per geometric cathode surface area of $0.02 \text{ mol H}_2\text{O} [\text{mol CO}_2 \text{cm}^2]^{-1}$. HCOO⁻ was the primary product obtained from GOR under the above specific operating conditions, with an interesting FE of up to 48.62 % and a production rate of $850 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. In addition, the production of C2 products, such as GLYC, was quantified with FEs and production rates of 13.91 % and $180.68 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ respectively. At the given current densities, CARB, the most oxidized product, was obtained with a FE and production rate of up to 11.12 % and $110.50 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectively. Promising FEs and production rates were also achieved for 3 carbon products such as GLAD (7.37 % and $172.04 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) and TAR (1.52 % and $8.80 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), respectively. Finally, under alkaline conditions, a high value-added product such as DHA, was produced with FE and production rate of 4.23 % and $98.83 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectively. Table S10 in the Supporting Information provides detailed information on the FEs and production rates of each product detected from GOR.

A comprehensive analysis of the oxidation products and carbon balance of 2 %, with an overall FE of 86 % (Table S10 in the Supporting Information) was conducted. This implies that most of the products from GOR were successfully detected. The remaining FE could be attributed to trace amounts of gaseous products, such as CO₂ generated from GOR, and/or the more competitive and reactive OER, which may have been influenced by the high concentration of KOH in the anolyte [53,54].

Although some products, such as DHA, are well-known to be unstable in alkaline conditions [44], reducing the residence time of DHA in this medium, before neutralization with 1.0 M H₂SO₄, that is, by simply operating at higher anolyte flow rates per geometric anode surface area, was shown to be a convenient alternative [34]. To get further insights on this, an additional test was conducted anolyte flow rates per geometric anode surface area of $2.28 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Under these anode conditions, the FEs towards HCOO⁻ decreased to 34.82 %, while the formation of CARB with an FE of 21.57 % increased, as shown in Fig. 3a. The production rates of HCOO⁻ and CARB were also affected, with values of $609 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ and $215 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectively. This could be attributed to CARB being formed from further oxidation of HCOO⁻ anion over the catalyst surface, which may explain the reduction in FE and production rate of HCOO⁻ for this Qa/A value [55]. At an anolyte flow rate per geometric anode surface area of $2.28 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$, GLYC was not detected in the anode side, possibly because GLYC is correlated with the re-oxidation of GLYAC anion, which comes from the GLAD reaction pathway (Fig. 3c). Similarly, TAR was also not detected in the anolyte output stream of the filter press reactor, and its detection was associated with the same reaction pathway as the GLYAC anion. In contrast, there was a slight increase in the FEs and production rates of GLAD, which were 8.8 % and $205.34 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectively. This increase may be attributed to the low residence time of GLAD, resulting in lower re-oxidation of this compound into other more oxidized compounds such as GLYC, TAR or HCOO⁻ (Fig. 3c).

Lastly, Figure S9 of the Supporting Information also shows that all oxidation products had lower concentrations by increasing Qa/A from $0.57 \text{ to } 2.28 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$, except for DHA concentration, which slightly increased from 94 to 103 mg L^{-1} . The FEs and rates for DHA were increased from 4.23 % and $98.83 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectively, to 18.62 % and $434 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectively, indicating that higher amounts of this relevant product can be obtained in alkaline conditions by controlling the anolyte flow rate pumped to the filter press reactor.

3.5. Pairing GOR to ERCO₂ as pathway to improve trade-offs in the figures of merit

Numerous recent studies have explored the electrocatalytic reduction of CO₂ to HCOO⁻ or HCOOH in continuous gas-phase operation, many of them reporting notable performances (Fig. 4) [12–20]. These

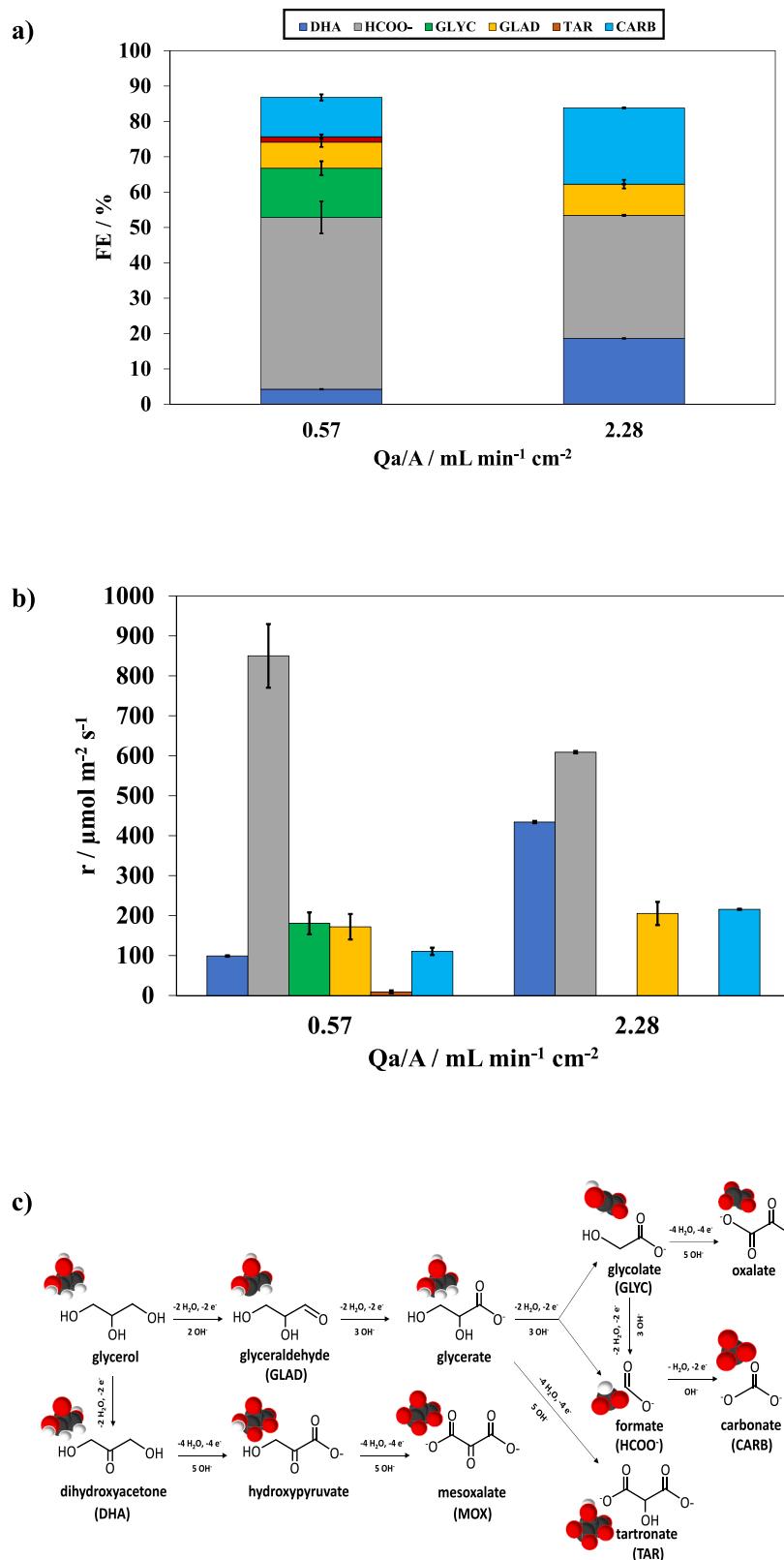


Fig. 3. a) Faradaic Efficiencies [FE] and b) production rates [r] of the different detected products from GOR in the gas-phase MEA reactor as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) with a single-pass operation though the anode compartment at fixed values of the H_2O/CO_2 molar ratio per geometric cathode surface area and the current densities of $0.02 \text{ mol } H_2O [\text{mol } CO_2 \text{ cm}^2]^{-1}$ and $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. c) Possible reaction pathways for the electrochemical oxidation of glycerol to various value-added products in alkaline medium. Adapted from ref.[43].

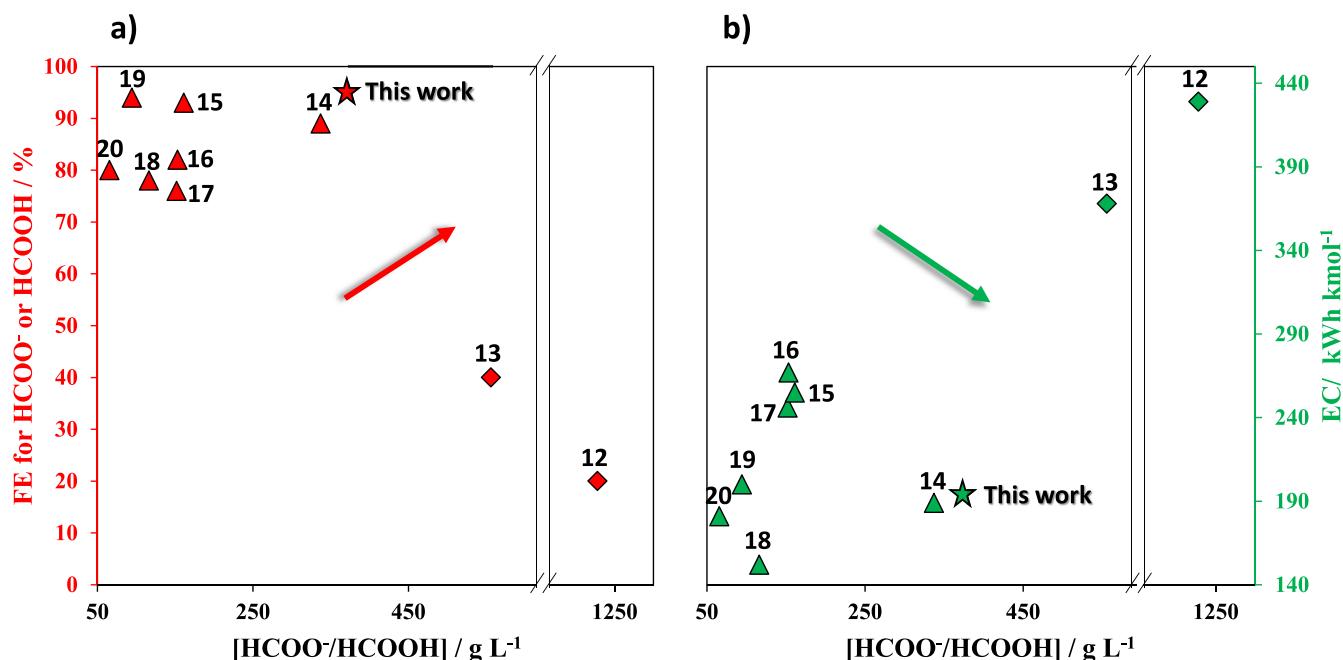


Fig. 4. Current state of the art for the continuous gas-phase CO₂ electrocatalytic reduction to HCOOH or HCOO⁻ in terms of two figures of merit: a) the Faradaic efficiency of HCOO⁻/HCOOH [FE] (represented by red filled symbols); and b) the energy consumptions per kmol of HCOO⁻ or HCOOH [EC] (represented by green filled symbols) as a function of the target product concentration [HCOO⁻/HCOOH]. The studies represented by diamond shapes (◆ ◇) have employed the HOR as the oxidation reaction (refs. 12 and 13); whereas the references with triangle shapes (▲ ▲) have employed the OER as the oxidation reaction (refs. 14, 15, 16, 17, 18, 19 and 20). The star symbol (★ ★) represents the data obtained in this study, which has developed the GOR at the anode.

findings bring us closer to realizing larger scale applications of this process. For instance, Fan et al. [12] and Xia et al. [13] reported HCOOH concentrations of about 500 g L⁻¹ using a three-compartment reactor, with FEs towards the target product not exceeding 40 %, while the HOR takes place on the anode surface (Fig. 4a). Fig. 4b shows that these approaches with three-compartment reactors achieved ECs above 350 kWh per kmol of HCOOH (equivalent to 7.60 kWh kg⁻¹). In contrast, all other references included in Fig. 4 used the OER at the anode and reached excellent results in terms of the different figures of merit analysed.

Díaz-Sainz et al. [14] obtained one of the best trade-offs between the figures of merit with HCOO⁻ concentrations, FEs and ECs of 337 g L⁻¹, 89 % and 180 kWh kmol⁻¹, respectively, at current densities of 45 mA cm⁻². Lin and co-workers [15] obtained HCOOH concentrations of up to 161 g L⁻¹ with interesting FE towards this product and EC of 93% and 255 kWh kmol⁻¹, respectively, by pairing the OER at the anode in acidic conditions with an 0.5 M H₂SO₄ solution. Li et al. [16] achieved promising HCOO⁻ concentrations of 153 g L⁻¹ with FEs and ECs at 80 % and 267 kWh per kmol of HCOO⁻, respectively, using a two-compartment reactor. Similarly, Yang et al. [17] obtained HCOOH concentrations of up to 151.8 g L⁻¹ with FEs and ECs for this product of 76 % and 246 kWh kmol⁻¹, respectively, by implementing a three-compartment reactor. Lee and co-workers [18] achieved promising HCOO⁻ concentrations of 116 g L⁻¹ with ECs of only 152 kWh per kmol of target product by employing the cationic exchange membrane as the electrocatalyst support. Another approach conducted by Yang et al. [19], with a three compartment reactor, obtained HCOOH concentrations of 94 g L⁻¹ at promising FEs towards this product and ECs of 94 % and 200 kWh kmol⁻¹, respectively. Finally, De Mot et al. [20] obtained HCOO⁻ concentrations of 65.4 g L⁻¹ with FEs of up to 80 % at ECs of 181 kWh kmol⁻¹. More information about these approaches, as well as other parameters of interest, are detailed in the Table S11 of the Supporting Information.

Among the different approaches reported in the literature, only the one by Fan et al. [12] meets the concentration requirements for HCOOH (>85 wt% or 1020 g L⁻¹ which is the most common product concentration in the market [56,57]), albeit with low FEs of 20% towards this

product and EC up to 429 kWh kmol⁻¹ (corresponding to 9.32 kWh kg⁻¹). Two other approaches [13,14] achieve target product concentrations higher than 21 wt% [21,23], and only one [14] of them demonstrates both high product concentrations and promising FEs and ECs for these products by pairing the OER at the anode. Nevertheless, none of these works manages to pair a more relevant oxidation reaction than HOR or OER at the anode side. Despite several challenges to becoming commercially viable, the electrochemical production of HCOO⁻ or HCOOH from CO₂ shows promise [23]. Recent literature has documented remarkable results, and in particular, the present work achieves high product concentrations (359 g L⁻¹), excellent FEs (95%), and low EC (192 kWh kmol⁻¹). These findings represent an interesting trade-off in the continuous gas-phase CO₂ electrocatalytic reduction to HCOO⁻/HCOOH. Furthermore, what sets this approach apart is its ability to reach this milestone by coupling a more relevant oxidation reaction, namely GOR, rather than OER or HOR.

4. Concluding remarks

The recent literature on continuous electrochemical production of HCOO⁻ or HCOOH from CO₂ has focused on developing gas diffusion electrodes that acts as working electrodes, which are more active and stable. One of the main challenges in this process is overcoming the mass transport limitations of CO₂, which can be achieved by feeding a humidified CO₂ stream at the cathode side. On the other hand, all approaches that have demonstrated notable performances in terms of target product concentrations in continuous gas-phase electrocatalytic CO₂ conversion to HCOO⁻ or HCOOH have employed the OER at the anode, resulting in a significant portion of the supplied energy being wasted on the production of a low value-added product, such as O₂. Other studies have explored the utilization of the HOR at the anode of three-compartment electrochemical reactors to facilitate proton release and thereby reducing operating cell voltages. Nevertheless, it is important to consider that the cost associated with H₂ feed may pose a significant economic penalty for such processes. In this sense, the utilization of single-pass operation, along with the introduction of

innovative Ni-Co foam-based anodes as demonstrated in this research, offers the opportunity to achieve high value-added products through GOR. In this study, by fixing the H₂O/CO₂ molar ratio per unit of cathode geometric surface area to 0.02 mol H₂O [mol CO₂ cm⁻²]⁻¹, promising HCOO⁻ concentrations and FEs towards this product of 359 g L⁻¹ and 95 % were achieved at the cathode output stream, respectively. Furthermore, interesting ECs of up 192 kWh per kmol of HCOO⁻ were also obtained under these conditions, which represents one of the best trade-offs in the figures of merit analyzed. The reduced electrode spacing of the MEA allows for lower ohmic resistance, leading to decreased cell voltages and higher concentrations of HCOO⁻ and lesser-oxidized products of high-value added by reducing the anodic potentials. Interestingly, encouraging DHA productions in alkaline conditions were achieved with FEs and production rates for this product of up to 19 % and 0.437 mmol m⁻² s⁻¹, respectively, at anolyte flow rates per geometric anode surface area of 2.28 mL min⁻¹ cm⁻².

While these results are promising, future approaches should be explored in order to increase the concentration of glycerol oxidation products such as DHA in the anolyte outlet stream. This will help reduce the energy costs associated with purification of this product. Furthermore, at the same time, for the practical implementation of this coupled electrochemical system, operation at relevant current densities (≥ 200 mA cm⁻²) must be achieved without compromising the related figures of merit. Future research should also include stability tests conducted at these relevant current densities, focussing on improving the long-term performance of the Bi/C-GDE.

CRediT authorship contribution statement

Kevin Fernández-Caso: Conceptualization, Data curation, Investigation, Methodology, Validation, Writing – original draft. **Martí Molera:** Investigation, Methodology, Validation. **Teresa Andreu:** Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing – review & editing. **Jose Solla-Gullón:** Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing – review & editing. **Vicente Montiel:** Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing – review & editing. **Guillermo Díaz-Sainz:** Conceptualization, Data curation, Investigation, Methodology, Supervision, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Manuel Álvarez-Guerra:** Conceptualization, Funding acquisition, Methodology, Project administration, Supervision, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Ángel Irabien:** Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support through projects PID2019-108136RB-C31, PID2019-108136RB-C32 and PID2019-108136RB-C33, PID2020-112845RB-I00, TED2021-129810B-C21 and PLEC2022-009398 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and Unión Europea Next GenerationEU/PRTR). This project has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement No 101118265.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147908>.

References

- [1] W. Da Silva Freitas, A. D'Epifanio, B. Mecheri, Electrocatalytic CO₂ reduction on nanostructured metal-based materials: Challenges and constraints for a sustainable pathway to decarbonization, J. CO₂ Util. 50 (2021), 101579, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101579>.
- [2] S. Garg, M. Li, A.Z. Weber, L. Ge, L. Li, V. Rudolph, G. Wang, T.E. Rufford, Advances and challenges in electrochemical CO₂ reduction processes: an engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials, J. Mater. Chem. A. 8 (2020) 1511–1544, <https://doi.org/10.1039/c9ta13298h>.
- [3] S. Chatterjee, I. Dutta, Y. Lum, Z. Lai, K.W. Huang, Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: power to formic acid, Energy Environ. Sci. 14 (2021) 1194–1246, <https://doi.org/10.1039/d0ee03011b>.
- [4] J. Rg Eppinger, K.-W. Huang, Formic acid as a hydrogen energy carrier, ACS Energy Lett. 2 (2022) 188–195, <https://doi.org/10.1021/acsenrgylett.6b00574>.
- [5] Z. Fang, Z. Zhang, S. Ligani Pereira, J. Guo, X. Tong, Y. Zheng, R. Liu, X. Liang, L. Zhang, Z. Li, W. Chen, Highly dispersed 1 nm PtPd bimetallic clusters for formic acid electrooxidation through a CO-free mechanism, J. Energy Chem. 78 (2023) 554–564, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.12.018>.
- [6] H. Cheng, J. Zhou, H. Xie, S. Zhang, J. Zhang, S. Sun, P. Luo, M. Lin, S. Wang, Z. Pan, J. Wang, X.J. Loh, Z. Liu, Hydrogen intercalation-induced crystallization of ternary PdNiP alloy nanoparticles for direct formic acid fuel cells, 1–7, Adv. Energy Mater. (2023), 2203893, <https://doi.org/10.1002/aenm.202203893>.
- [7] J. Kim, H. Kim, S. Kim, J.H. Jang, H. Sohn, S.J. Hong, J. Kim, G.H. Han, S. Choe, Y. E. Sung, S.Y. Kim, H.W. Jang, T.H. Jo, H.K. Lim, S.J. Yoo, S.H. Ahn, Atomic Pt clusters on Au dendrite for formic acid oxidation, Chem. Eng. J. 451 (2023), 138664, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138664>.
- [8] B. Ávila-Bolívar, R. Cepitis, M. Alam, J.M. Assafre, K. Ping, J. Aruväli, A. Kikas, V. Kisand, S. Vlassov, M. Kaärlik, J. Leis, V. Ivanistsev, P. Starkov, V. Montiel, J. Solla-Gullón, N. Kongi, CO₂ reduction to formate on an affordable bismuth metal-organic framework based catalyst, J. CO₂ Util. 59 (2022), 101937, <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.101937>.
- [9] B. Ávila-Bolívar, V. Montiel, J. Solla-Gullón, On the activity and stability of Sb2O3/Sb nanoparticles for the electroreduction of CO₂ toward formate, J. Electroanal. Chem. 895 (2021), 115440, <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115440>.
- [10] A. Löwe, C. Rieg, T. Hierlemann, N. Salas, D. Kopljær, N. Wagner, E. Klemm, Influence of temperature on the performance of gas diffusion electrodes in the CO₂ reduction reaction, ChemElectroChem 6 (2019) 4497–4506, <https://doi.org/10.1002/celc.201900872>.
- [11] A. Löwe, M. Schmidt, F. Bienen, D. Kopljær, N. Wagner, E. Klemm, Optimizing reaction conditions and gas diffusion electrodes applied in the CO₂ reduction reaction to formate to reach current densities up to 1.8 A cm⁻², ACS Sustain. Chem. Eng. 9 (2021) 4213–4223, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00199>.
- [12] L. Fan, C. Xia, P. Zhu, Y. Lu, H. Wang, Electrochemical CO₂ reduction in high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor, Nat. Commun. 11 (2020) 3633, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17403-1>.
- [13] C. Xia, P. Zhu, Q. Jiang, Y. Pan, W. Liang, E. Stavitsk, H.N. Alshareef, H. Wang, Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO₂ reduction using solid-electrolyte devices, Nat. Energy. 4 (2019) 776–785, <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0451-x>.
- [14] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, B. Ávila-Bolívar, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, Improving trade-offs in the figures of merit of gas-phase single-pass continuous CO₂ electrocatalytic reduction to formate, Chem. Eng. J. 405 (2021), 126965, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126965>.
- [15] L. Lin, X. He, X.G. Zhang, W. Ma, B. Zhang, D. Wei, S. Xie, Q. Zhang, X. Yi, Y. Wang, A nanocomposite of bismuth clusters and Bi₂O₂CO₃ sheets for highly efficient electrocatalytic reduction of CO₂ to formate, Angew. Chemie - Int. Ed. 62 (2023), e202214959, <https://doi.org/10.1002/anie.202214959>.
- [16] L. Li, A. Ozden, S. Guo, F. Pelayo García de Arquer, C. Wang, M. Zhang, J. Zhang, H. Jiang, W. Wang, H. Dong, D. Sinton, E.H. Sargent, M. Zhong, Stable, active CO₂ reduction to formate via redox-modulated stabilization of active sites, Nat. Commun. 12 (2021) 5223, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25573-9>.
- [17] H. Yang, J.J. Kacurz, S.D. Sajjad, R.I. Masel, Performance and long-term stability of CO₂ conversion to formic acid using a three-compartment electrolyzer design, J. CO₂ Util. 42 (2020), 101349, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101349>.
- [18] W. Lee, Y.E. Kim, M.H. Youn, S.K. Jeong, K.T. Park, Catholyte-free electrocatalytic CO₂ reduction to formate, Angew. Chemie - Int. Ed. 130 (2018) 6999–7003, <https://doi.org/10.1002/ange.201803501>.
- [19] H. Yang, J.J. Kacurz, S.D. Sajjad, R.I. Masel, Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing SustainionTM membranes, J. CO₂ Util. 20 (2017) 208–217, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.04.011>.
- [20] B. De Mot, M. Ramdin, J. Hereijgers, T.J.H. Vlugt, T. Breugelmans, Direct water injection in catholyte-free zero-gap carbon dioxide electrolyzers, ChemElectroChem 7 (2020) 3839–3843, <https://doi.org/10.1002/celc.202000961>.
- [21] M. Rumayor, A. Dominguez-Ramos, A. Irabien, Environmental and economic assessment of the formic acid electrochemical manufacture using carbon dioxide: influence of the electrode lifetime, Sustain. Prod. Consum. 18 (2019) 72–82, <https://doi.org/10.1016/J.SPC.2018.12.002>.

- [22] M. Rumayor, A. Dominguez-Ramos, P. Perez, A. Irabien, A techno-economic evaluation approach to the electrochemical reduction of CO₂ for formic acid manufacture, *J. CO₂ Util.* 34 (2019) 490–499, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.024>.
- [23] K. Fernández-Caso, G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, Electroreduction of CO₂: advances in the continuous production of formic acid and formate, *ACS Energy Lett.* 8 (2023) 1992–2024, <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c00489>.
- [24] D.A. Crowl, Y. Do Jo, The hazards and risks of hydrogen, *J. Loss Prev. Process Ind.* 20 (2007) 158–164, <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.02.002>.
- [25] J. Na, B. Seo, J. Kim, C. Woo Lee, H. Lee, Y. Jeong Hwang, B. Koun Min, D. Ki Lee, H.-S. Oh, U. Lee, General technoeconomic analysis for electrochemical coproduction coupling carbon dioxide reduction with organic oxidation, *Nat. Commun.* 10 (2019) 5193, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12744-y>.
- [26] S. Verma, S. Lu, P.J.A. Kenis, Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoeconomics due to low electricity consumption, *Nat. Energy* 4 (2019) 466–474, <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0374-6>.
- [27] M. Rumayor, A. Domínguez-Ramos, Á. Irabien, Feasibility analysis of a CO₂ recycling plant for the decarbonization of formate and dihydroxyacetone production, *Green Chem.* 23 (2021) 4840–4851, <https://doi.org/10.1039/D1GC01042E>.
- [28] Q. Wang, X. Wang, C. Wu, Y. Cheng, Q. Sun, H. Yu, Enhanced electroreduction of CO₂ and simultaneous degradation of organic pollutants using a Sn-based carbon nanotubes/carbon black hybrid gas diffusion cathode, *J. CO₂ Util.* 26 (2018) 425–433, <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.05.027>.
- [29] D. Wu, J. Hao, Z. Song, X.Z. Fu, J.L. Luo, All roads lead to Rome: An energy-saving integrated electrocatalytic CO₂ reduction system for concurrent value-added formate production, *Chem. Eng. J.* 412 (2021), 127893, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127893>.
- [30] Y. Zhang, J. Lan, F. Xie, M. Peng, J. Liu, T.-S. Chan, Y. Tan, Aligned InS nanorods for efficient electrocatalytic carbon dioxide reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 14 (2022) 25257–25266, <https://doi.org/10.1021/acsami.2c01152>.
- [31] Y. Zhang, Y. Chen, R. Liu, X. Wang, H. Liu, Y. Zhu, Q. Qian, Y. Feng, M. Cheng, G. Zhang, Oxygen vacancy stabilized Bi₂O₂CO₃ nanosheet for CO₂ electroreduction at low overpotential enables energy efficient CO-production of formate, *InfoMat.* (2022) 1–12, <https://doi.org/10.1002/inf2.12375>.
- [32] C. Xiao, L. Cheng, Y. Wang, J. Liu, R. Chen, H. Jiang, Y. Li, C. Li, Low full-cell voltage driven high-current-density selective paired formate electrosynthesis, *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 1329–1335, <https://doi.org/10.1039/dta08303a>.
- [33] M. Li, T. Wang, W. Zhao, S. Wang, Y. Zou, A pair-electrosynthesis for formate at ultra-low voltage via coupling of CO₂ reduction and formaldehyde oxidation, *Nano-Micro Lett.* 14 (2022) 1–17, <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00953-y>.
- [34] K. Fernández-Caso, A. Peña-Rodríguez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products, *J. CO₂ Util.* 70 (2023), 102431, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102431>.
- [35] P.M. Walgoode, L.C.D. Coelho, R.P.V. Faria, A.E. Rodrigues, Dihydroxyacetone production: from glycerol catalytic oxidation with commercial catalysts to chromatographic separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 10551–10565, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00275>.
- [36] H. Habe, T. Fukuoka, D. Kitamoto, K. Sakaki, Biotechnological production of D-glyceric acid and its application, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 84 (2009) 445–452, <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2124-3>.
- [37] X. Zhang, G. Cui, H. Feng, L. Chen, H. Wang, B. Wang, X. Zhang, L. Zheng, H. Song, M. Wei, Platinum-copper single atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis, *Nat. Commun.* 10 (2019) 5812, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13685-2>.
- [38] C. Liu, M. Hirohara, T. Maekawa, R. Chang, T. Hayashi, C.Y. Chiang, Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst – CuO, *Appl. Catal. B Environ.* 265 (2020), 118543, <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118543>.
- [39] D. Liu, J.-C. Liu, W. Cai, J. Ma, H. Bin Yang, H. Xiao, J. Li, Y. Xiong, Y. Huang, B. Liu, Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1779, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09788-5>.
- [40] J. De Paula, D. Nascimento, J.J. Linares, Influence of the anolyte feed conditions on the performance of an alkaline glycerol electroreforming reactor, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 689–700, <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0848-6>.
- [41] G. Wang, J. Chen, K. Li, J. Huang, Y. Huang, Y. Liu, X. Hu, B. Zhao, L. Yi, T. W. Jones, Z. Wen, Cost-effective and durable electrocatalysts for Co-electrolysis of CO₂ conversion and glycerol upgrading, *Nano Energy* 92 (2022), 106751, <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2021.106751>.
- [42] M.A. Khan, S.K. Nabil, T. Al-Attas, N.G. Yasri, S. Roy, M.M. Rahman, S. Larter, P. M. Ajayan, J. Hu, M.G. Kibria, Zero-crossover electrochemical CO₂ reduction to ethylene with co-production of valuable chemicals, *Chem. Catal.* 2 (2022) 2077–2095, <https://doi.org/10.1016/J.CHECAT.2022.06.018>.
- [43] X. Han, H. Sheng, C. Yu, T.W. Walker, G.W. Huber, J. Qiu, S. Jin, Electrocatalytic oxidation of glycerol to formic acid by CuCo₂O₄ spinel oxide nanostructure catalysts, *ACS Catal.* 10 (2020) 6741–6752, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01498>.
- [44] M.B.C. De Souza, R.A. Vicente, V.Y. Yukuihori, C.T.G. Pires, W. Chequepán, J. L. Bott-Neto, J. Solla-Gullón, P.S. Fernández, Bi-modified Pt electrodes toward glycerol electrooxidation in alkaline solution: effects on activity and selectivity, *ACS Catal.* 9 (2019) 5104–5110, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00190>.
- [45] C.C. Lima, M.V.F. Rodrigues, A.F.M. Neto, C.R. Zanata, C.T.G. Vilela Menegaz Teixeira Pires, L.S. Costa, J. Solla-Gullón, P.S. Fernández, Highly active Ag/C nanoparticles containing ultra-low quantities of sub-surface Pt for the electrooxidation of glycerol in alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.* 279 (2020), 119369, <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119369>.
- [46] X. Guo, S.-M. Xu, H. Zhou, Y. Ren, R. Ge, M. Xu, L. Zheng, X. Kong, M. Shao, Z. Li, H. Duan, Engineering hydrogen generation sites to promote electrocatalytic CO₂ reduction to formate, *ACS Catal.* 12 (2022) 10551–10559, <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02548>.
- [47] B. van den Bosch, B. Rawls, M.B. Brands, C. Koopman, M.F. Phillips, M. C. Figueiredo, G.J.M. Gruter, Formate over-oxidation limits industrialization of glycerol oxidation paired with carbon dioxide reduction to formate, *ChemPlusChem* 88 (2023), e202300112, <https://doi.org/10.1002/cplu.202300112>.
- [48] A.J.R.C. Junqueira, D. Das, A.C. Brix, S. Dieckhöfer, J. Weidner, X. Wang, J. Shi, Simultaneous anodic and cathodic formate production in a paired electrolyzer by CO₂ reduction and glycerol oxidation, *ChemSusChem* 16 (2023), e202202349, <https://doi.org/10.1002/cssc.202202349>.
- [49] J. Vehrenberg, J. Baessler, A. Decker, R. Keller, Paired Electrochemical synthesis of formate via oxidation of glycerol and reduction of CO₂ in a flow cell reactor, *Electrochim. Commun.* (2023), 107497, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107497>.
- [50] T. Andreu, M. Mallafré, M. Molera, M. Sarret, R. Oriol, I. Sirés, Effect of thermal treatment on nickel-cobalt electrocatalysts for glycerol oxidation, *ChemElectroChem* 9 (2022) 1–7, <https://doi.org/10.1002/celc.202200100>.
- [51] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, L. García-Cruz, V. Montiel, A. Irabien, 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 (2019) 12–19, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.035>.
- [52] G. Díaz-Sainz, K. Fernández-Caso, T. Lagarteira, S. Delgado, M. Alvarez-Guerra, A. Mendes, A. Irabien, Coupling continuous CO₂ electroreduction to formate with efficient Ni-based anodes, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023), 109171, <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.109171>.
- [53] H. Wan, C. Dai, L. Jin, S. Luo, F. Meng, G. Chen, Y. Duan, C. Liu, Q. Xu, J. Lu, Z. J. Xu, Electro-oxidation of glycerol to high-value-added C1–C3 products by iron-substituted spinel zinc cobalt oxides, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 14 (2022) 14293–14301, <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02215>.
- [54] X. Huang, Y. Zou, J. Jiang, Electrochemical oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in borate buffer: enhancing activity and selectivity by borate–polyol coordination chemistry, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 14470–14479, <https://doi.org/10.1021/acsuschemeng.1c04795>.
- [55] M. Batista Cordeiro Souza, Development of p-block adatom-modified platinum electrocatalysts for the electrochemical conversion of glycerol in alkaline medium, University of Campinas, São Paulo, 2022. PhD Thesis.
- [56] M. Pérez-fortes, E. Tzimas, Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production. Synthesis of methanol and formic acid, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2016. <https://doi.org/10.2790/89238>.
- [57] E. Irtem, T. Andreu, A. Parra, M.D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, J. M. Riesco-García, G. Penelas-Pérez, J.R. Morante, Low-energy formate production from CO₂ electroreduction using electrodeposited tin on GDE, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 13582–13588, <https://doi.org/10.1039/c6ta04432h>.

Supporting information

Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization

Kevin Fernández-Caso ^a, Martí Molera ^b, Teresa Andreu ^b, Jose Solla-Gullón ^c, Vicente Montiel ^c, Guillermo Díaz-Sainz ^a, Manuel Alvarez-Guerra ^a, Angel Irabien ^a

^a Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, Spain.

^b Facultat de Química. Departament de Ciència dels Materials i Química Física. Universitat de Barcelona / IN2UB. c/Marti i Franquès, 1 08028 Barcelona, Spain.

^c Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080 Alicante, Spain.

Table S1. Reported studies carrying out continuous CO₂ electrolysis towards HCOO⁻, coupled with (i) different oxidation reactions of interest, including; (ii) the anode; (iii) the cathode; (iv) the anode feed; (v) the cathode feed composition; (vi) the cell configuration; (vii) the main products generated at the anode; (viii) the absolute cell voltage; and (ix) the total current density applied.

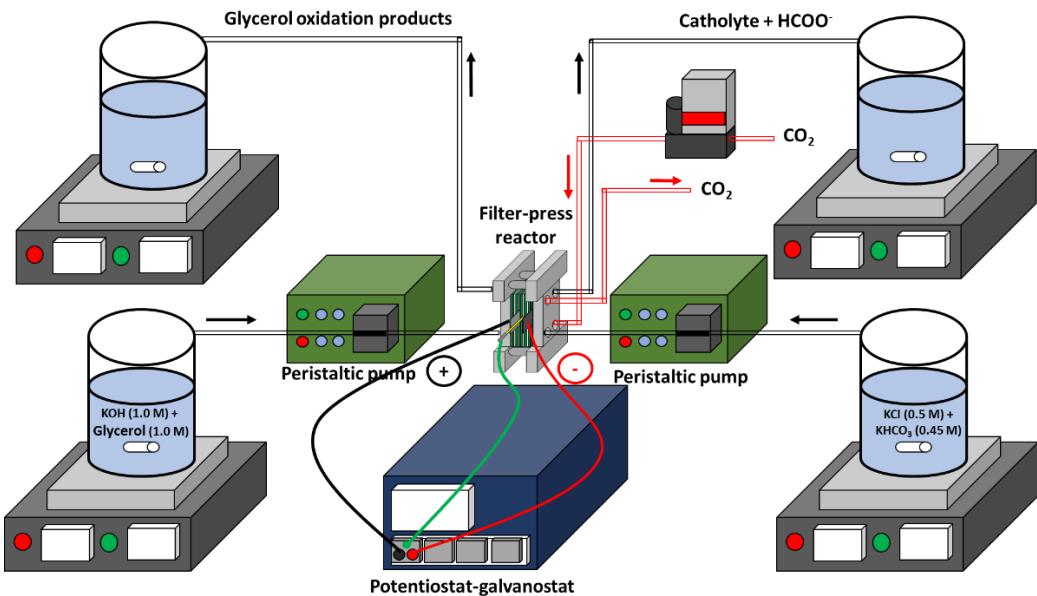
Oxidation reaction of interest	Anode	Cathode	Anode feed	Cathode feed	Cell configuration	Main products at the anode	Performance indicators	Ref.	
							Absolute cell voltage (V)	Current density (mA cm ⁻²)	
Methyl Orange oxidation	Co ₃ O ₄ -coated graphite electrode	Sn-GDE	KHCO ₃ (0.5 M) + Methyl Orange (10 mg·L ⁻¹)	KHCO ₃ (0.5 M)	Three-electrode electrochemical cell with CEM	CO ₂ , and H ₂ O	(-)	34	[1]
Methanol oxidation	Ni(OH) ₂ on NF	Bi-GDE	KOH (1.0 M) + CH ₃ OH (0.5 M)	KOH (1.0 M)	Two-compartment flow cell with AEM	HCOO ⁻	3.15	117	[2]
Methanol oxidation	np-Ni ₃ P anode	InS-GDE	KOH (1.0 M) + CH ₃ OH (0.5 M)	KOH (1.0 M)	Two-electrode electrocatalytic cell with BPM	HCOO ⁻	2.50	75	[3]
Methanol oxidation	Ni ₃ N-Co ₃ N/NF on NF	V ₀ BOC-GDE	KOH (1.0 M) + CH ₃ OH (0.5 M)	KOH (1.0 M)	Two-compartment flow cell with AEM	HCOO ⁻	3.30	150	[4]
Methanol oxidation	S-NiCo-LDH – NF	Bi-GDE	KOH (1.0 M) + CH ₃ OH (1.0 M)	KOH (1.0 M)	Two-compartment flow cell with AEM	HCOO ⁻	(-)	205	[5]
Formaldehyde oxidation	Cu ₂ O-Cu foam	Bi-GDE	KOH (1.0 M) + CH ₂ O (0.1 M)	Humidified CO ₂	Two-compartment flow cell with BPM (MEA)	HCOO ⁻	0.86	100	[6]
Sulfide oxidation reaction	S-Cu:Co @NF	Bi-GDE	KOH (1.0 M) + K ₂ S (1.0 M)	KOH (1.0 M)	Two-compartment flow cell with CEM (Nafion 117)	S	2.10	100	[7]

CEM – Cation Exchange Membrane
 AEM – Anion Exchange Membrane
 BPM – Bipolar Membrane
 MEA – Membrane electrode assembly
 LDH - Layered double hydroxide
 NF – Nickel foam
 (-) unreported values

Table S2. Reported studies in the literature carrying out the single-pass GOR in the anode coupled with the continuous CO₂ reduction reaction towards HCOO⁻ at the cathode according to; (i) the anode; (ii) the cathode; (iii) the anode feed composition; (iv) the cathode feed composition; (v) the cell configuration; (vi) the main products generated at the anode; (vii) the absolute cell voltage; and (viii) the total current density applied.

						Performance indicators		
Anode	Cathode	Anode feed	Cathode feed	Cell configuration	Main products at the anode	Absolute cell voltage (V)	Current density (mA cm ⁻²)	Ref.
CoP on NF	Ag/BOC-GDE	KOH (1.0 M) + GLY (0.1 M)	CO ₂ -saturated 0.5 M KHCO ₃	Two-compartment cell separated by AEM	HCOO ⁻	2.00	50	[8]
Ni _x B anode	BiOBr-GDE	KOH (1.0 M) + GLY (1.0 M)	(-)	Two-compartment flow cell separated by CEM	HCOO ⁻ , LAC, TAR, GLYC, OXA, AC, GLYCA	(-)	200	[9]
Pt/C-PE	Bi-GDE	KOH (1.0 M) + GLY (1.0 M)	KCl (0.5 M) + KHCO ₃ (0.45 M)	Two-compartment flow cell separated by CEM	DHA, GLAD, LAC, MOX, HCOO ⁻ , GLYC, CARB	6.73	200	[10]
Ni ₃ S ₂ -NF	In-Bi-GDE	KOH (1.0 M) + GLY (0.05 M)	KHCO ₃ (0.5 M)	Two-compartment flow cell separated by BPM	HCOO ⁻	5.00 - 6.30	100	[11]
Pt/C-PE	Sn-GDE	KOH (1.0 M) + GLY (2.0 M)	KHCO ₃ (0.5 M)	Two-compartment flow cell separated by CEM	LAC, GLYC, HCOO ⁻	4.4	50	[12]
CEM – Cation Exchange Membrane AEM – Anion Exchange Membrane BPM – Bipolar Membrane BOC – Bismuth subcarbonate LAC – Lactate TAR – Tartronate GLYC – Glycolate OXA – Oxalate AC – Acetate GLYCA - Glycerate DHA – Dihydroxyacetone GLAD – Glyceraldehyde MOX - Mesoxalate CARB – Carbonate PE – Particulate electrode NF – Nickel foam (-) unreported values								

a)



b)

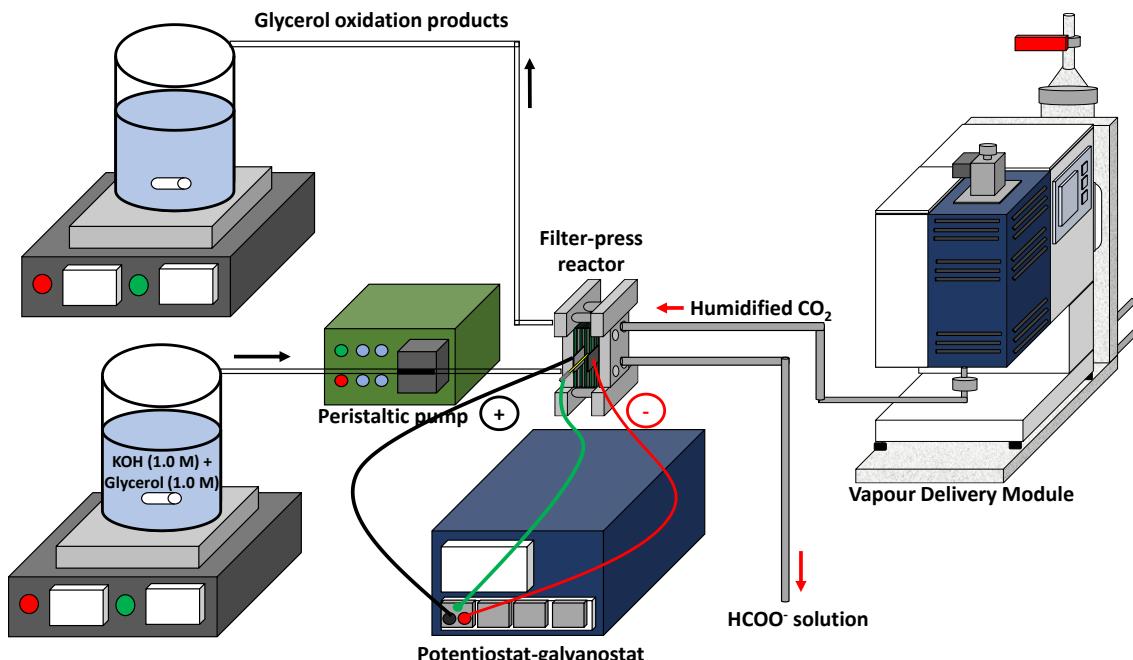


Figure S1. Experimental set-up scheme employed for coupling the single pass GOR with the continuous ERCO₂ process to produce HCOO⁻ by **a**) working with a liquid catholyte at the cathode (electrolyte-fed reactor) or **b**) humidified CO₂ stream (gas-fed MEA reactor).

Performance indicators of the coupled electrochemical process

In addition to measuring the concentration of HCOO^- and the supplied current density, the performance of the electrochemical process is assessed by the Faradaic efficiency (FE), the rate (r) and energy consumption per kmol of HCOO^- (EC). The equations used to calculate these performance criteria are presented below in Eq. S1, S2 and S3.

The FE for HCOO^- is defined as the percentage of the total charge supplied, which is used to produce the desired product and it can be calculated using FE can be obtained by Eq. S1:

$$\text{FE (\%)} = \frac{z F n}{I} 100 \quad (\text{Eq. S1})$$

where z is the number of electrons exchanged in the electrochemical process ($z = 2$), F is the Faraday constant, (96485 C mol^{-1}), n is the molar flow rate of HCOO^- produced on the cathode surface (mol s^{-1}) and I is the total current supplied by the potentiostat-galvanostat (A).

The HCOO^- production rate on the cathode considers the total amount of formate per unit of working electrode area and unit of time, and it can be expressed in Eq. S2:

$$r [\text{mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}] = \frac{n_m}{A} \quad (\text{Eq. S2})$$

where n_m also represents the HCOO^- molar flow on the cathode (expressed in mmol s^{-1}) and A is the geometric surface area of the cathode (m^2).

The EC is described as the amount of electrical energy used in the filter press reactor to produce a certain amount of HCOO^- . The EC can be calculated using Eq. S3:

$$\text{EC [kWh kmol}^{-1}] = \frac{I U}{n_{kh}} \quad (\text{Eq. S3})$$

where n_{kh} (expressed in kmol h^{-1}) and I have the same meaning as in Eq. 1 and 2 and U represents the absolute voltage of the filter press reactor (V).

It is crucial to emphasize that the performance indicators for the assessment of HCOO^- production from ERCO_2 exclusively consider the generation of this compound at the cathode surface, determined by analysing the HCOO^- concentration in the output catholyte stream.

On the other hand, other performance indicators (defined by Eq. S4 and S5) were used to assess the performance of the glycerol oxidation. An average value of glycerol concentration and glycerol oxidation products was calculated for each experiment to determine the glycerol conversion (X_{Gly}), the carbon balance (CB), the Faradaic efficiency towards all oxidation products quantified (FE) and production rate (r).

The single-pass glycerol conversion (Eq. S4) can be defined as a function of glycerol concentration in the input stream (1.0 M) and the output stream of the electrochemical reactor

$$X_{\text{Gly}}[\%] = \frac{[\text{Gly}]_{\text{inlet}} - [\text{Gly}]_{\text{outlet}}}{[\text{Gly}]_{\text{inlet}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. S4})$$

where $[\text{Gly}]_{\text{inlet}}$ is the concentration of glycerol in the inlet stream of the reactor and $[\text{Gly}]_{\text{outlet}}$ is the concentration of glycerol in the output stream.

The carbon balance (CB) (Eq. S5) identifies the difference between the amount of carbon atoms in the feed and the amount of carbon atoms in all the detected products as well as the glycerol obtained in the output stream.

$$\text{CB} [\%] = \frac{3 Q_{\text{anolyte}} [\text{Gly}]_{\text{inlet}} - (3 Q_{\text{anolyte}} [\text{Gly}]_{\text{outlet}} + 3 C_3 \text{prod.} + 2 C_2 \text{prod.} + 1 C_1 \text{prod.})}{3 Q_{\text{anolyte}} [\text{Gly}]_{\text{inlet}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. S5})$$

where $[\text{Gly}]_{\text{inlet}}$, $[\text{Gly}]_{\text{outlet}}$ and X_{Gly} have the same meaning as in previous equation (Eq. 4), Q_{anolyte} is the anolyte volumetric flow rate (mL min^{-1}), C_3 prod., C_2 prod. and C_1 prod. represent molar flow rate of measured products consisted of 3, 2 and 1 carbons, respectively (mol s^{-1}).

Lower CB values (< 3%) indicate that most of the glycerol oxidation products were detected.

The Faradaic efficiency (FE) and the production rate (r) were calculated through the Eq. S1 and S2, respectively. All the items have the same meaning as previously explained, where z is the number of electrons involved in the oxidation reaction calculated using Eq. S6, S7, S8, S9, S10 and S11 (z = 2 for DHA, z = 2 for GLAD, z = 8 for TAR, z = 10/3 for GLYC, z = 8/3 for HCOO^- and z = 14/3 for CARB) and C is the molar flow rate of the measured glycerol oxidation products.

It is important to emphasize that the performance indicators for the assessment of HCOO^- production from GOR exclusively considers the generation of this compound at the anode surface, determined by analyzing the HCOO^- concentration in the output anolyte stream.

Glycerol oxidation reactions in alkaline medium that take place in the anode surface area:

The oxidation reactions of glycerol to DHA, GLAD, TAR, GLYC, HCOO⁻ and CARB in alkaline medium are described by Eq. S6, Eq. S7, Eq. S8, Eq. S9, Eq. S10 and Eq. S11 respectively:

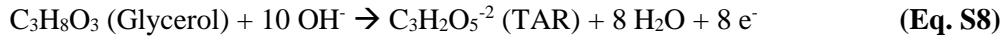
The oxidation reaction of glycerol to DHA in alkaline medium is described by Eq. 6:



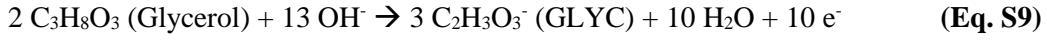
The oxidation reaction of glycerol to GLAD in alkaline medium is described by Eq. 7:



The oxidation reaction of glycerol to TAR in alkaline medium is described by Eq. 8:



The oxidation reaction of glycerol to GLYC in alkaline medium is described by Eq. 9:



The oxidation reaction of glycerol to HCOO⁻ in alkaline medium is described by Eq. 10:



The oxidation reaction of glycerol to CARB in alkaline medium is described by Eq. 11:



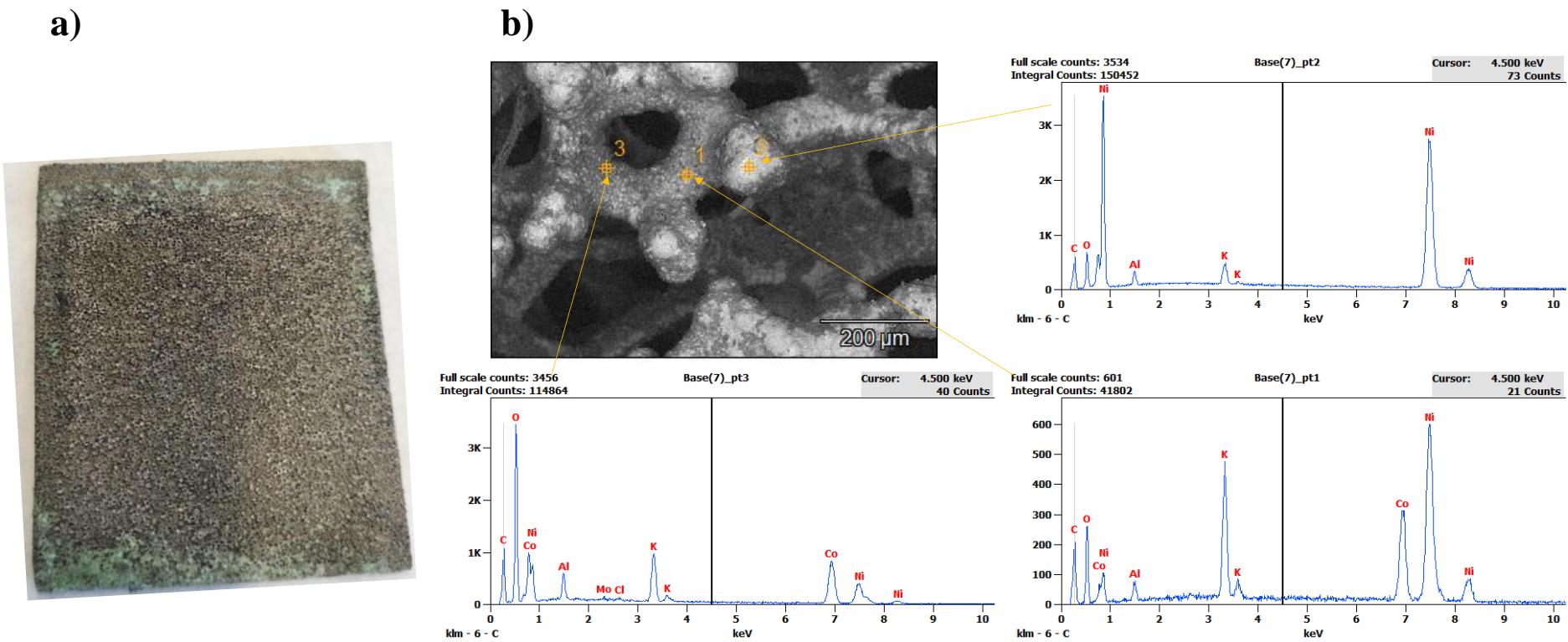


Figure S2. **a)** Macroscopic image and **b)** EDS mapping of the Ni-Co foam anode (sample 1) in which the points 1 and 3 still continue to have Cobalt and it has also observed the contain of K^+ cations on the surface (from the anolyte salt). The point 2 which is a lighter grey area shows the nickel foam substrate skeleton.

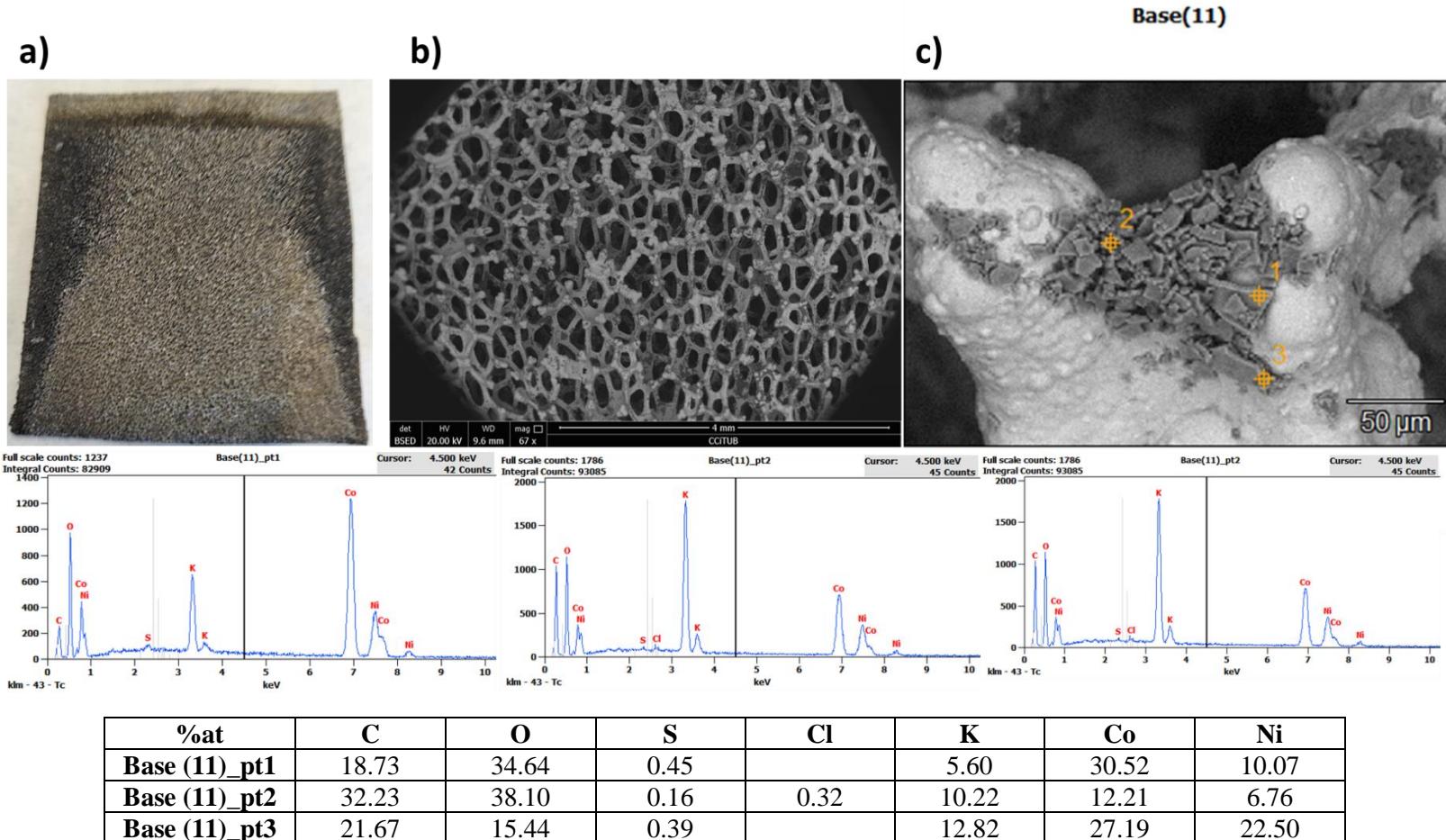


Figure S3. **a)** Macroscopic photo **b)** SEM image and **c)** EDS mapping of the Ni-Co foam anode (sample 2) in which the points 1 still continue to have Cobalt and it has also observed the contain of K^+ cations on the surface (from the anolyte salt). The point 2 which is a lighter grey area shows the nickel foam substrate skeleton. The structure of the Ni-Co foam anode is similar to the previous contribution [13] presenting a laminar and compact morphology.

Table S3. Bi/C-GDE (with catalyst loading of 0.75 mg cm^{-2}) performance in the HCOO^- production by working with a liquid catholyte at the cathode side, taking into account (i) the counter electrode and the oxidation reaction of the anode which can be glycerol oxidation (GOR) catalyzed by the Pt/C-PE [10] or the Ni-Co foam (this work); or water oxidation (OER) boosted by the DSA/ O_2 [14]; (ii) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A]; (iii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface area [Q_c/A]; (iv) the current density supplied [j]; (v) the absolute cell voltage; (vi) the anode potential; (vii) the cathode potential; (viii) the HCOO^- concentration [$[\text{HCOO}^-]$]; (ix) the Faradaic efficiency towards HCOO^- [FE for HCOO^-]; (x) the production rate of HCOO^- [$r\text{HCOO}^-$]; (xi) the energetic consumption per kmol of HCOO^- [EC]; and (xii) the standard deviation (%).

Anode / oxidation reaction	Q_a/A ($\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Q_c/A ($\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	j (mA cm^{-2})	Absolute cell voltage (V)	Anode potential (V)	Cathode potential (V)	$[\text{HCOO}^-]$ (g L^{-1})	FE for HCOO^- (%)	$r\text{HCOO}^-$ ($\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	EC (kWh kmol^{-1})	Standard deviation (%)		
Pt/C-PE - GOR	0.57	0.57	45	3.46	2.47	-0.99	0.88	79	1.86	233	1.31		
Ni-Co foam – GOR				2.69	1.29	-1.40	0.72	65	1.52	220	2.65		
Pt/C-PE - GOR	1.14			3.70	2.70	-1.00	0.94	85	1.99	232	3.89		
Ni-Co foam – GOR				2.72	1.32	-1.40	0.71	64	1.50	226	0.05		
Pt/C-PE - GOR	1.71			3.27	2.28	-0.99	0.84	75	1.75	233	2.69		
Ni-Co foam – GOR				2.82	1.38	-1.44	0.69	62	1.45	243	2.10		
Pt/C-PE - GOR	2.28			3.27	2.28	-0.99	0.73	66	1.54	265	1.49		
Ni-Co foam – GOR				2.33	1.20	-1.13	0.83	74	1.74	165	0.29		
DSA/O₂ - OER	0.57			3.00	1.96	-1.04	0.90	81	1.90	197	3.98		
Pt/C-PE - GOR	1.71	0.15	90	4.52	3.36	-1.16	6.78	80	3.76	301	0.41		
Ni-Co foam – GOR				3.40	1.80	-1.60	6.98	83	3.87	219	1.60		
DSA/O₂ - OER	0.57			3.10	1.80	-1.30	7.51	89	4.18	186	6.49		

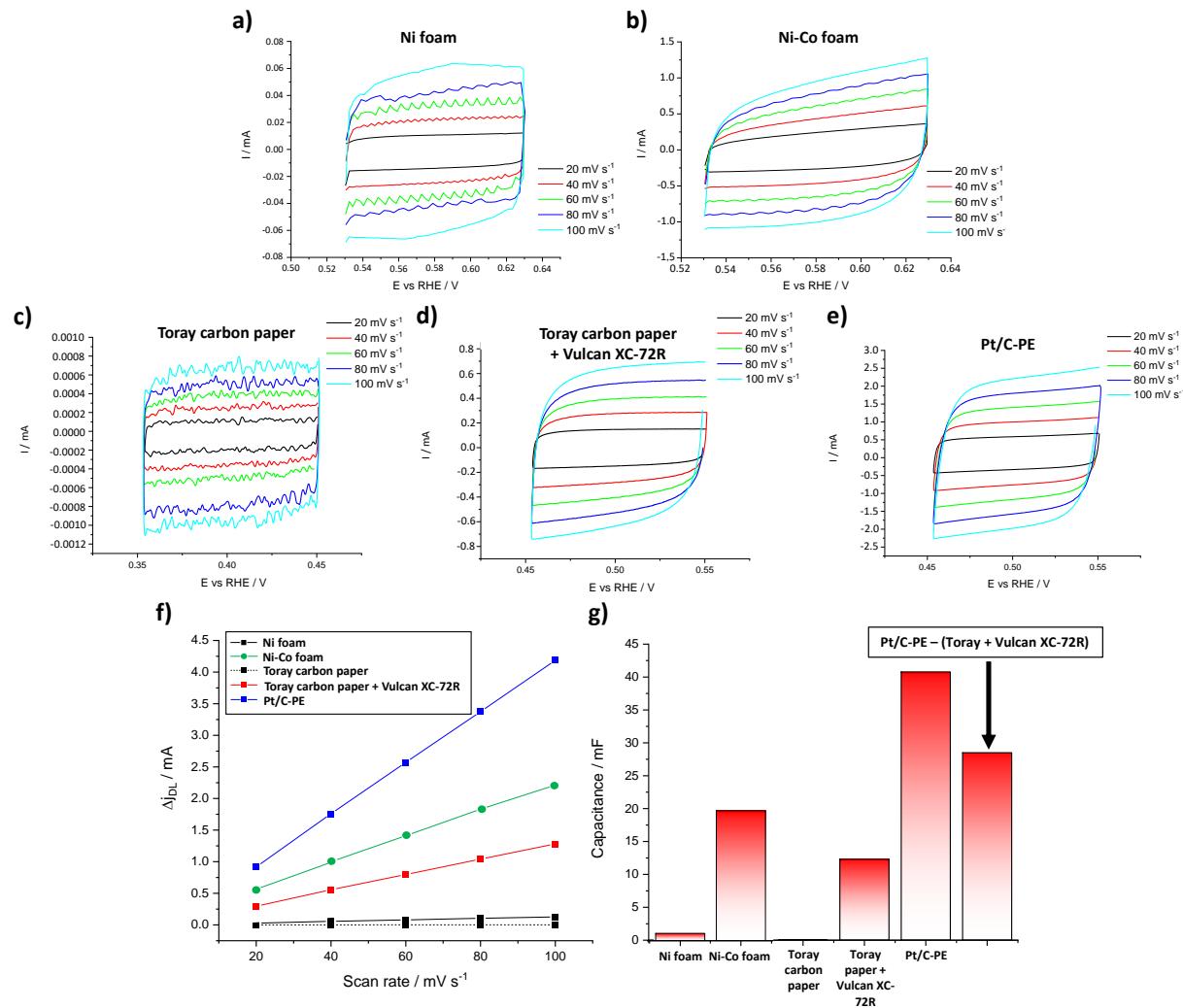


Figure S4. **a)** Electrochemical capacitance measurements in 1.0 M KOH for **(a)** Ni foam substrate **(b)** Ni-Co foam anode **(c)** Toray carbon paper **(d)** Toray carbon paper + Vulcan XC-72R **(e)** Pt/C-PE; **(f)** current values against different scan rates (20-100 mV s⁻¹); and **(g)** fitted capacitance values.

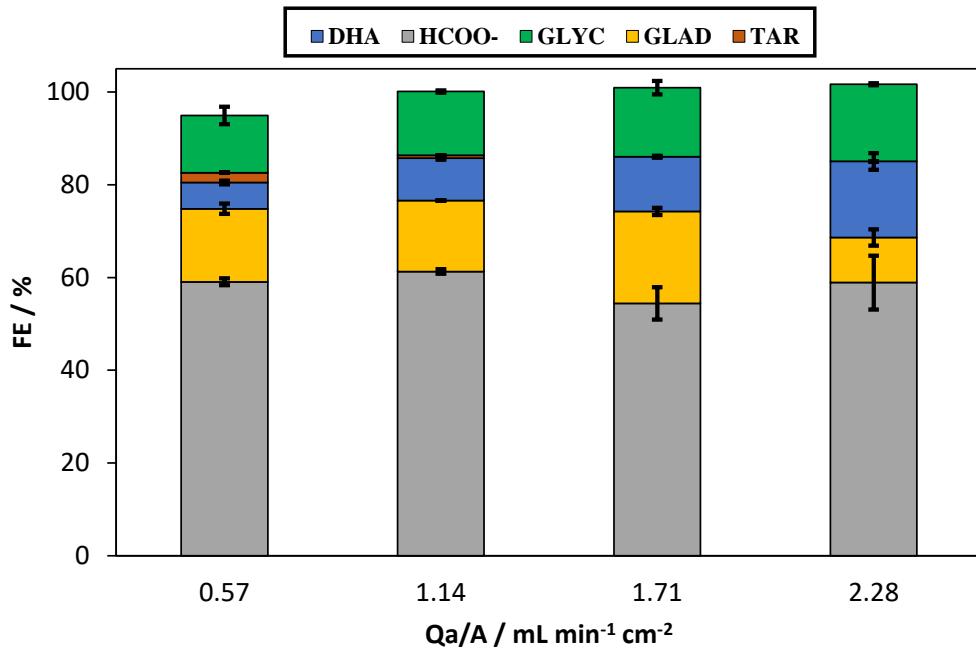


Figure S5. Faradaic efficiencies (FE) towards the different glycerol oxidation products detected as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) for a fixed current density (j) of 45 mA cm^{-2} .

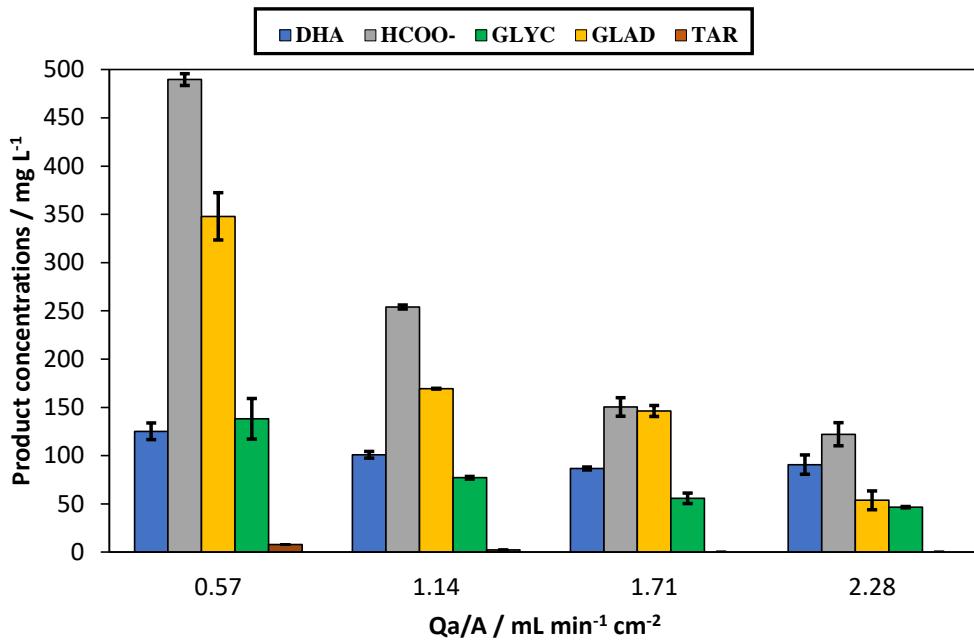


Figure S6. Glycerol oxidation products concentrations quantified as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) for a fixed current density (j) of 45 mA cm^{-2} .

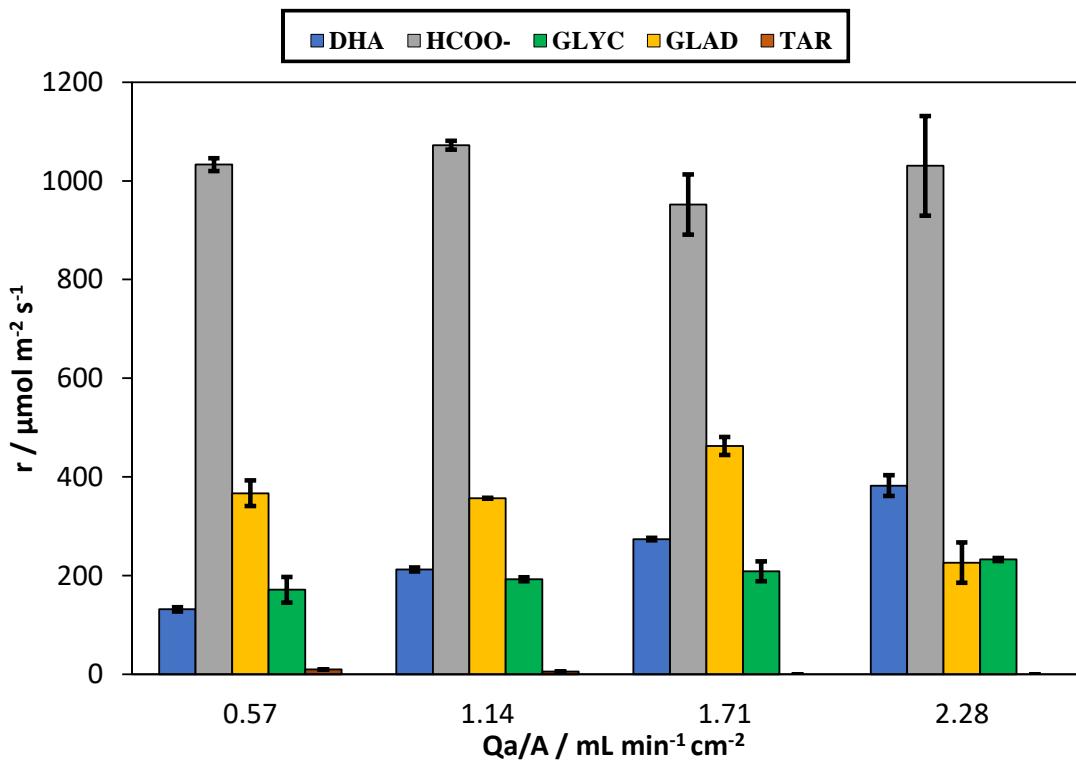


Figure S7. Production rates (r) of the different glycerol oxidation products measured as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) for a fixed current density (j) of 45 mA cm⁻².

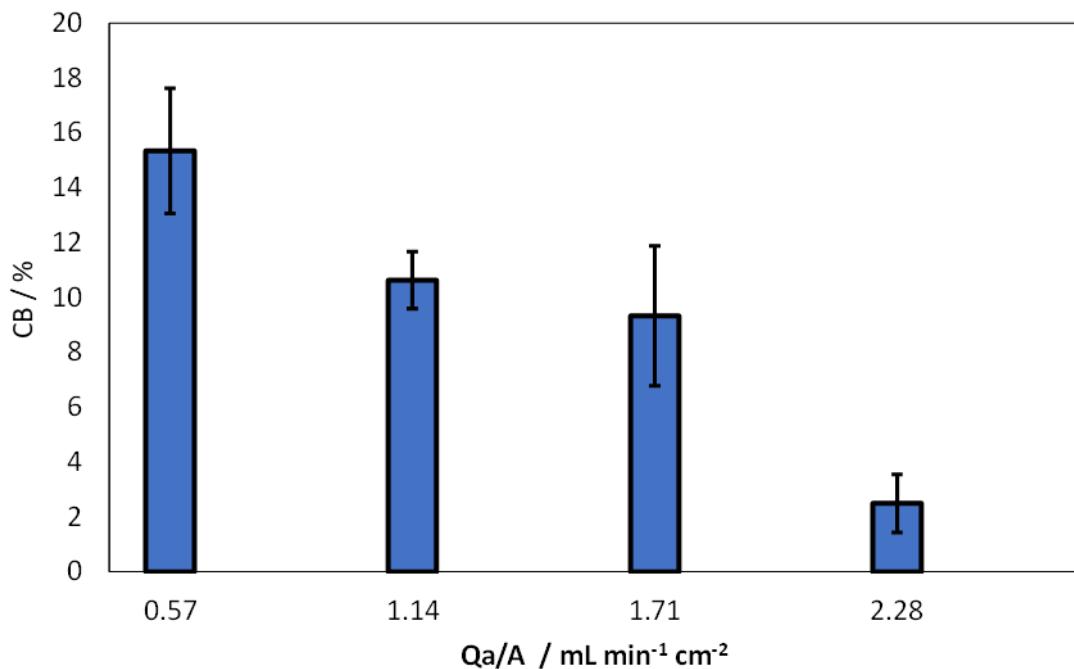


Figure S8. Carbon balance (CB) as a function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Q_a/A) for a fixed current density 45 mA cm⁻².

Table S4. DHA anode production by working with a liquid catholyte at the cathode and a Pt/C-PE [10] or a Ni-Co foam (this work) as counter-electrodes for GOR as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A]; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface [Q_c/A]; (iii) the current density [j]; taking into consideration (iv) the DHA concentration; (v) the DHA production rate [$rDHA$]; and (vi) the Faradaic efficiency towards DHA [FE for DHA].

Anode / oxidation reaction	Q_a/A ($\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Q_c/A ($\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	j (mA cm^{-2})	[DHA] (mg L^{-1})	$rDHA$ ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	FE for DHA (%)
Pt/C-PE - GOR	0.57			N. D.	N. D.	N. D.
Ni-Co foam - GOR				125.11 ± 9.00	131.94 ± 9.00	5.6 ± 0.3
Pt/C-PE - GOR	1.14		45	22.44 ± 0.03	47.35 ± 0.07	1.7 ± 0.0
Ni-Co foam - GOR				100.86 ± 4.00	212.75 ± 8.00	9.1 ± 0.3
Pt/C-PE - GOR	1.71			32.35 ± 1.20	102.41 ± 3.84	3.5 ± 0.3
Ni-Co foam - GOR				86.62 ± 2.00	274.08 ± 5.00	11.7 ± 0.2
Pt/C-PE - GOR	2.28			51.50 ± 0.47	217.29 ± 1.98	6.9 ± 0.2
Ni-Co foam - GOR				90.69 ± 10.00	382.58 ± 42.00	16.4 ± 1.8
Pt/C-PE - GOR	1.71	0.15	90	62.18 ± 1.48	196.76 ± 4.71	4.1 ± 0.1
Ni-Co foam - GOR				102.29 ± 6.00	323.63 ± 2.00	6.9 ± 0.4

Table S5. TAR anode production by working with a liquid catholyte at the cathode and a Pt/C-PE [10] or a Ni-Co foam (this work) as counter-electrodes for GOR as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A]; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface [Q_c/A]; (iii) the current density [j]; taking into consideration (iv) the TAR concentration; (v) the TAR production rate [$rTAR$]; and (vi) the Faradaic efficiency towards TAR [FE for TAR].

Anode / oxidation reaction	Q_a/A ($\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Q_c/A ($\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	j (mA cm^{-2})	[TAR] (mg L^{-1})	$rTAR$ ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	FE for TAR (%)
Pt/C-PE - GOR	0.57			N. D.	N. D.	N. D.
Ni-Co foam - GOR				7.90 ± 0.01	9.87 ± 0.01	2.1 ± 0.0
Pt/C-PE - GOR	1.14		45	N. D.	N. D.	N. D.
Ni-Co foam - GOR				2.32 ± 0.02	5.82 ± 0.02	0.6 ± 0.0
Pt/C-PE - GOR	1.71			N. D.	N. D.	N. D.
Ni-Co foam - GOR				N. D.	N. D.	N. D.
Pt/C-PE - GOR	2.28			N. D.	N. D.	N. D.
Ni-Co foam - GOR				N. D.	N. D.	N. D.
Pt/C-PE - GOR	1.71	0.15	90	N. D.	N. D.	N. D.
Ni-Co foam - GOR				N. D.	N. D.	N. D.

Table S6. HCOO⁻ anode production by working with a liquid catholyte at the cathode and a Pt/C-PE [10] or a Ni-Co foam (this work) as counter-electrodes for GOR as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A]; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface [Q_c/A]; (iii) the current density [j]; taking into consideration (iv) the HCOO⁻ concentration; (v) the HCOO⁻ production rate [rHCOO⁻]; and (vi) the Faradaic efficiency towards HCOO⁻ [FE for HCOO⁻].

Anode / oxidation reaction	Q _a /A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	Q _c /A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	j (mA cm ⁻²)	[HCOO ⁻] (mg L ⁻¹)	rHCOO ⁻ (μmol m ⁻² s ⁻¹)	FE for HCOO ⁻ (%)
Pt/C-PE - GOR	0.57			398.24 ± 23.87	840.73 ± 50.39	33.2 ± 2.5
Ni-Co foam - GOR				487.19 ± 3.00	1027.83 ± 5.00	58.7 ± 0.3
Pt/C-PE - GOR	1.14		45	206.10 ± 22.06	870.19 ± 93.14	41.8 ± 3.9
Ni-Co foam - GOR				254.10 ± 2.00	1072.15 ± 9.00	61.3 ± 0.51
Pt/C-PE - GOR	1.71			135.65 ± 16.42	859.17 ± 104.00	38.5 ± 2.1
Ni-Co foam - GOR				150.38 ± 10.00	951.83 ± 61.00	54.4 ± 3.4
Pt/C-PE - GOR	2.28			133.16 ± 4.72	1124.46 ± 39.87	47.5 ± 0.6
Ni-Co foam - GOR				122.1 ± 12.00	1030.38 ± 101.00	58.9 ± 5.8
Pt/C-PE - GOR	1.71	0.15	90	212.08 ± 20.33	1458.00 ± 33.94	41.5 ± 0.7
Ni-Co foam - GOR				306.93 ± 4.00	1942.59 ± 27.00	55.4 ± 0.76

Table S7. GLYC anode production by working with a liquid catholyte at the cathode and a Pt/C-PE [10] or a Ni-Co foam (this work) as counter-electrodes for GOR as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A]; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface [Q_c/A]; (iii) the current density [j]; taking into consideration (iv) the GLYC concentration; (v) the GLYC production rate [rGLYC]; and (vi) the Faradaic efficiency towards GLYC [FE for GLYC].

Anode / oxidation reaction	Q _a /A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	Q _c /A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	j (mA cm ⁻²)	[GLYC] (mg L ⁻¹)	rGLYC (μmol m ⁻² s ⁻¹)	FE for GLYC (%)
Pt/C-PE - GOR	0.57			159.20 ± 31.88	201.52 ± 40.34	11.2 ± 2.1
Ni-Co foam - GOR				138.24 ± 21.00	172.69 ± 26.00	12.3 ± 1.8
Pt/C-PE - GOR	1.14		45	25.74 ± 6.75	65.17 ± 65.17	3.9 ± 1.1
Ni-Co foam - GOR				77.08 ± 1.00	192.60 ± 4.00	13.7 ± 0.2
Pt/C-PE - GOR	1.71			2.42 ± 0.25	9.21 ± 9.21	0.5 ± 0.0
Ni-Co foam - GOR				55.73 ± 5.00	208.86 ± 20.00	14.9 ± 1.4
Pt/C-PE - GOR	2.28			N. D.	N. D.	N. D.
Ni-Co foam - GOR				46.59 ± 1.00	232.80 ± 3.00	16.6 ± 0.2
Pt/C-PE - GOR	1.71	0.15	90	10.38 ± 0.80	37.16 ± 0.15	1.3 ± 0.0
Ni-Co foam - GOR				115.75 ± 4.00	433.80 ± 16.00	15.5 ± 0.5

Table S8. GLAD anode production by working with a liquid catholyte at the cathode and a Pt/C-PE [10] or a Ni-Co foam (this work) as counter-electrodes for GOR as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A]; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface [Q_c/A]; (iii) the current density [j]; taking into consideration (iv) the GLAD concentration; (v) the GLAD production rate [rGLAD]; and (vi) the Faradaic efficiency towards GLAD [FE for GLAD].

Anode / oxidation reaction	Q_a/A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	Q_c/A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	j (mA cm ⁻²)	[GLAD] (mg L ⁻¹)	rGLAD (μmol m ⁻² s ⁻¹)	FE for GLAD (%)
Pt/C-PE - GOR	0.57			396.52 ± 88.97	418.19 ± 93.83	13.9 ± 2.9
Ni-Co foam - GOR				347.95 ± 25.00	366.96 ± 26.00	15.7 ± 1.1
Pt/C-PE - GOR	1.14		45	196.77 ± 15.73	415.06 ± 33.18	15.0 ± 0.8
Ni-Co foam - GOR				169.29 ± 0.00	357.09 ± 1.00	15.3 ± 0.0
Pt/C-PE - GOR	1.71			192.35 ± 23.61	608.35 ± 74.45	20.6 ± 1.3
Ni-Co foam - GOR				146.30 ± 6.00	462.87 ± 18.00	19.8 ± 0.7
Pt/C-PE - GOR	2.28			115.79 ± 27.39	488.00 ± 115.96	15.5 ± 3.2
Ni-Co foam - GOR				53.60 ± 10.00	226.52 ± 41.00	9.7 ± 1.7
Pt/C-PE - GOR	1.71	0.15	90	124.29 ± 2.24	393.24 ± 7.10	8.3 ± 0.2
Ni-Co foam - GOR				305.20 ± 9.00	965.61 ± 27.00	20.7 ± 0.6

Table S9. Glycerol conversion (X_{Gly}), carbon balance (CB) and accumulated Faradaic efficiency (AFE) at the anode by working with a liquid catholyte at the cathode and a Pt/C-PE [10] or a Ni-Co foam (this work) as counter-electrodes for GOR as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A]; (ii) the catholyte flow rate per geometric cathode surface [Q_c/A]; and (iii) the current density [j].

Anode / oxidation reaction	Q_a/A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	Q_c/A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	j (mA cm ⁻²)	X_{Gly} (%)	CB (%)	AFE (%)
Pt/C-PE - GOR	0.57			2.45 ± 0.08	1.15 ± 0.58	94.0
Ni-Co foam - GOR				16.35 ± 2.24	15.34 ± 2.28	94.9
Pt/C-PE - GOR	1.14		45	13.95 ± 0.02	13.38 ± 3.58	98.8
Ni-Co foam - GOR				11.19 ± 1.05	10.62 ± 1.04	100.1
Pt/C-PE - GOR	1.71			16.30 ± 0.01	15.88 ± 0.21	99.8
Ni-Co foam - GOR				9.74 ± 2.55	9.32 ± 2.55	100.9
Pt/C-PE - GOR	2.28			15.20 ± 0.01	14.87 ± 1.38	99.6
Ni-Co foam - GOR				2.78 ± 1.03	2.49 ± 1.06	101.6
Pt/C-PE - GOR	1.71	0.15	90	6.16 ± 0.01	5.66 ± 0.60	97.1
Ni-Co foam - GOR				21.36 ± 1.23	20.57 ± 1.25	98.6

Table S10. Oxidation products from GOR obtained with Ni-Co foam-based anodes of the gas-fed MEA reactor system as function of (i) the anolyte flow rate per geometric anode surface area [Q_a/A]; (ii) the H₂O/CO₂ molar ratio per geometric cathode surface area [V_c/A]; (iii) the current density supplied [j]; taking into consideration (iv) the oxidation product concentrations; (v) the production rate [r]; and (vi) the Faradaic efficiency towards the corresponding product [FE]. The last two rows of the table indicate the glycerol conversion [X_{Gly}], the carbon balance [CB] and accumulated Faradaic efficiency [AFE] under the operating conditions selected.

Q _a /A (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	V _c /A (mol H ₂ O [mol CO ₂ cm ⁻²] ⁻¹)	j (mA cm ⁻²)	Oxidation product concentration (mg L ⁻¹)	r (μmol m ⁻² s ⁻¹)	FE (%)
DHA					
0.57	0.02	45	93.75 ± 1.61	98.83 ± 1.64	4.23 ± 0.07
2.28			102.96 ± 0.61	434.00 ± 2.82	18.62 ± 0.11
TAR					
0.57	0.02	45	11.03 ± 4.58	8.87 ± 3.68	1.52 ± 0.63
2.28			N.D.	N.D.	N.D.
HCOO⁻					
0.57	0.02	45	402.84 ± 37.67	850.00 ± 79.67	48.62 ± 4.55
2.28			72.13 ± 0.32	609.00 ± 2.82	34.82 ± 0.15
GLYC					
0.57	0.02	45	144.64 ± 22.02	180.68 ± 27.51	13.91 ± 1.96
2.28			N.D.	N.D.	N.D.
GLAD					
0.57	0.02	45	163.11 ± 30.21	172.04 ± 31.86	7.37 ± 1.36
2.28			48.68 ± 6.89	205.34 ± 29.06	8.80 ± 1.24
CARB					
0.57	0.02	45	70.21 ± 5.56	110.5 ± 9.20	11.12 ± 0.87
2.28			34.05 ± 0.21	215.61 ± 1.35	21.57 ± 0.134
			X _{Gly} (%)	CB (%)	AFE (%)
0.57	0.02	45	3.14 ± 0.78	2.00 ± 0.15	86.77
2.28			2.77 ± 0.57	2.04 ± 0.07	83.81

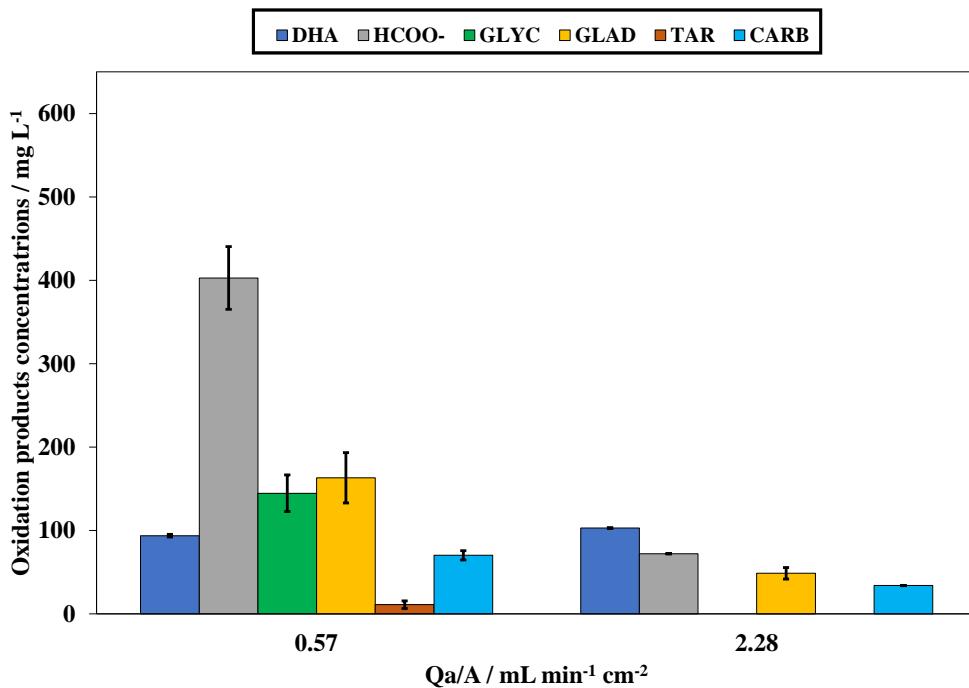


Figure S9. Glycerol oxidation products concentrations in the gas-fed MEA reactor system as function of the anolyte flow rate per geometric anode surface area (Qa/A) for a fixed current density (j) of 45 mA cm⁻².

Table S11. State of the art in the continuous gas-phase CO₂ electrocatalytic reduction to HCOO⁻ or HCOOH taking into consideration (i) the oxidation reaction which take place at the anode; (ii) the reactor configuration; (iii) the current density supplied to the cell [j]; (iv) the HCOOH/HCOO⁻ concentration obtained [HCOO⁻/HCOOH]; (v) the Faradaic Efficiency towards HCOOH or HCOO⁻ [FE for HCOO⁻/HCOOH]; (vi) the energy consumption per kmol of target product [EC]; and the full-energy efficiencies [FEE].

Oxidation reaction	Reactor configuration	j (mA cm ⁻²)	Absolute cell voltage (V)	[HCOO ⁻ /HCOOH] (g L ⁻¹)	FE for HCOO ⁻ / HCOOH (%)	EC (kWh kmol ⁻¹)	FEE (%)	Reference
HOR	Three-compartment reactor	200	1.60	1228	20	429	17	[15]
HOR	Three-compartment reactor	200	2.75	556	40	368	20	[16]
OER	Two-compartment reactor	45	3.00	337	89	189	42	[17]
OER	Three-compartment reactor	275	4.20	161	93	255	32	[18]
OER	Two-compartment reactor	60	4.20	153	82	267	27	[19]
OER	Three-compartment reactor	200	3.52	152	76	246	30	[20]
OER	Two-compartment reactor	40	2.20	116	78	152	50	[21]
OER	Three-compartment reactor	140	3.50	94	94	200	37	[22]
OER	Two-compartment reactor	100	2.70	65	80	181	42	[23]
GOR	Two-compartment reactor	45	3.40	359	95	192	40	This work

References

- [1] Q. Wang, X. Wang, C. Wu, Y. Cheng, Q. Sun, H. Yu, Enhanced electroreduction of CO₂ and simultaneous degradation of organic pollutants using a Sn-based carbon nanotubes/carbon black hybrid gas diffusion cathode, *J. CO₂ Util.* 26 (2018) 425–433. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.05.027>.
- [2] D. Wu, J. Hao, Z. Song, X.Z. Fu, J.L. Luo, All roads lead to Rome: An energy-saving integrated electrocatalytic CO₂ reduction system for concurrent value-added formate production, *Chem. Eng. J.* 412 (2021) 127893. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127893>.
- [3] Y. Zhang, J. Lan, F. Xie, M. Peng, J. Liu, T.-S. Chan, Y. Tan, Aligned InS Nanorods for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 25257–25266. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c01152>.
- [4] Y. Zhang, Y. Chen, R. Liu, X. Wang, H. Liu, Y. Zhu, Q. Qian, Y. Feng, M. Cheng, G. Zhang, Oxygen vacancy stabilized Bi₂O₂CO₃ nanosheet for CO₂ electroreduction at low overpotential enables energy efficient CO-production of formate, *InfoMat.* (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1002/inf2.12375>.
- [5] C. Xiao, L. Cheng, Y. Wang, J. Liu, R. Chen, H. Jiang, Y. Li, C. Li, Low full-cell voltage driven high-current-density selective paired formate electrosynthesis, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 1329–1335. <https://doi.org/10.1039/d1ta08303a>.
- [6] M. Li, T. Wang, W. Zhao, S. Wang, Y. Zou, A Pair-Electrosynthesis for Formate at Ultra-Low Voltage Via Coupling of CO₂ Reduction and Formaldehyde Oxidation, *Nano-Micro Lett.* 14 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00953-y>.
- [7] K. Yang, N. Zhang, J. Yang, Z. Xu, J. Yan, D. Li, S. (Frank) Liu, Synergistic marriage of CO₂ reduction and sulfide oxidation towards a sustainable co-electrolysis process, *Appl. Catal. B Environ.* 332 (2023) 122718. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122718>.
- [8] X. Guo, S.-M. Xu, H. Zhou, Y. Ren, R. Ge, M. Xu, L. Zheng, X. Kong, M. Shao, Z. Li, H. Duan, Engineering Hydrogen Generation Sites to Promote Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate, *ACS Catal.* 12 (2022) 10551–10559. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02548>.

- [9] A.J.R.C. Junqueira, D. Das, A.C. Brix, S. Dieckhöfer, J. Weidner, X. Wang, J. Shi, Simultaneous anodic and cathodic formate production in a paired electrolyzer by CO₂ reduction and glycerol oxidation, *ChemSusChem.* 16 (2023) e202202349. <https://doi.org/10.1002/cssc.202202349>.
- [10] K. Fernández-Caso, A. Peña-Rodríguez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products, *J. CO₂ Util.* 70 (2023) 102431. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102431>.
- [11] B. van den Bosch, B. Rawls, M.B. Brands, C. Koopman, M.F. Phillips, M.C. Figueiredo, G.J.M. Gruter, Formate Over-Oxidation Limits Industrialization of Glycerol Oxidation Paired with Carbon Dioxide Reduction to Formate, *Chempluschem.* 88 (2023) e202300112. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300112>.
- [12] J. Vehrenberg, J. Baessler, A. Decker, R. Keller, Paired Electrochemical Synthesis of Formate via Oxidation of Glycerol and Reduction of CO₂ in a Flow Cell Reactor, *Electrochem. Commun.* (2023) 107497. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107497>.
- [13] T. Andreu, M. Mallafré, M. Molera, M. Sarret, R. Oriol, I. Sirés, Effect of Thermal Treatment on Nickel-Cobalt Electrocatalysts for Glycerol Oxidation, *ChemElectroChem.* 9 (2022) 1–7. <https://doi.org/10.1002/celc.202200100>.
- [14] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, L. García-Cruz, V. Montiel, A. Irabien, 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 (2019) 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.035>.
- [15] L. Fan, C. Xia, P. Zhu, Y. Lu, H. Wang, Electrochemical CO₂ reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor, *Nat. Commun.* 11 (2020) 3633. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17403-1>.
- [16] C. Xia, P. Zhu, Q. Jiang, Y. Pan, W. Liang, E. Stavitsk, H.N. Alshareef, H. Wang, Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO₂ reduction using solid-electrolyte devices, *Nat. Energy.* 4 (2019) 776–785. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0451-x>.

- [17] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, B. Ávila-Bolívar, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, Improving trade-offs in the figures of merit of gas-phase single-pass continuous CO₂ electrocatalytic reduction to formate, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 126965. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126965>.
- [18] L. Lin, X. He, X.G. Zhang, W. Ma, B. Zhang, D. Wei, S. Xie, Q. Zhang, X. Yi, Y. Wang, A Nanocomposite of Bismuth Clusters and Bi₂O₂CO₃ Sheets for Highly Efficient Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 62 (2023) e202214959. <https://doi.org/10.1002/anie.202214959>.
- [19] L. Li, A. Ozden, S. Guo, F. Pelayo García de Arquer, C. Wang, M. Zhang, J. Zhang, H. Jiang, W. Wang, H. Dong, D. Sinton, E.H. Sargent, M. Zhong, Stable, active CO₂ reduction to formate via redox-modulated stabilization of active sites, *Nat. Commun.* 12 (2021) 5223. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25573-9>.
- [20] H. Yang, J.J. Kaczur, S.D. Sajjad, R.I. Masel, Performance and long-term stability of CO₂ conversion to formic acid using a three-compartment electrolyzer design, *J. CO₂ Util.* 42 (2020) 101349. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101349>.
- [21] W. Lee, Y.E. Kim, M.H. Youn, S.K. Jeong, K.T. Park, Catholyte-Free Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 130 (2018) 6999–7003. <https://doi.org/10.1002/ange.201803501>.
- [22] H. Yang, J.J. Kaczur, S.D. Sajjad, R.I. Masel, Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing Sustainion™ membranes, *J. CO₂ Util.* 20 (2017) 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.04.011>.
- [23] B. De Mot, M. Ramdin, J. Hereijgers, T.J.H. Vlugt, T. Breugelmans, Direct Water Injection in Catholyte-Free Zero-Gap Carbon Dioxide Electrolyzers, *ChemElectroChem.* 7 (2020) 3839–3843. <https://doi.org/10.1002/celc.202000961>.

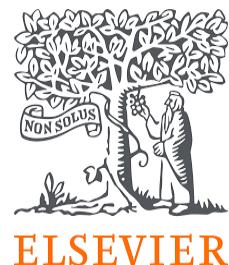
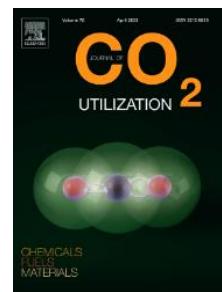
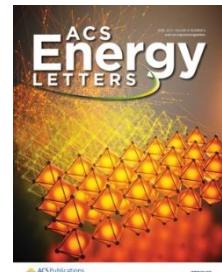
ANEXO A

ANEXO A. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

A.1. Difusión de resultados de la presente Tesis Doctoral

A.1.1. Listado de artículos científicos que forman el cuerpo de la Tesis Doctoral

1. Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate. *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 1992–2024. Índice de impacto: 19,3. Q1 y D1. Energy & Fuels: 8/173.
2. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous Carbon Dioxide Electroreduction to Formate Coupled with the Single-Pass Glycerol Oxidation to High Value-Added Products. *J. CO₂ Util.* **2023**, 70, 102431. Índice de impacto: 7,2. Q1. Chemical Engineering: 19/171.
3. Fernández-Caso, K.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. *Chem. Eng. Journal*, **2024**, 15, 147908. Índice de impacto: 13,3. Q1 y D1. Chemical Engineering: 7/171.
4. Fernández-Caso, K.; Hagheh-Kavousi, Z.; Holade, Y.; Cornu, Y.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Bechelany, M. Low nickel loading carbon microfibers fabricated by electrospinning for the glycerol electrosynthesis coupled with the continuous gas-phase CO₂ reduction reaction towards formate. Pendiente de publicación.



A.1.2. Comunicaciones a congresos directamente relacionadas con el trabajo de la Tesis Doctoral

1. Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Trade-offs in process performance for continuous electroreduction of CO₂ to formic acid and formate: assessment of the state of the art, XXXVIII Reunión Bienal RSEQ 2022, 27-30 Junio 2022, Granada (España). ISBN: 978-84-09-42159-6. Comunicación póster.



2. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Ávila-Bolívar, B.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Acoplamiento de la reacción de oxidación del glicerol al proceso de conversión electroquímica de CO₂ a formiato en continuo: influencia del caudal y de la densidad de corriente, XLII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (42 GERSEQ 2022), 6-8 Julio 2022, Santander (España). ISBN: 978-84-09-42511-2. Comunicación oral.



3. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Acoplamiento de la valorización electroquímica de CO₂ a formiato con la oxidación de glicerol en modo continuo, IV Congreso Aportando valor al CO₂, 10-11 Mayo 2023, Bilbao (España). Comunicación póster.



4. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Continuous CO₂ electroreduction towards formate coupled with glycerol electrooxidation: comparative assessment with oxygen evolution reaction, 15th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, 30 de Mayo – 2 Junio 2023, Barcelona (España). Comunicación oral.



5. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Single-pass production of high-value-added carbon products by coupling the glycerol oxidation to the continuous CO₂ electroreduction to formate, World Congress of Chemical Engineering, 4-8 Junio 2023, Buenos Aires (Argentina). Comunicación póster.



6. Fernández-Caso, K.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous gas-phase CO₂ electrocatalytic reduction to formate coupled with the glycerol oxidation reaction, XXXIX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, 25-29 Junio 2023, Zaragoza (España). Comunicación póster.



7. Fernández-Caso, K.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Conversión electroquímica de CO₂ a formiato en continuo acoplada a la reacción de oxidación de glicerol empleando espumas basadas en níquel-cobalto. XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2023, Ciudad Real (España). Comunicación oral.



8. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous electrocatalytic reduction of CO₂ to formate: comparative study of the influence of the oxidation reaction. XXV Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, 30 Agosto - 1 Septiembre 2023, Coimbra (Portugal). Comunicación oral.



9. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Continuous CO₂ Electroreduction to Formate Coupled with Single-pass Glycerol Electrooxidation to High Value-added Products. 74th Annual ISE Meeting, 3-8 Septiembre 2023, Lyon (Francia). Comunicación oral.



10. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Acoplamiento de la valorización de electroquímica de CO₂ a formiato con la oxidación de glicerol en modo continuo, XXI Congreso Chileno de Ingeniería Química, 13-16 Noviembre 2023, Santiago de Chile (Chile). Comunicación póster.



11. Fernández-Caso, K.; Abarca-González, J.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Improving trade-offs in the figures of merit by coupling the single-pass glycerol oxidation using Ni-Co foams with the continuous gas-phase electroreduction of CO₂ to formate, International Symposium in Chemical Reaction Engineering, 16-19 Junio 2024, Turku (Finlandia). Comunicación póster.



International
Symposia on
Chemical
Reaction
Engineering

12. Fernández-Caso, K.; Peña-Rodríguez, A.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Molera, M.; Andreu, T.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous electrochemical CO₂ reduction to formate: advancements in coupling the glycerol oxidation reaction with anodes of different nature, XLIV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2024, Bilbao (España). Comunicación póster.



13. Fernández-Caso, K.; Hagheh, Z.; Holade, Y.; Cornu, D.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Bechelany, M. Fabrication of ultra-low-nickel loading carbon nanofibers for catalyzing Glycerol Oxidation paired to continuous gas-phase CO₂ electroreduction to formate, XLIV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2024, Bilbao (España). Comunicación oral.



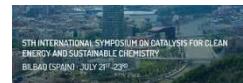
14. Molera, M.; Fernández-Caso, K.; Amazian, M.; Díaz-Sainz, G.; Solla-Gullón, J.; Álvarez-Guerra, M.; Andreu, T. Selective glycerol oxidation with gold indium electrocatalysts, XLIV Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2024, Bilbao (España). Comunicación oral.



15. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Abarca-González, J.; Molera, M.; Andreu, T.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Continuous glycerol oxidation reaction coupled with gas-phase electrocatalytic reduction of CO₂ to formate, 18th International Congress on Catalysis, 14-19 Julio 2024, Lyon (Francia). Comunicación oral.



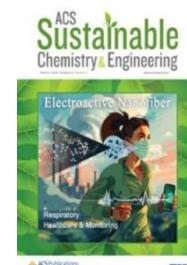
16. Fernández-Caso, K.; Hagheh, Z.; Holade, Y; Cornu, D.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A; Bechelany, M. Development of Low-Nickel loading Carbon Nanofibers for catalyzing Glycerol Oxidation coupled with continuous Gas-Phase CO₂ electroreduction to formate, 5th International Symposium on Catalysis for clean energy and sustainable chemistry, 21-23 Julio 2024, Bilbao (España). Comunicación oral.



A.2. Otra producción científica

A.2.1. Artículos científicos

- Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Lagarteira, T.; Delgado, S.; Alvarez-Guerra, M.; Mendes, A.; Irabien, A. Coupling Continuous CO₂ Electroreduction to Formate with Efficient Ni-Based Anodes. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11 (1), 109171. Índice de impacto: 7,4. Q1. Chemical Engineering: 18/171.
- Peña-Rodríguez, A.; Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M; Montiel, V.; Solla-Gullón, J. Single-pass electrooxidation of glycerol on bismuth-modified platinum electrodes as an anodic process coupled to the continuous CO₂ electroreduction towards formate. *ACS Sust. Chem. & Eng.*, **2024**, 12 (9), 3671-3679. Índice de impacto: 7,1. Q1. Chemical Engineering: 21/171.



A.2.2. Comunicaciones a congresos

1. Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Delgado, S.; Lagarteira, T.; Álvarez-Guerra, M.; Mendes, A.; Irabien, A. Continuous electrochemical valorization of CO₂ to formate: assessment of the best operating conditions using NiO-based anodes in a filter press reactor, 6th International Symposium on "Green and Smart Technologies for a Sustainable Society", 9-10 Diciembre 2021, live online scientific seminar. ISBN: 978-84-17888-81-7. Comunicación oral.

2. Solla-Gullón, J.; Ávila-Bolívar, B.; Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Montiel, V. Electrochemical reduction of CO₂ to formate on nanoparticulated Bi, Sn and Sb electrodes: from fundamental studies to practical electrochemical devices, XXXVIII Reunión Bienal RSEQ 2022, 27-30 Junio 2022, Granada (España). ISBN: 978-84-09-42159-6. Comunicación oral.

3. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Lagarteira, T.; Delgado, S.; Alvarez-Guerra, M.; Mendes, A.; Irabien, A. Valorización electroquímica de CO₂ hacia formiato en modo continuo: estudio del acoplamiento con ánodos de níquel, XLII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (42 GERSEQ 2022), 6-8 Julio 2022, Santander (España). ISBN: 978-84-09-42511-2. Comunicación póster.

4. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Delgado, S.; Lagarteira, T.; Álvarez-Guerra, M.; Mendes, A.; Irabien, A. Using carbon-supported nickel nanoparticles-based anodes for electrochemical CO₂ conversion to formate, 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 12-16 Septiembre 2022, Online. Comunicación póster.

5. Ávila-Bolívar, B.; Fernández-Caso, K.; Díaz-Sainz, G.; Álvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Irabien, A., Electrochemical CO₂ reduction to formate on Sn, Bi, Sb nanostructured electrocatalysts: from fundamental studies to practical devices, 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 12-16 Septiembre 2022, Online. Comunicación oral.


6. Fernández-Caso, K; Ávila-Bolívar, B.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G., Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. Bi-Sn-Sb carbon-supported nanoparticles for the continuous electrochemical reduction of CO₂ to formate with improved performance, 9th World Congress on Particle Technology, 18-22 Septiembre 2022, Madrid (España). ISBN: 978-84-09-42782-6. Comunicación oral.



7. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Delgado, S.; Lagarteira, T.; Álvarez-Guerra, M.; Mendes, A.; Irabien, A. Electrochemical reactor for continuous CO₂ valorization: synthesis and use of nickel carbon-supported nanoparticles to catalyze the oxygen evolution reaction, 9th World Congress on Particle Technology, 18-22 Septiembre 2022, Madrid (España). ISBN: 978-84-09-42782-6. Comunicación póster.



8. Díaz-Sainz, G.; Merino-García, M., Fernández-Caso, K.; Albo, J.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate: assessment of particles with different nature, 9th World Congress on Particle Technology, 18-22 Septiembre 2022, Madrid (España). ISBN: 978-84-09-42782-6. Comunicación oral.



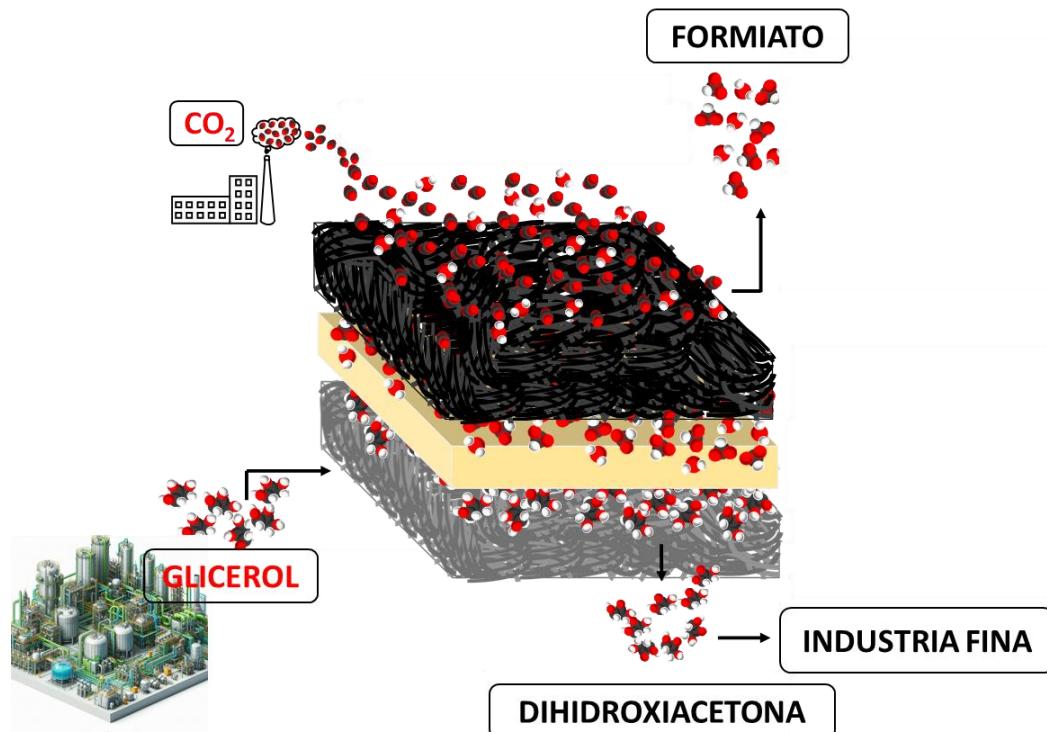
9. Fernández-Caso, K; Ávila-Bolívar, B.; Solla-Gullón, J.; Díaz-Sainz, G., Albo, J.; Álvarez-Guerra, M.; Montiel, V.; Irabien, A. CO₂ electroreduction towards formate using Bi-Sn-Sb nanoparticles in a continuous mode: a comparative assessment with Bi-based cathodes, 20th International Conference on Carbon Dioxide Utilization – ICCDU 23, 25-29 Junio 2023, Bari (Italia). ISBN: 979-12-210-3820-0. Comunicación póster.



10. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Albo, J.; Álvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Estudio del efecto de la configuración de electrodo en el proceso de valorización electroquímica de CO₂ a formiato. XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 3-5 Julio 2023, Cuidad Real (España). Comunicación póster.



11. Díaz-Sainz, G.; Fernández-Caso, K.; Delgado, S.; Lagarteira, T.; Álvarez-Guerra, M.; Mendes, A.; Irabien, A. Advances in CO₂ electroreduction to formate employing innovative Ni-based anodes, 14th European Congress of Chemical Engineering and 7th European Congress of Applied Biotechnology, 17 - 21 Septiembre 2023, Berlín (Alemania). Comunicación oral.



RESUMEN

La electrorreducción de CO_2 se ha considerado una alternativa prometedora para reducir simultáneamente las emisiones de CO_2 y producir productos de valor añadido. Entre otros, la producción de ácido fórmico/formato es particularmente atractiva. Aunque ya se han obtenido resultados prometedores en la literatura, uno de los enfoques recientes para mejorar el proceso trata sobre el uso de una reacción alternativa en el ánodo en lugar de la tradicional reacción de evolución de oxígeno. En este contexto, la presente Tesis Doctoral aborda, por primera vez, el estudio de la electrorreducción de CO_2 a formato acoplado con la electro oxidación de glicerol a productos de alto valor añadido, donde ambas semirreacciones operan en modo continuo con un solo paso de los reactivos a través de la celda electroquímica.

ABSTRACT

The electroreduction of CO_2 has been considered a promising alternative to simultaneously reduce CO_2 emissions and produce value-added products. Among others, the production of formic acid/formate is particularly attractive. Although promising results have already been obtained in the literature, one of the recent approaches to improve the process deals with the use of an alternative reaction at the anode instead of the traditional oxygen evolution reaction. In this context, the present doctoral thesis addresses, for the first time, the study of CO_2 electroreduction to formate coupled with the electro oxidation of glycerol to high-value-added products, where both half-reactions operate in continuous mode with a single pass of the reactants through the electrochemical cell.