



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTABILIDAD A LARGO  
PLAZO DE LA REDUCCIÓN  
ELECTROQUÍMICA DE CO<sub>2</sub>**

**TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**P R E S E N T A**  
JUAN MIGUEL ÁLVAREZ GÓMEZ

**CDMX**

**2023**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Profesor: JIMENEZ SEGURA MARCO POLO</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Profesor: PADILLA GOMEZ ZURISADAI</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>Profesor: VARELA GASQUE ANA SOFIA</b>
<b>1er. SUPLENTE:</b>	<b>Profesor: GARCIA MARQUEZ ALFONSO RAMON</b>
<b>2° SUPLENTE:</b>	<b>Profesor: PRADAL VELAZQUEZ EMILIO</b>

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

**ANA SOFÍA VARELA GASQUE**

**SUSTENTANTE:**

**JUAN MIGUEL ÁLVAREZ GÓMEZ**

# Índice

1. Motivación.....	1
2. Objetivos .....	5
3. Fundamentos de la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> .....	6
3.1. Configuración de celdas .....	10
4. Catalizadores estables para RRCO <sub>2</sub> .....	14
4.1. Catalizadores de productores de CO.....	14
4.2. Catalizadores productores de formiato .....	29
4.3. Catalizadores productores de hidrocarburos .....	43
5. Desactivación del catalizador y estrategias de mitigación .....	52
5.1. Envenenamiento de la superficie .....	52
5.2. Cambios en la estructura y la morfología.....	55
5.3. Cambios en la composición química.....	60
6. Degradación operacional y estrategias de mitigación.....	65
6.1. Corrosión del ánodo .....	65
6.2. <i>Flooding</i> o inundamiento .....	66
6.3. Depósito de sales .....	67
7. Conclusiones .....	71
8. Referencias.....	73

# 1. Motivación

El calentamiento global se define como el aumento en la temperatura superficial de la Tierra y es una de las consecuencias de mayor importancia de la actividad humana. El uso excesivo de combustibles fósiles como recurso energético ha llegado a incrementar los gases de efecto invernadero (GEI). El CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y el vapor de agua son los principales gases involucrados en el aumento de la temperatura superficial de la Tierra.<sup>1</sup> El vapor de agua es considerado el responsable de dos tercios del efecto invernadero, sin embargo, el CO<sub>2</sub> es considerado el factor que lo controla. Un aumento del doble de concentración de CO<sub>2</sub> se predice que puede producir un aumento de entre 1.5 a 4.5 °C de la temperatura de la atmósfera.<sup>2</sup>

El CO<sub>2</sub> ha aumentado su concentración en un 33% desde 1958 hasta septiembre de 2022.<sup>3</sup> La generación de electricidad y calor siguen siendo responsables de un cuarto de emisiones de CO<sub>2</sub> seguido por la agricultura, silvicultura y otros usos de la tierra.<sup>4</sup> El resto se atribuye a transporte, industria y construcción.<sup>5</sup> Por otra parte, el CO<sub>2</sub> no sólo ha causado un aumento en la temperatura de la superficie terrestre, sino que también ha afectado los océanos y la vida marina. La concentración de protones en la superficie oceánica ha aumentado en un 30% desde el siglo XVII. Esta acidificación del océano tiene consecuencias fisiológicas para organismos marinos y afecta de forma indirecta los ecosistemas marinos. Por ejemplo, debido a la alta concentración de iones H<sup>+</sup>, hay una disminución en concentración de iones carbonato lo cual afecta el proceso de calcificación de especies como corales.<sup>6</sup>

Algunas de las principales opciones que se tienen para reducir el impacto del CO<sub>2</sub> en la atmósfera van desde reducir el consumo de energía, reemplazar los combustibles fósiles por energías limpias y renovables o la captura de CO<sub>2</sub>. Probablemente, la mejor opción de todas estas sea utilizar energías renovables ya que no producen CO<sub>2</sub> de forma directa. Por otro lado, la captura de CO<sub>2</sub> se ve como un paso intermedio para un futuro descarbonizado.<sup>7</sup> La captura de CO<sub>2</sub> es

especialmente relevante para aquellos procesos para los cuales no existen tecnologías libres de CO<sub>2</sub> como lo son la producción del acero o el cemento.

La captura y utilización de CO<sub>2</sub> (CUC) está apuntado en la industria para utilizarlo como precursor sintético de diversos productos. Algunas tecnologías desarrolladas para la captura son membranas, mineralización, absorción-desorción a base de solventes y adsorción. El uso del CO<sub>2</sub> puede ser de forma directa como en bebidas carbonatadas, hielo seco, extintores, refrigerantes, granjas de algas para fotosíntesis, entre otras. Estas metodologías no son tan impactantes para la reducción de CO<sub>2</sub> ya que están limitadas a pequeña escala. Actualmente el único uso que se le da a gran escala es en sistemas optimizados de recuperación de petróleo.

El CO<sub>2</sub> igual se puede utilizar como materia para transformarlo en productos con un valor agregado. El dióxido de carbono se puede reducir a componentes más simples como CO o se utiliza para generar cadenas de carbono más grandes como hidrocarburos. Algunos productos que se pueden obtener con su uso son: carbonato de calcio, ácido fórmico, gas de síntesis, carbonato cíclico, urea, ácido salicílico, entre otros.<sup>7</sup>

Una de las formas para realizar estas transformaciones son los procesos quimio-enzimáticos. Este proceso combina reacciones biocatalíticas con síntesis de productos químicos. Este proceso tiene una alta selectividad, rendimiento y no requiere de condiciones variables. Se puede obtener CO y posteriormente generar productos como hidrocarburos, o ácido acético. Como productos obtenidos también se encuentra formiato, ácido fórmico y metanol.<sup>8</sup>

La fotocatalisis es igual otro campo de estudio que permite reducir el CO<sub>2</sub> utilizando la irradiación de la luz. Se utilizan fotocatalizadores los cuales son catalizadores sensibles a la luz y que convierten el CO<sub>2</sub> a productos de interés.<sup>9</sup> Idealmente, esta técnica tiene la ventaja de utilizar directamente la energía solar, siendo un proceso energéticamente eficiente y sustentable, sin embargo, en la práctica, la eficiencia energética y la selectividad son bajas.<sup>8</sup>

Finalmente, se tiene el enfoque electroquímico, en el cual se busca la electrorreducción del  $\text{CO}_2$ . En este método se utiliza un ánodo y un cátodo en el cual se aplica una diferencia de potencial en la solución electrolítica. De manera que se utiliza energía eléctrica, idealmente renovable, para que en el ánodo se lleve a cabo la reacción de evolución de oxígeno y en el cátodo se reduzca el  $\text{CO}_2$ . Para ambos procesos se requiere el uso de electrolizadores que permitan reducir la energía necesaria para ambos procesos. En el caso de la RRCO<sub>2</sub> otro criterio importante es la selectividad del electrocatalizador<sup>9</sup> ya que este proceso, además de formar diferentes productos a base de carbono, produce  $\text{H}_2$  como subproducto.

Los catalizadores para la RRCO<sub>2</sub> pueden ser homogéneos o heterogéneos. Ambos grupos tienen sus propias ventajas y desventajas. Por un lado, los catalizadores homogéneos pueden mostrar selectividades altas para los productos de reducción de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, presentan desventajas notorias ya que tienen restricciones de solubilidad, están limitados en la densidad de corriente ( $j$ ) que pueden soportar y presentan baja estabilidad. Por otra parte, los catalizadores heterogéneos tienen beneficios sobre los homogéneos debido a que su sitio activo se encuentra directamente en la superficie del electrodo o en el mismo electrodo. Esto da como resultado una concentración menor de carga catalítica. Estos catalizadores ofrecen una mayor estabilidad y eficiencia, permitiendo alcanzar densidades de corrientes industrialmente relevantes. Sin embargo, la selectividad de estos catalizadores suele ser baja, en especial cuando se trata de productos de más de un carbono.<sup>10, 11</sup>

La CUC será clave para llegar a la huella de carbono cero.<sup>12</sup> En este escenario, la reacción electroquímica de reducción de  $\text{CO}_2$  (RRCO<sub>2</sub>) representa una tecnología prometedora para transformar residuos de  $\text{CO}_2$  y almacenar electricidad renovable intermitente, como lo son la eólica y la solar.<sup>13</sup> Contrario a otros procesos químicos, la RRCO<sub>2</sub> tiene la ventaja de necesitar condiciones suaves de operación (temperatura y presión ambiente). Además, el  $\text{CO}_2$  puede ser convertido a una variedad de productos como monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), metano ( $\text{CH}_4$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).

A pesar de las ventajas que presenta la RRCO<sub>2</sub>, también presenta desafíos importantes. Por ejemplo, el alto sobrepotencial necesario para llevar a cabo la reducción de CO<sub>2</sub>.<sup>14</sup> Asimismo, la variedad de productos de carbono se acompaña de la reacción de evolución de hidrógeno (REH) lo cual dificulta la obtención de un producto de forma selectiva. Por lo tanto, la mayoría de los estudios de RRCO<sub>2</sub> se ha enfocado en el desarrollo de catalizadores con alta actividad y selectividad.<sup>15, 16</sup> Estos estudios han sido cruciales para entender el efecto de la naturaleza del catalizador, su morfología y las condiciones de reacción en el desempeño catalítico. No obstante, la estabilidad a largo plazo, la cual es fundamental para aplicaciones comerciales, ha recibido menor atención. Mientras que hay estudios que muestran una estabilidad prometedora (más de 1000 h) para catalizadores productores de CO<sup>17, 18</sup>, ese no es el caso para otros productos. Además, para catalizadores productores de hidrocarburos, los esfuerzos están todavía enfocados en mejorar la actividad y selectividad del proceso con el objetivo de lograr generar un solo producto a bajos sobre potenciales. Sin embargo, los pocos estudios a mediano plazo han mostrado una pérdida en el desempeño catalítico y aún no existe un entendimiento profundo del mecanismo de desactivación. Mostrando que la estabilidad sigue siendo un reto importante para la RRCO<sub>2</sub>. Este trabajo presenta los estudios más notables de estabilidad para los sistemas de RRCO<sub>2</sub>, discute los posibles mecanismos de desactivación y aborda las posibles estrategias para evitar la desactivación de los catalizadores para facilitar la estabilidad a largo plazo del proceso.



## 2. Objetivos

Establecer un panorama del estado de arte de los catalizadores para la RRCO<sub>2</sub> en términos de la estabilidad.

- Identificar catalizadores que cumplan los criterios de estabilidad para ser utilizados de manera industrial y cuáles deben ser mejorados.
- Identificar las causas de desactivación durante la RRCO<sub>2</sub> y posibles estrategias para minimizarlas.
- Servir de guía para futuros estudios dedicados a mejorar la estabilidad, identificando los puntos clave que hay que entender y mejorar para alcanzar la estabilidad deseada.

### 3. Fundamentos de la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>

La RRCO<sub>2</sub> se logra aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos. Ya que la reacción se suele llevar a cabo con un electrolito acuoso, el proceso anódico es usualmente la reacción de evolución de oxígeno (REO):



Los electrones y protones generados durante este proceso se consumen en el cátodo donde pueden reaccionar para producir hidrógeno vía la REH la cual es principal proceso en competencia para la RRCO<sub>2</sub>:



El CO<sub>2</sub> también puede reaccionar en el cátodo para formar una variedad de productos a base de carbono. Los más comunes son aquellos que requieren la transferencia de únicamente de dos protones y dos electrones como ácido fórmico y monóxido de carbono:



Ambos productos presentan una opción para transformar CO<sub>2</sub> y reutilizarlo en otros procesos químicos. El CO puede ser utilizado para la hidroformilación de olefinas, producción de metanol y producción de hidrocarburos por medio del proceso Fischer-Tropsch.<sup>19</sup> El ácido fórmico (o formiato) es una materia prima de gran importancia en la industria química.<sup>20</sup> Puede ser utilizado directamente como combustible en celdas de combustible de ácido fórmico o como almacenamiento líquido para hidrógeno.<sup>21</sup> A pesar del uso potencial de estos productos, la reducción directa de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos y alcoholes es muy deseada ya que estos productos tienden a tener un volumen de densidad energético más alto y mejor valor comercial:





La selectividad y actividad de los procesos son altamente dependientes del material que se utiliza como catalizador. La mayoría de estudios se han llevado a cabo utilizando catalizadores metálicos los cuales pueden ser clasificados en cuatro grupos de acuerdo a su producto principal:<sup>22</sup>

- 1) Metales que son buenos catalizadores para la REH como el Ni, Fe y Pt y producen selectivamente H<sub>2</sub>.
- 2) Metales que producen formiato como el producto principal: Pb, Hg, Tl, In, Sn y Cd.
- 3) Metales que producen CO: Au, Ag, Zn, Pd y Ga.
- 4) Cu se posiciona como el único metal capaz de reducir el CO formado a hidrocarburos y alcoholes con eficiencias farádicas substanciales.

Además de catalizadores metálicos, otros materiales han mostrado buen desempeño catalítico para la RRCO<sub>2</sub>. Por ejemplo, los dicalcogenuros metálicos han mostrado una alta densidad de corriente y selectividad hacia la formación de CO.<sup>23, 24</sup> Además, materiales de carbono dopados con heteroátomos (S, P, N y B) han surgido igualmente como una alternativa prometedora a los catalizadores metálicos. Existen varios ejemplos de reducción selectiva de CO<sub>2</sub> hacia CO, formiato e incluso metano.<sup>25, 26</sup> Diferentes metales de transición pueden ser incorporados a estos materiales de carbono dopados para formar *single-atom catalysts* (SACs) en los cuales los sitios activos se consideran los átomos metálicos coordinados a los heteroátomos en el carbono. La mayoría de estudios en SACs se han enfocado en los materiales tipo MNC (metal-nitrógeno-carbono) los cuales presentan fracciones altamente activas “MNx”.<sup>27</sup> Estos sitios se parecen a aquellos en complejos macrocíclicos N-C como porfirinas metálicas, las cuales se sabe que son catalizadores homogéneos eficientes para la RRCO<sub>2</sub>. La naturaleza del centro metálico en catalizadores MNC juega un papel crucial en la selectividad del

proceso.<sup>28</sup> El Ni en particular puede producir CO con una eficiencia farádica (EF) cercana al 100 %. El sobrepotencial, sin embargo, es considerablemente mayor que el observado en catalizadores de Ag de última generación. En contraste, los materiales FeNC reducen CO<sub>2</sub> a CO a sobrepotenciales más bajos con EF de producción de CO hasta de un 80 %. Por otro lado, otros centros metálicos como el Mn producen H<sub>2</sub> como producto principal de reacción. De forma interesante, existen resultados mixtos para el catalizador CoNC. Algunos muestran una alta selectividad para la formación de CO mientras que otros producen H<sub>2</sub> como producto principal. Esto sugiere que la reactividad de un centro metálico dado se ve influenciado por su ambiente de coordinación.<sup>27</sup> Trabajos enfocados a catalizadores con ambientes de coordinación específicos (Ej. Ni-N<sub>4</sub>-C) proponen que las barreras de reacción se ven modificadas, con respecto a otros modos de coordinación, esto genera una selectividad diferente a otros catalizadores.<sup>29</sup>

Para entender estas diferencias en selectividad entre diferentes catalizadores, es importante comprender mejor los mecanismos de reacción para los procesos en competencia (RRCO<sub>2</sub> y REH) y como se ven afectados por las energías de unión entre las superficies catalíticas y los intermediarios de reacción.

Como se ve en la **Figura 1**, el CO<sub>2</sub> puede unirse a la superficie del catalizador a través de carbono u oxígeno. En general, se ha observado que al unirse por oxígeno lleva a la formación de formiato mientras que la unión por carbono resulta en la formación de CO.<sup>30</sup> Esta primera reducción se ha propuesto como una transferencia acoplada protón/electrón<sup>31</sup> y como una transferencia desacoplada protón/electrón.<sup>32</sup> Ambos casos resultan en la formación clave del intermediario \*COOH<sup>†</sup>, el cual se reduce vía una transferencia protón/electrón. Si la protonación ocurre en el átomo de carbono se llega a la formación de formiato, el cual se desorbe de la superficie. La protonación del átomo de oxígeno forma agua y CO. El CO formado se puede desorber de la superficie como un producto de reacción si la interacción con el centro metálico es débil. Esto sucede, por ejemplo, con átomos de Ag y Au. De forma alternativa, el CO puede ser reducido posteriormente para formar

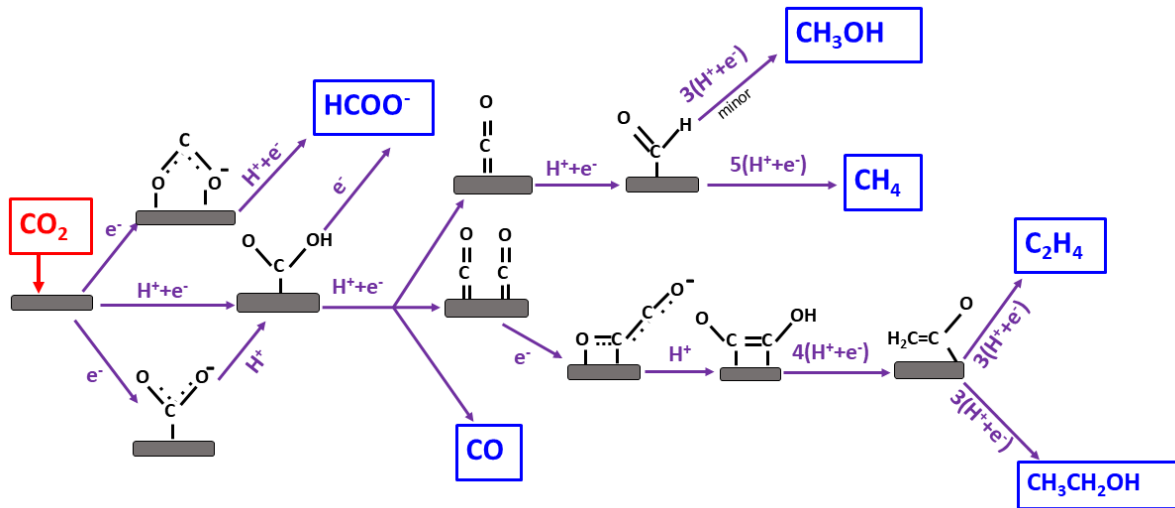
---

<sup>†</sup>Los asteriscos en especies refieren a que están adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

hidrocarburos y alcoholes, en este caso, la formación de la especie  $^*CHO$  se ha propuesto como el paso limitante.<sup>31</sup> Una vez que se forma dicho intermediario, éste se puede reducir a metano o sufrir dimerización resultando en productos de más de un carbono.<sup>33</sup> La formación de estos productos también se ha propuesto que ocurre a través del acoplamiento entre dos moléculas de  $^*CO$  o de  $^*CO$  y  $^*CHO$ . Este último mecanismo es independiente del pH y del potencial y como tal, es generalmente dominante a bajos sobrepotenciales en condiciones alcalinas. La existencia de pasos de reacción dependientes e independientes de protones permite utilizar el pH para modificar la tasa de producción de diferentes productos.

Considerando estos mecanismos de reacción, se ha utilizado la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) para calcular la energía de unión de los intermediarios de reacción, esto puede ayudar a comprender los patrones en actividad y selectividad. Se ha encontrado que la energía de unión  $\Delta E^{*COOH}$  puede ser usada como un descriptor del potencial de inicio para la RRCO<sub>2</sub> hacia CO y formiato. Por otro lado, la  $\Delta E_{H^*}$  puede ser un descriptor poderoso para clasificar metales en cuatro grupos:

1. Metales que se unen fuertemente a hidrógeno que generan H<sub>2</sub> como principal producto de reacción.
2. Metales que pueden adsorber H<sup>\*</sup> a los potenciales en los que el CO<sub>2</sub> se reduce que producen CO.
3. Metales que adsorben cantidades despreciables de hidrógeno a potenciales de trabajo en los que se forma formiato.
4. El cobre con la propiedad única de reducir CO<sub>2</sub> más allá de CO explicado del hecho que es el metal que se une a CO mientras tiene una energía de adsorción positiva para  $^*H$ .



**Figura 1.** Esquema de las rutas de reducción de CO<sub>2</sub> hacia diferentes productos, adaptado de la referencia 33.

### 3.1. Configuración de celdas

Además de la estructura y composición del catalizador, las condiciones de reacción tienen un rol crucial para determinar el desempeño catalítico. Es por eso que es importante considerar la celda electroquímica en la cual se lleva a cabo la reacción. A continuación, se describen las cuatro configuraciones más utilizadas que serán discutidas a lo largo del texto. Es importante hacer notar que muchos de los grupos de investigación toman como referencia estas celdas, pero hacen modificaciones para adaptarlas a sus propias necesidades.

#### 3.1.1. Celda de tres electrodos:

Es la configuración más simple para llevar a cabo pruebas electrocatalíticas. Consiste en un electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar y un electrodo de referencia (**Figura 2a**) en un electrolito dado.<sup>34</sup> El electrodo de trabajo sirve como el electrocatalizador en donde se lleva a cabo la RRCO<sub>2</sub>. El electrocatalizador puede ser el mismo electrodo o puede ser crecido o depositado sobre un electrodo inerte. Cuando la celda se encuentra cerrada, los productos gaseosos se acumulan en el “espacio de cabeza” y pueden ser recuperados para la cuantificación de productos.

#### 3.1.2. Celda tipo H:

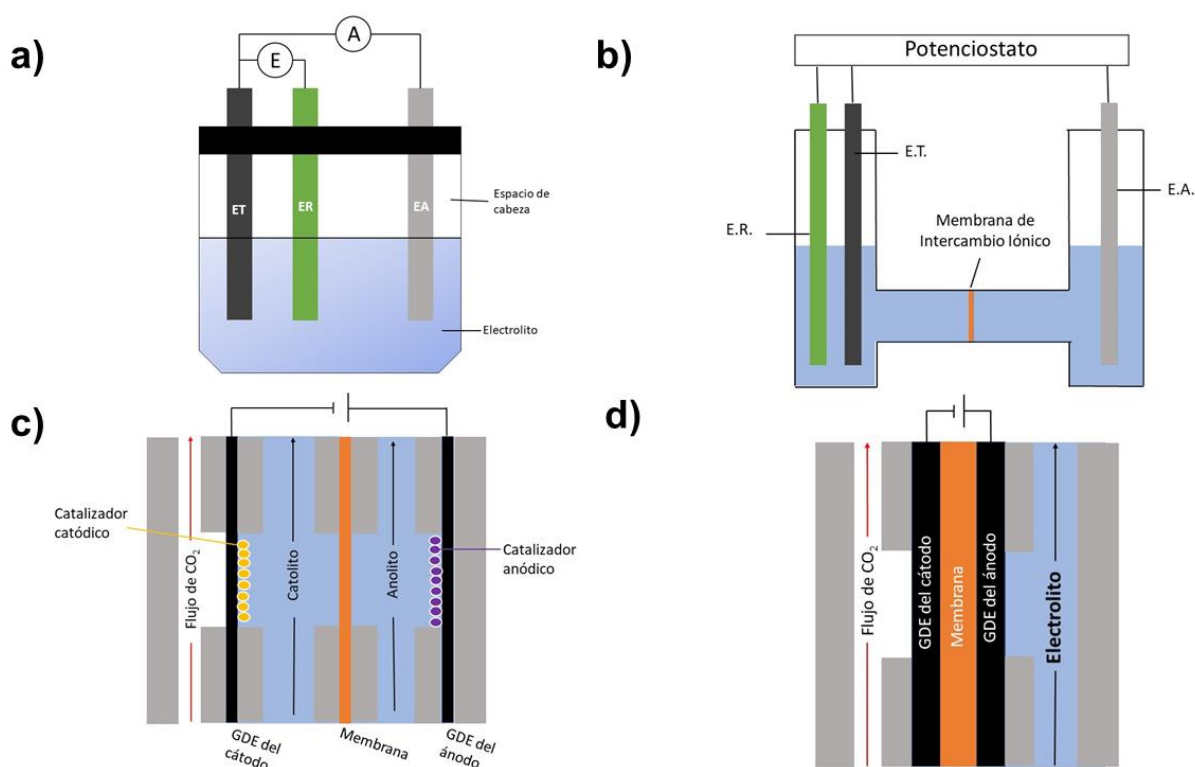
Una celda tipo H es similar a una celda de tres electrodos, la diferencia clave es que esta se compone de dos compartimientos separados por una membrana de intercambio iónico (**Figura 2b**). Uno de los compartimientos contiene al cátodo y al electrodo de referencia mientras que el otro contiene al ánodo. Esta separación trae beneficios importantes siendo la principal la separación de productos de cada electrodo. Esto evita la reoxidación de productos de la RRCO<sub>2</sub> en el ánodo. Además, tener la membrana de separación protege al cátodo de la deposición de impurezas metálicas que provienen de corrosión del ánodo. Estas ventajas han posicionado a esta celda como el montaje preferido para experimentos de RRCO<sub>2</sub> a escala laboratorio. Aun así, las densidades de corrientes que se pueden alcanzar son limitadas por el transporte de masas de CO<sub>2</sub> debido a su baja solubilidad en agua, por lo es necesario trabajar en otras configuraciones para alcanzar corrientes relevantes a nivel industrial.

### 3.1.3. Electrolizador de flujo

En esta configuración, el electrocatalizador se deposita en una capa de difusión de gas (GDL por sus siglas en inglés) para formar un electrodo de difusión de gas (GDE por sus siglas en inglés) (**Figura 2c**). En esta configuración se evitan las limitaciones del transporte de masas ya que el CO<sub>2</sub> fluye directamente sobre un lado del GDL y se difunde a través de la capa porosa. El electrolito fluye en el otro lado del GDL y está en contacto con el catalizador. Esto crea una triple interface entre el electrolito, la capa de catalizador y el CO<sub>2</sub> en donde se lleva a cabo la RRCO<sub>2</sub>.<sup>35</sup> Para separar la cámara del catolito y anolito, con frecuencia se utilizan membranas de intercambio iónico. Los electrolizadores de flujo pueden operar a grandes densidades de corrientes y permiten modular las condiciones de reacción gracias al flujo del electrolito. Además, presentan la ventaja de poder trabajar a rangos de pH mayores ya que no es necesario disolver el CO<sub>2</sub> en el electrolito. Uno de los retos para esta configuración es el “*flooding*” debido a que el electrolito penetra el GDE.<sup>36</sup>

### 3.1.4. Montaje de electrodos de membrana (MEA por sus siglas en inglés):

En esta configuración no hay necesidad de un catolito líquido debido a que el catalizador catódico (en forma de GDE) y el ánodo están presionados en ambos lados de una membrana (**Figura 2d**). Un electrolito acuoso se provee al ánodo para llevar a cabo la REO. La eliminación del catolito reduce la resistencia, y el *flooding*; mejora la estabilidad y evita la contaminación del electrolito. Sin embargo, utilizar un MEA conlleva a otros problemas. Uno de estos es la producción de CO<sub>2</sub> desde iones carbonato en el ánodo la cual disminuye el pH del anolito. Esto puede acelerar la degradación del catalizador de la REO. Además, no es conveniente para la formación productos líquidos ya que esto podría llevar a la dilución de los productos en el anolito y una posible reoxidación en el ánodo.<sup>36</sup>



**Figura 2.** Esquema de las posibles configuraciones de celda para las pruebas de RRCO<sub>2</sub> (a) celda de tres electrodos (b) celda tipo H (c) electrolizador de flujo (d) Montaje de electrodos de membrana (MEA).

### 3.1.5. Técnicas operando

Las técnicas de caracterización *ex situ* proveen de herramientas para analizar la estructura, propiedades y composición de electrocatalizadores ya sea antes o



después de la reacción. Por otra parte, las técnicas *in situ/operando* proveen de información similar, pero bajo condiciones de operación. Las diferencias entre los análisis *ex situ* y *operando* demuestran que únicamente las técnicas *operando* son aquellas que nos podrán dar información más exacta sobre el catalizador.<sup>37</sup> Las técnicas *operando* se diferencian de las técnicas *in situ* debido a que combinan caracterización *in situ* del catalizador bajo condiciones de reacción junto con medidas del desempeño catalítico.<sup>38</sup> Como ejemplo, la difracción de rayos X da información sobre la cristalinidad del catalizador y la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) puede indicar la presencia de sitios de baja coordinación en la superficie. Además, para monitorear la evolución morfológica las técnicas de microscopía son esenciales. TEM *operando* ha sido útil para observar de forma exitosa el cambio en la morfología de catalizadores, a pesar de esto, la visualización de evolución atómica bajo condiciones de RRCO<sub>2</sub> sigue siendo un reto.<sup>39, 40</sup>

## 4. Catalizadores estables para RRCO<sub>2</sub>

Si bien se ha puesto mucho énfasis en la mejora de la actividad y selectividad de los catalizadores hacia la RRCO<sub>2</sub>, la estabilidad de estos materiales ha recibido menos atención, a pesar de ser de igual importancia para la comercialización del proceso. La degradación de catalizadores tiene un impacto en el proceso catalítico y puede generar sobrepotencial, reducción de la corriente o de la selectividad a los productos deseados. Al comparar la RRCO<sub>2</sub> con tecnologías similares observamos que los electrolizadores de agua han mostrado una durabilidad de más de 20,000 h (27 meses). Basado en este número, se ha sugerido que los electrolizadores de CO<sub>2</sub> deberían tener una vida útil similar.<sup>41</sup> Estudios recientes que se han enfocado en este problema muestran que la estabilidad de catalizadores de Ag para la producción de CO puede alcanzar miles de horas lo cual ha empujado a estas tecnologías hacia su comercialización. En contraste, la electrólisis de CO<sub>2</sub> a largo plazo hacia productos como formiato e hidrocarburos no ha llegado a los objetivos necesarios por lo que es necesario entender los retos que limitan la estabilidad del proceso.<sup>18</sup>

### 4.1. Catalizadores de productores de CO

#### 4.1.1. Catalizadores de Ag

Los catalizadores de plata no son únicamente altamente activos y selectivos a la formación de CO, sino que también muestran buenas estabilidades por más de 1000 h y densidades de corrientes mayores a 100 mA·cm<sup>-2</sup>. Estas condiciones son fundamentales para hacer la transición a la aplicación industrial. A modo de ejemplo, Haas et al. utilizaron un GDE comercial a base de Ag y lo evaluaron a una densidad de corriente (*j*) de 300 mA·cm<sup>-2</sup>.<sup>42</sup> En estas condiciones, la eficiencia farádica hacia el CO (EF CO) osciló alrededor del 70 a 60 %, como se ve en la **Figura 3a**, mientras que el potencial de celda se mantuvo entre 7 y 7.5 V por 1250 h (52 días). Krause et al. obtuvieron resultados similares utilizando un GDE de Ag, manteniendo un potencial estable de 7 V durante 1500 h a 300 mA·cm<sup>-2</sup>. En estas condiciones la EF

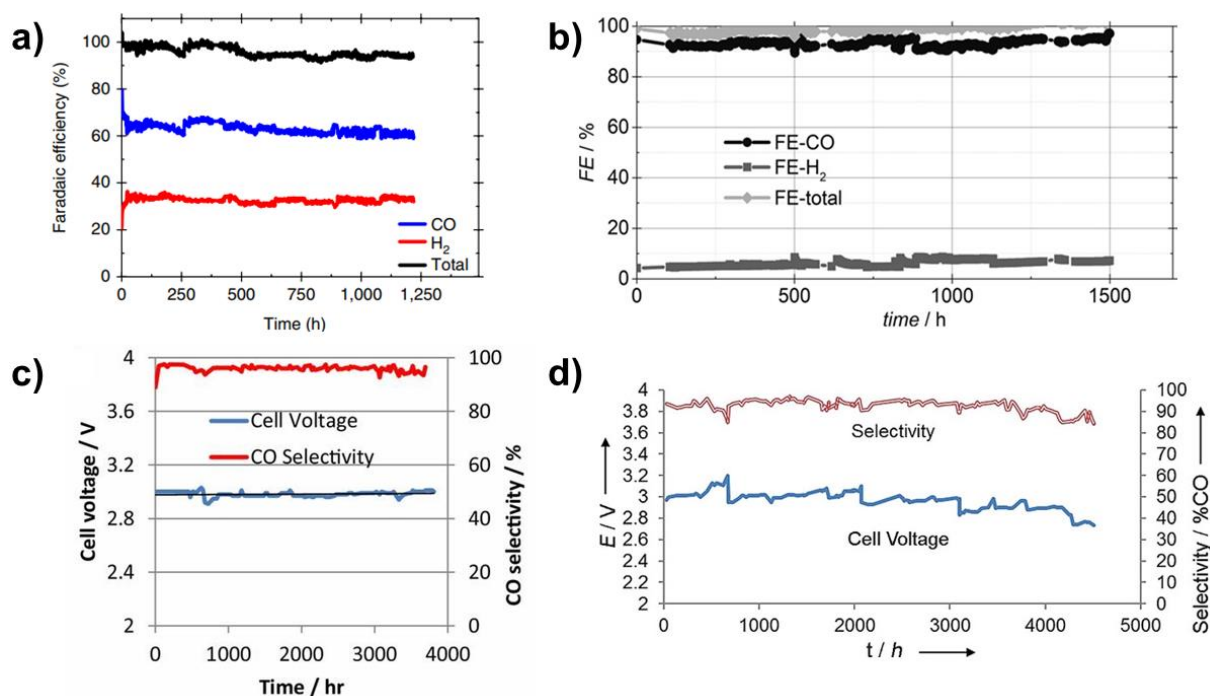
CO mejoró alcanzando un 95 % (**Figura 3b**).<sup>17</sup> Para disminuir los requerimientos energéticos se realizó otra prueba a  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 650 h. La disminución de la corriente de trabajo resultó en un potencial de celda considerablemente más bajo de 4.0 V, manteniendo estable la EF CO por encima del 95 %.

Estos resultados prometedores han llevado a la construcción de un electrolizador a escala piloto como parte del proyecto Kopernikus P2X fase II en Alemania. Su objetivo es almacenar energía renovable transformando electricidad en energía química. Esta energía almacenada podría ser utilizada en sectores de alta emisión como transporte para reducir su huella de carbono. El proyecto busca producir combustibles amigables con el ambiente (e-combustibles) haciendo uso de  $\text{CO}_2$  capturado del aire o de gases de escape.<sup>43</sup> Como no es certero que la industria del transporte confíe exclusivamente en el uso de electricidad, este proyecto le apuesta a combustibles sintéticos obtenidos a partir de gas de síntesis. Los desarrolladores del proyecto argumentan que el  $\text{CO}_2$  producido por los diferentes medios de transporte será equivalente al utilizado en la producción de su combustible.

También se han obtenido resultados prometedores utilizando MEAs, mostrando que los electrodos de Ag pueden ser estables por meses. El electrolizador de Liu *et al.* muestra un rendimiento estable durante 3800 h (5 meses) a una densidad de corriente de  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , una EF CO del 98 % y un potencial de celda de 3 V (**Figura 3c**).<sup>18</sup> Este potencial reportado es menor que el que se reporta en un electrolizador de flujo y puede atribuir a la baja resistencia en esta configuración. De forma similar, investigadores de la compañía Dioxide Materials también han estudiado la estabilidad de largo plazo en MEAs con la incorporación de ionómeros y membranas específicas. Kutz *et al.* realizaron una electrólisis de  $\text{CO}_2$  por 4380 h a  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  con una EF CO del 95 %.<sup>44</sup> Mientras que esta corriente es baja para un uso industrial, la prueba reporta una electrólisis continua durante 6 meses lo que la convierte en la de mayor duración para la reducción de  $\text{CO}_2$  a CO, encontrada en esta investigación. Durante la RRCO2 potencial de celda comenzó en 3 V y decayó gradualmente hasta alcanzar 2.75 V, aproximadamente. (**Figura 3d**). Este cambio en el potencial fue atribuido a *flooding* en el cátodo, mostrando así

que los MEAs también sufren de este problema y que la durabilidad también depende de asegurar la operación correcta del electrolizador. También pusieron a prueba el uso de un copolímero a bloques que es un derivado de cloruro de tetrametilimidazolio (PSTMIM por sus siglas en inglés) en la capa del cátodo del MEA como un cocatalizador durante 1000 h de RRCO<sub>2</sub>. El uso de este ionómero permitió que el MEA trabajara a una densidad de corriente mejorada de 200 mA·cm<sup>-2</sup> en el mismo potencial de celda de 3 V y una EF CO del 90 %. Esto muestra que el ionómero debe ser considerado cuando se optimiza el electrolizador.

Contrario a otros estudios con MEAs en los que se trabaja a escala de laboratorio con un área de 5 cm<sup>2</sup>, este trabajo se llevó a cabo en un electrolizador a gran escala con un área de 250 cm<sup>2</sup>, que puede ser utilizado para la RRCO<sub>2</sub> a escala industrial. A pesar de estas diferencias en el área, los tres reportes de MEAs alcanzaron EF CO por arriba del 90 % con densidades de corriente mayores a 100 mA·cm<sup>-2</sup> y mantuvieron un potencial de celda cerca de 3.0 V. Esto sugiere que los resultados obtenidos a escala laboratorio podrían ser escalados en un futuro.



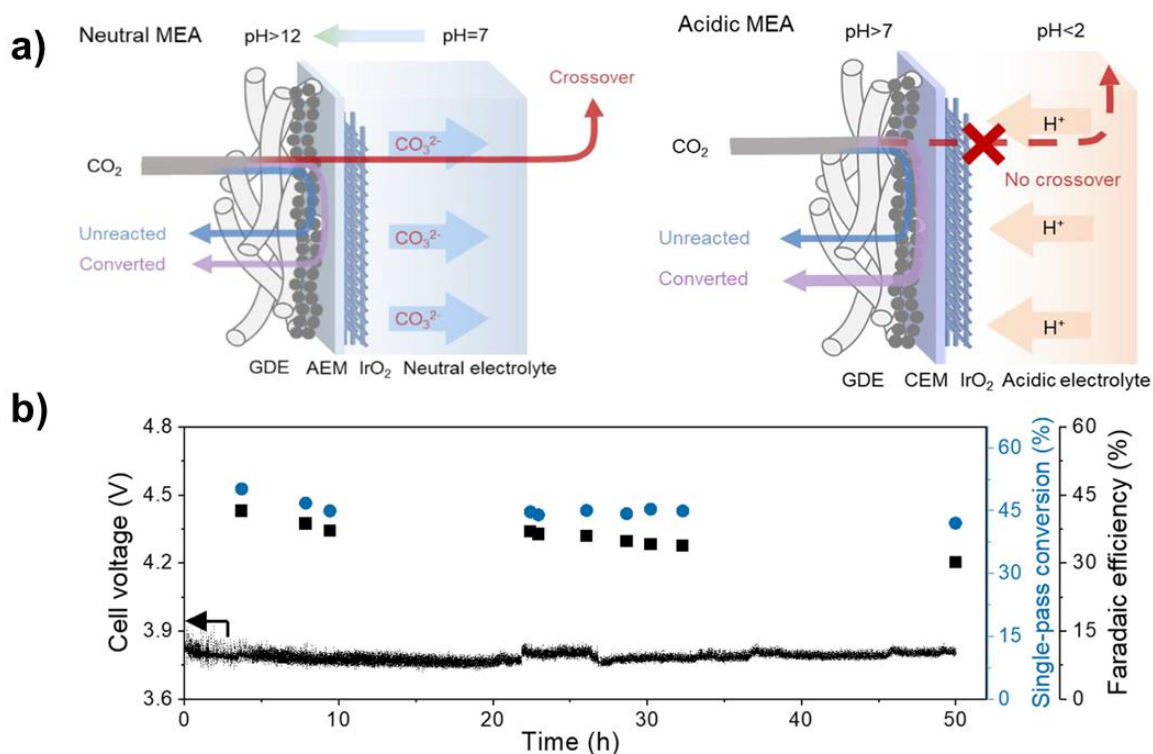
**Figura 3.** Pruebas de estabilidad para catalizadores de Ag. (a) Probados en GDE con una densidad de corriente ( $j$ ) de 300 mA·cm<sup>-2</sup> con un E entre 7 y 7.5 V.<sup>42</sup> (b) Probado en GDE con una  $j$  de 300 mA·cm<sup>-2</sup> y un E de alrededor de 7 V.<sup>17</sup> (c) Probado en MEA con una  $j$  de

200 mA·cm<sup>-2</sup> y un potencial de celda de alrededor de 3 V.<sup>18</sup> (d) Probado en MEA con una *j* de 50 mA·cm<sup>-2</sup> y *E* de alrededor de 3.0 y 2.7 V.<sup>44</sup>

Mientras que la mayoría de estudios se han llevado a cabo utilizando electrolitos neutros o alcalinos y membranas de intercambio aniónico, Pan *et al.* realizaron una prueba utilizando un MEA en medio ácido con una solución de 0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 mol/L CsSO<sub>4</sub> como electrolito.<sup>45</sup> La diferencia entre un MEA en medio neutro y ácido se representa en la **Figura 4a**. La imagen esquematiza cómo el CO<sub>2</sub> interacciona en el MEA neutro con OH<sup>-</sup> formando carbonato o bicarbonato que podría llegar a precipitar causando problemas de estabilidad. Además, muestra que disminuye el rendimiento de la reacción de CO<sub>2</sub> a productos. El MEA de medio ácido trata de disminuir este efecto reduciendo la concentración de OH<sup>-</sup> disminuyendo considerablemente la cantidad de carbonato o bicarbonato que se forma y generando una mayor cantidad de productos debido a una mayor disponibilidad del CO<sub>2</sub>.

Para este estudio se utilizó politetrafluoroetileno (PTFE por sus siglas en inglés) como membrana de intercambio catiónico y amoniaco cuaternario poli(*N*-metil-piperidina-*co-p*-terfenilo) (QAAPT por sus siglas en inglés) como ionómero de intercambio aniónico. Se llevó a cabo una electrólisis durante 50 h a 60 mA·cm<sup>-2</sup> con NPs de Ag (**Figura 4b**). La EF CO mostró un decremento de 45 a 30 % mientras que el potencial permaneció relativamente estable en 3.8 V. Estos resultados son inferiores a los reportados en medios alcalinos, sin embargo, el uso de un MEA en medio ácido permite una disponibilidad local más alta de CO<sub>2</sub> y limita la formación de bicarbonato la cual tiene un impacto negativo en la durabilidad del electrolizador. Desafortunadamente, utilizar un medio ácido disminuye el desempeño catalítico ya que se favorece el proceso en competencia de la REH. Los resultados obtenidos en medio ácido se compararon en un MEA de medio neutro probado por el mismo grupo. En esta prueba, la precipitación de bicarbonatos fue responsable de bloquear la superficie de sitios activos lo cual incrementó el potencial de celda cuando se tenía una corriente constante, confirmando que el uso de un electrolito ácido puede ser útil para reducir la formación de bicarbonato. Además, este arreglo mejoró la eficiencia “*single-pass*”, reduciendo los costos de regeneración de carbonato y

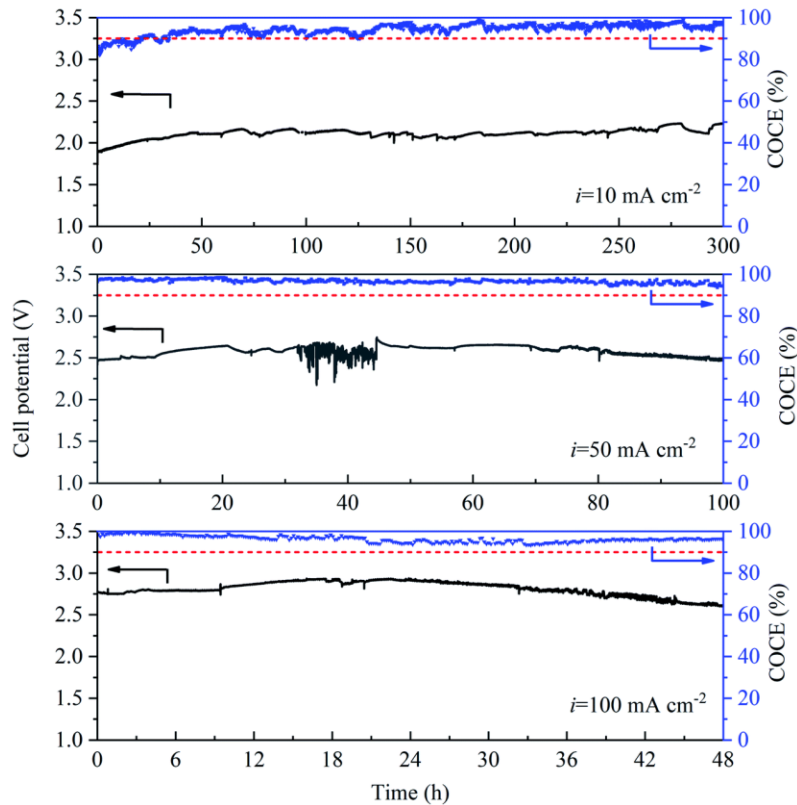
separación de gases. Sin embargo, para poder usar electrolizadores en medio ácido será necesario encontrar catalizadores que sean selectivos en estas condiciones.



**Figura 4.** (a) Comparación esquemática entre un MEA neutro y ácido. (b) Probado en MEA ácido con una  $j$  de  $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .<sup>45</sup>

#### 4.1.2. Catalizadores de oro

El oro también es un catalizador prometedor para la RRCO<sub>2</sub> hacia la formación de CO. Sin embargo, los estudios con oro se han enfocado mayoritariamente en su actividad y selectividad. Los estudios de estabilidad a largo plazo son limitados, pero han demostrado que la estabilidad de los electrolizadores a base de oro debe mejorarse. La durabilidad se ve afectada por diferentes parámetros, uno de estos es la corriente de trabajo como lo reporta Gu Y. *et al.*<sup>46</sup> Sus nanopartículas (NPs) de oro soportadas en carbono se probaron a 10, 50 y 100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  como se observa en la **Figura 5**.



**Figura 5.** Variación del potencial de celda a diferentes densidades de corriente. Evaluado en un GDE.<sup>46</sup>

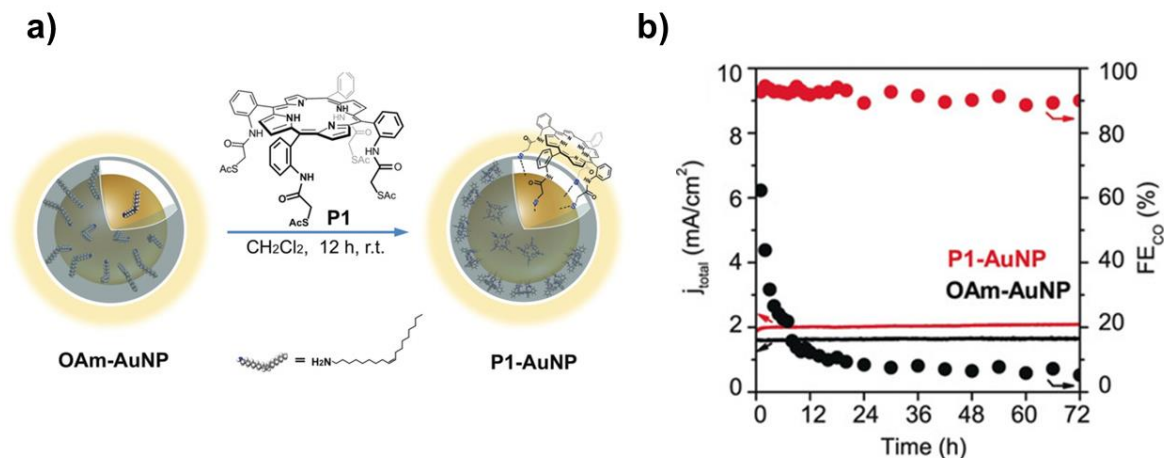
A pesar de tener una EF CO alta y estable, el potencial de celda no lo fue. La prueba a  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  duró 300 h, el potencial muestra un pequeño aumento durante las primeras horas de electrólisis alcanzando un valor estable después de 50 h de 2.5 V. La EF CO presentó un comportamiento similar llegando hasta valores del 97 %. Al contrario, la prueba de  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  duró sólo 100 h con un potencial de 2.5 V y una EF CO por encima del 95 %. Finalmente, a  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la prueba duró únicamente 48 h con un potencial de celda cercano a 2.7 V, mientras que la EF CO se mantuvo por encima del 95 %. A mayores corrientes se observa un claro decremento del potencial de celda durante la electrólisis, el cual comienza después de las 80 h cuando se trabaja a  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y después de 36 h cuando se trabaja a  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La razón por la disminución del potencial no se discute por lo que se requieren más estudios para entender el efecto de la densidad de corriente.

Una de las razones para la desactivación podría ser la inestabilidad de las NPs de Au (AuNP), las cuales se pueden deteriorar durante la reacción. De hecho,

diferentes estudios han mostrado que las AuNPs sufren de cambios morfológicos. Un posible mecanismo para la degradación de NPs es la aglomeración, resultando en NPs de mayor tamaño, lo cual reduce el área activa y cambia la naturaleza de los sitios activos. Trindell J. et al. proponen el uso de un ligante para proteger y estabilizar las nanopartículas, pero permitiendo que los reactivos interaccionen con la superficie del catalizador. Para ello trabajaron con NPs de Au encapsuladas en dendrímeros (AuDEN) para controlar el tamaño de NP.<sup>47</sup> Al realizar la comparación entre NPs con menor y mayor protección se determinó que una mayor periferia estéricamente impedida reduce el crecimiento de partícula sin impedirlo.

De forma consistente, Cao Z. *et al.* realizaron pruebas con NPs de Au funcionalizadas con porfirinas (P1-AuNP) en su superficie.<sup>48</sup> El método de preparación y su representación se pueden observar en la **Figura 6a**. El ligante permitió que los sitios activos del oro fueran electroquímicamente accesibles gracias a la formación de estructuras vacías en la superficie de las NPs. Cálculos teóricos sugieren que las superficies porfirínicas ligadas al Au mejoran la estabilidad de forma significativa debido a efectos quelato. Esto resulta en un desempeño estable durante las 72 h de electrólisis a -0.45 V vs. ERH, con una EF CO de ~90 % y una densidad de corriente baja de 2 mA·cm<sup>-2</sup>. Estos resultados contrastan con los obtenidos por el mismo grupo con NPs de Au recubiertas con oleilamina evaluadas bajo las mismas condiciones. En este caso se observa un drástico decremento de 62 a 10 % en su EF CO en las primeras 12 h de reacción. La **Figura 6b** compara los resultados obtenidos con el uso de estos dos ligantes. Esta comparación muestra cómo recubrir con moléculas orgánicas quelantes puede mejorar la estabilidad de la interface molécula/NP y la actividad catalítica, aun así, es necesario evaluar diferentes agentes de cobertura ya que estos podrían modificar la selectividad del proceso y tener diferentes efectos en la estabilidad de las NPs.





**Figura 6.** (a) Esquema de la preparación de P1-AuNP. (b) Pruebas realizadas en celda tipo H comparando el uso de AuNPs con oleilamina y con estructuras porfirínicas. El potencial se mantuvo constante a -0.45 V.<sup>48</sup>

Otro acercamiento prometedor para mejorar el rendimiento del Au para la RRCO<sub>2</sub> es el uso de arquitecturas nanoporosas. Estas estructuras tienen una gran área superficial interna y una prevalencia de defectos como sitios escalonados y límites de grano. Welch A. *et al.* reportaron el uso de películas de Au nanoporosas con un tamaño de poro que oscila entre los 10 y 30 nm y con un grosor de ~800 nm.<sup>49</sup> El experimento se llevó a cabo por 110 h a -0.5 V vs. ERH. Los valores de EF CO son inestables a lo largo de la prueba y se encuentran entre 80 % y más del 100 % con una clara tendencia a disminuir en las últimas horas. La densidad de corriente, sin embargo, se dice que fue de 6 mA·cm<sup>-2</sup>, lo cual tendría que ser mejorado. Estos resultados se compararon con experimentos más cortos usando electrodos planos de Au para los cuales se observó una rápida disminución en la actividad durante las primeras 4 horas de electrólisis. Estas diferencias indican que estructuras metálicas nanoporosas tienen ventajas en términos de actividad debido a su elevada área superficial y selectividad debido al pH alcalino que se genera a nivel local. Adicionalmente, en términos de estabilidad muestran una clara ventaja, sin embargo, es necesario evaluar la evolución de dichos catalizadores para explicar dichas propiedades.

Si bien la mayoría de los estudios se han llevado a cabo en celdas tipo H a bajas corrientes, existen algunos estudios de estabilidad a largo plazo para Au con

densidades de corrientes relevantes, un ejemplo es el trabajo de Yin Z. *et al.* que probaron un electrolizador con Au/C (40 %) a  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 100 h.<sup>50</sup> Mientras que la EF CO se mantuvo estable alrededor del 90-95 %, el potencial de celda disminuyó de 2.30 a 2.25 V. Este cambio en el potencial se atribuye a la desactivación gradual del MEA, lo cual es usual en celdas de combustible con electrolitos poliméricos, esto muestra que otros componentes de la celda pueden ser afectados durante la reacción, en este caso, la membrana.

Como se observa con catalizadores de plata, otro factor que afecta la durabilidad de los electrolizadores de CO<sub>2</sub> es la precipitación de carbonato. Este problema también se presentó en el grupo de Verma S. *et al.* utilizando un catalizador de oro y se corrigió, en gran parte, con un aumento en el flujo del electrolito de hasta 4 veces más del inicial.<sup>51</sup> Esta mejora puede ser debido a un mejor equilibrio de presiones entre en las interfaces del electrolizador. Las trazas remanentes de precipitado se limpiaron con agua desionizada cada 2.5 h. Después de los lavados, la EF CO mejoró, lo cual prueba que la precipitación de bicarbonato reduce la eficiencia del proceso y que es un de las causas de desactivación durante la RRCO<sub>2</sub>.

Mientras que algunos resultados han mostrado una estabilidad prometedora para catalizadores de oro durante la electrólisis de CO<sub>2</sub>, su desempeño todavía no igual a los catalizadores de plata. Por una parte, hay pocos trabajos que llegan a corrientes relevantes para la industria ( $> 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Por otra parte, las pruebas de estabilidad se limitan a únicamente 100 h, insuficientes para asegurar una buena durabilidad para aplicaciones comerciales. Esto puede ser explicado de forma parcial por el rendimiento catalítico del oro a altas densidades de corriente. Se ha observado que para catalizadores de Au, la selectividad disminuye conforme aumenta la densidad de corriente, como resultado, se obtiene una EF CO más baja al compararse con Ag.<sup>52</sup> Además, el costo del oro no es ideal para utilizar como catalizador a un nivel industrial. Comparado con la plata, el oro es aproximadamente 80 veces más caro.<sup>53, 54</sup> En términos de producción, la plata se produce 8 veces más que el oro.<sup>55</sup> La transición de la escala laboratorio a la industrial requiere de

una producción a gran escala de dispositivos para la RRCO<sub>2</sub> que deben ser manufacturados dentro de un rango accesible en cuanto a precio y accesibilidad. Catalizadores caros o raros están destinados a fallar ya que no son prácticos para la industria.

#### 4.1.3. Catalizadores tipo metal-nitrógeno-carbono (MNC)

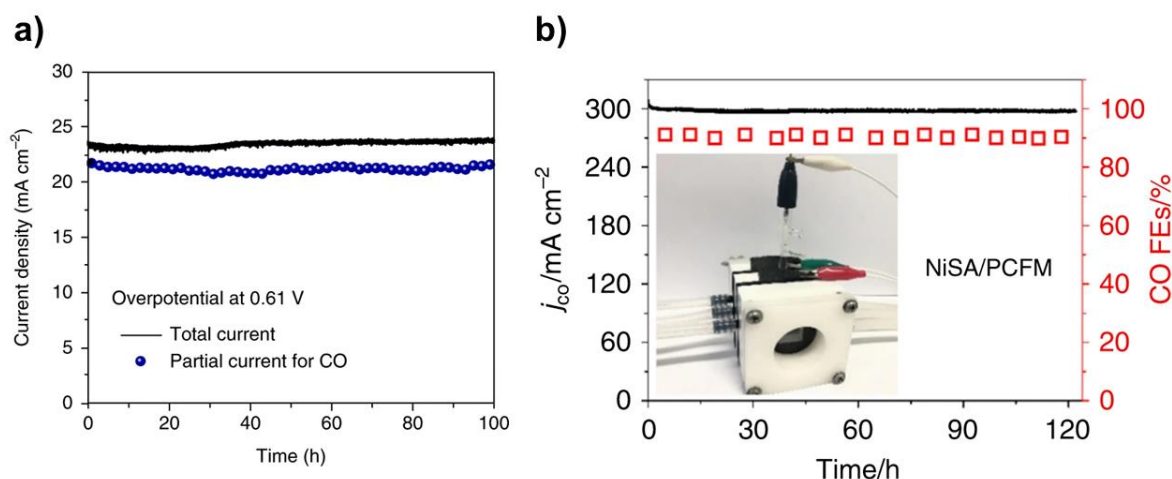
Los catalizadores tipo MNC son una alternativa innovadora a catalizadores de Ag y Au. Estos tipos de materiales están hechos de elementos abundantes por lo que son más baratos. Además, son competitivos contra catalizadores de Ag en actividad y selectividad.<sup>27</sup> Estudios preliminares en la estabilidad de estos materiales indican que también podrán ser usados en electrolizadores de CO<sub>2</sub> comerciales. Sin embargo, su rendimiento se ve afectado por la naturaleza del centro metálico. Un estudio comparando la estabilidad de FeNC y NiNC por 10 h mostró que la actividad y selectividad de NiNC fue constante durante el periodo estudiado. La selectividad hacia CO de FeNC, por otro lado, disminuyó drásticamente durante las primeras 4 h.<sup>27</sup> De forma consistente con este estudio, varios trabajos han mostrado estabilidad prometedora en diferentes catalizadores tipo NiNC.<sup>56-58</sup> Por ejemplo, en el 2018 Yan H. B. *et al.* probaron un catalizador de Ni preparado con un precursor de azufre (L-cisteína) (A-Ni-NSG) por un total de 100 h a 0.61 V.<sup>59</sup> La densidad de corriente se mantuvo estable en 23 mA·cm<sup>-2</sup> con una EF CO del 97 % (**Figura 7a**).

Zhao C. *et al.* parten del MOF (*Metal-Organic Framework*) ZIF-8 para obtener átomos de Ni aislados distribuidos en carbono poroso dopado de nitrógeno (NiNC).<sup>58</sup> Con esta técnica aseguraron que el Ni y el N se distribuyeran de forma homogénea en la estructura. Una prueba de estabilidad se llevó a cabo por 60 h a 1.0 V. La densidad de corriente no mostró un decremento significativo manteniéndose alrededor de 10.3 mA·cm<sup>-2</sup> mientras que la EF CO se mantuvo entre 65-70 %, indicando que el proceso es estable en las condiciones estudiadas.

Sin embargo, un problema visible con los catalizadores MNC es que todavía se tienen varios métodos de síntesis para lo que es aparentemente el mismo catalizador. Se siguen investigando métodos de síntesis para obtener las mejores modificaciones dentro de la estructura. La mayoría de los métodos de síntesis tienen

poco o nada de control de la estructura del material resultante. De forma ideal, el catalizador debería ser hecho a la medida en términos de estructura y composición para poder controlar su rendimiento catalítico.

Por otro lado, la mayoría de las pruebas de estabilidad en NiNC se ha llevado a cabo en celdas tipo H las cuales resultan en corrientes más bajas de las deseadas. En contraste, Yan H. P. *et al.* probaron el catalizador NiNC en una membrana de carbono porosa por 120 h a  $-1.0$  V vs. ERH en un electrolizador GDE. Este alcanzó una densidad de corriente estable de  $308.4$  mA·cm<sup>-2</sup> y una EF CO del 88 % (**Figura 7b**).<sup>60</sup> Trabajar en un GDE permite alcanzar densidades de corriente más grandes, esto confirma que los catalizadores MNCs pueden ser estables durante la electrólisis a largo plazo a altas densidades de corriente. Sin el uso de un GDE, la mayor densidad de corriente alcanzada es de  $85$  mA·cm<sup>-2</sup>, en lo investigado.



**Figura 7.** (a) Probado en celda tipo H con un potencial de  $0.61$  V.<sup>59</sup> (b) Probado en GDE con un potencial mantenido en  $-1.0$  V.<sup>60</sup>

La importancia de comenzar a migrar de celdas tradicionales como la de tres electrodos y la celda tipo H a electrolizadores tiene todo que ver con necesidades industriales. No hacer esta transición y la falta de estudios en electrolizadores a largo plazo atrasa la entrada de este tipo de catalizadores al mercado y los excluye como una opción de su competencia, los catalizadores de plata. Un factor importante que les hace falta, en comparación con otros catalizadores, son las pruebas a largo plazo de estabilidad. Las pruebas más largas realizadas para estos catalizadores no superan el par de cientos de horas mientras que para catalizadores

de plata existen estudios de más de 1000 h. Esto muestra una diferencia relevante que necesita ser atendida. Adicionalmente, los estudios para MNCs se han enfocado principalmente en el Ni como el átomo central. El estudio de otros centros metálicos podría ser útil para identificar otros catalizadores atractivos para la electrólisis a largo plazo de CO<sub>2</sub> y brindar nuevas perspectivas para posibles mecanismos de desactivación.

Mientras que los estudios de estabilidad en MNCs están por detrás de aquellos de Ag, esto se puede deber a que esta familia de catalizadores se ha estado estudiando por menos de una década como catalizador de RRCO<sub>2</sub> mientras que la plata se identificó como un catalizador selectivo a CO desde los años ochenta.<sup>61</sup> Así como para la mayoría de los catalizadores, los estudios de MNC se han dedicado, primero, a entender cómo la estructura y la composición del catalizador afectan su actividad y selectividad. Aun así, se necesita asegurar la estabilidad a largo plazo de estos materiales antes de ser considerados para aplicaciones comerciales.

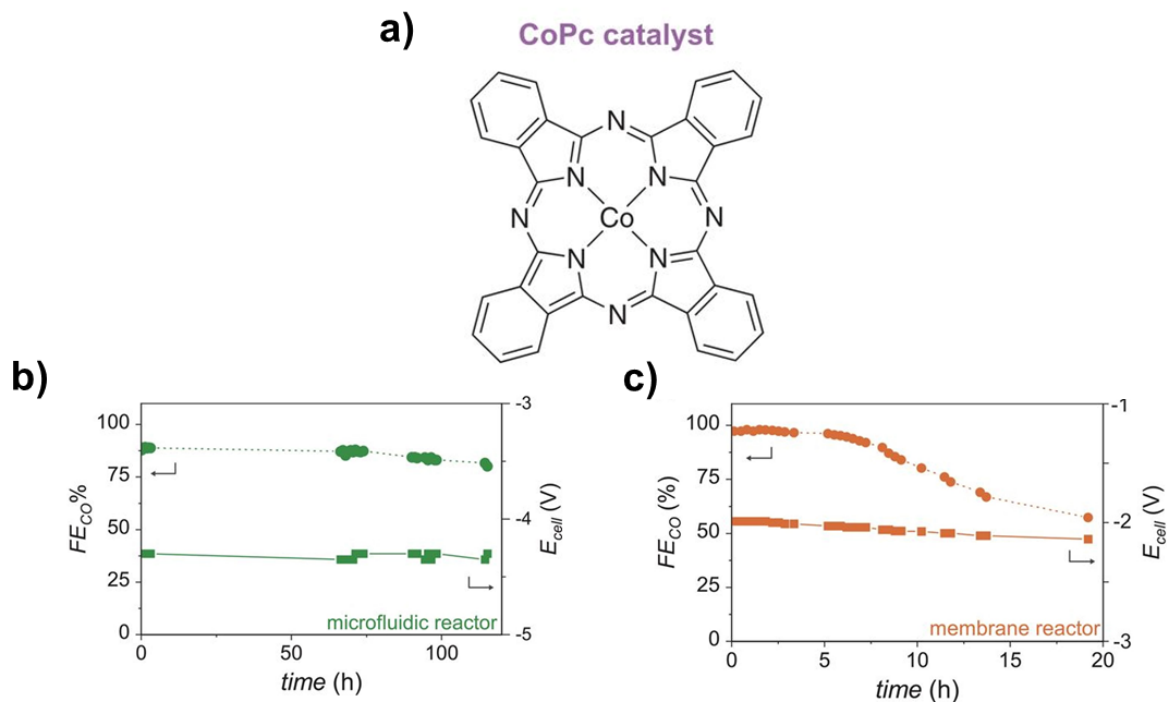
#### 4.1.4. Catalizadores moleculares

Una clase final de catalizadores conocidos para la RRCO<sub>2</sub> son los catalizadores moleculares inmovilizados. Estos son catalizadores selectivos para la producción de CO y son sistemas interesantes para poder entender los mecanismos de reacción y la naturaleza del sitio activo. Además, sus ligantes pueden ser utilizados para modificar el desempeño catalítico. Sin embargo, su actividad y estabilidad todavía no ha alcanzado los requerimientos para una viabilidad comercial ya que las densidades de corriente tienden a ser bajas y las pruebas de electrólisis usualmente se llevan a cabo por no más de unas cuantas horas.

Un trabajo destacado es el de Ren S. *et al.* con el uso de ftalocianina de cobalto (CoPc) como catalizador el cual es de bajo costo y selectivo hacia la conversión de CO.<sup>62</sup> Su estructura se muestra en la **Figura 8a**. En este estudio se utilizó un reactor de microfluídica con una densidad de corriente constante de 50 mA·cm<sup>-2</sup> durante 150 h. La EF CO se mantuvo por encima del 80 % por las primeras

100 h y después decayó durante las últimas horas. En general, su EF se mantuvo por encima del 75 %. El potencial siguió una tendencia similar donde permanece estable por 100 h a  $\sim -4.5$  V y decayó al final del experimento (**Figura 8b**) indicando que algo sucedió con el catalizador. Estos resultados se comparan con otra prueba de estabilidad que se llevó a cabo en un reactor de membrana en el cual la EF CO sólo se pudo mantener por encima del 90 % durante 9 h con la misma densidad de corriente. Después de este tiempo, la eficiencia llegó un valor aproximado del 60 % (**Figura 8c**). La principal razón para este cambio drástico en el desempeño no se atribuye a la degradación de CoPc sino a una disponibilidad de protones cada vez más baja en la interfaz catalizador-membrana. Otro problema fue la formación de  $\text{KHCO}_3$  en la placa de flujo del cátodo lo cual obstruye el flujo de  $\text{CO}_2$  y la entrada del reactor. Esto es un problema común como se discutió previamente con el trabajo de Pan *et al.* que destaca los posibles beneficios de trabajar con un arreglo de membranas en un medio ácido.

Basado en el conocimiento del grupo de trabajo, el artículo de Ren S. *et al.*, es el único trabajo que ha presentado el uso de un catalizador molecular abundante en un electrolizador llegando a densidades de corrientes cercanas a las que se necesitan comercialmente junto con más de 100 h de pruebas de estabilidad. Esto muestra que los desafíos en la estabilidad a largo plazo de catalizadores moleculares pueden ser superados. Este ejemplo podría generar más investigación para que los catalizadores moleculares alcancen su uso industrial. Mientras que estos catalizadores no son la primera opción para aplicaciones industriales, han alcanzado densidades de corrientes relevantes y presentan la ventaja de poder ser modificados de forma precisa para entender y optimizar el ambiente químico de un centro metálico específico para mejorar su desempeño catalítico.



**Figura 8.** (a) Estructura del catalizador molecular CoPc. (b) Probado en una celda de microfluídica con una  $j$  constante de  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (c) Probado en un MEA con una  $j$  constante en  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .<sup>62</sup>

**Tabla 1.** Estabilidad a largo plazo de catalizadores productores de CO.

Catalizador	Tipo de celda	Tiempo [h]	Potencial	Densidad de corriente [ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	EF CO [%]	Referencia
GDE a base de Ag	Electrolizador de flujo	1250	(7.0 – 7.5) V potencial de celda	300	70 - 60	42
GDE a base de Ag	Electrolizador de flujo	1500	7.0 V potencial de celda	300	95	17
		650	4.0 V potencial de celda	200	95	
NPs de Ag	MEA	3800	3 V potencial de celda	200	98	18

A base de Ag	MEA	4380	(3.0 – 2.7) V potencial de celda	50	95	44
A base de Ag/ionómero PSTMIM	MEA	1000	3.0 V potencial de celda	200	>90	
Ag/PTFE	MEA	50	3.8 V potencial de celda	60	45 - 30	45
NPs de Au soportadas en carbono	Electrolizador de flujo	300	2.1 V potencial de celda	10	>95	46
		100	2.5 V potencial de celda	50	95	
		48	2.7 V potencial de celda	100	95	
P1-AuNP	Celda tipo H	72	-0.45 V vs. ERH	2	90	48
Películas de oro con nanoporos	Celda tipo H	110	-0.5 V vs. ERH	6	80 - 100	49
Au/C	MEA	100	(2.30 – 2.25) V vs. ERH	100	90 - 95	50
NiNC	Celda tipo H	60	1.0 V vs. ERH	10.3	65 - 70	58
A-Ni-NSG	Celda tipo H	100	0.61 V vs. ERH	23	97	59
NiNC soportado en membrana porosa de carbono	Electrolizador de flujo	120	-1.0 V vs. ERH	308.4	88	60
CoPc	Reactor de microfluídica	150	-4.5 V potencial de celda	50	>75	62



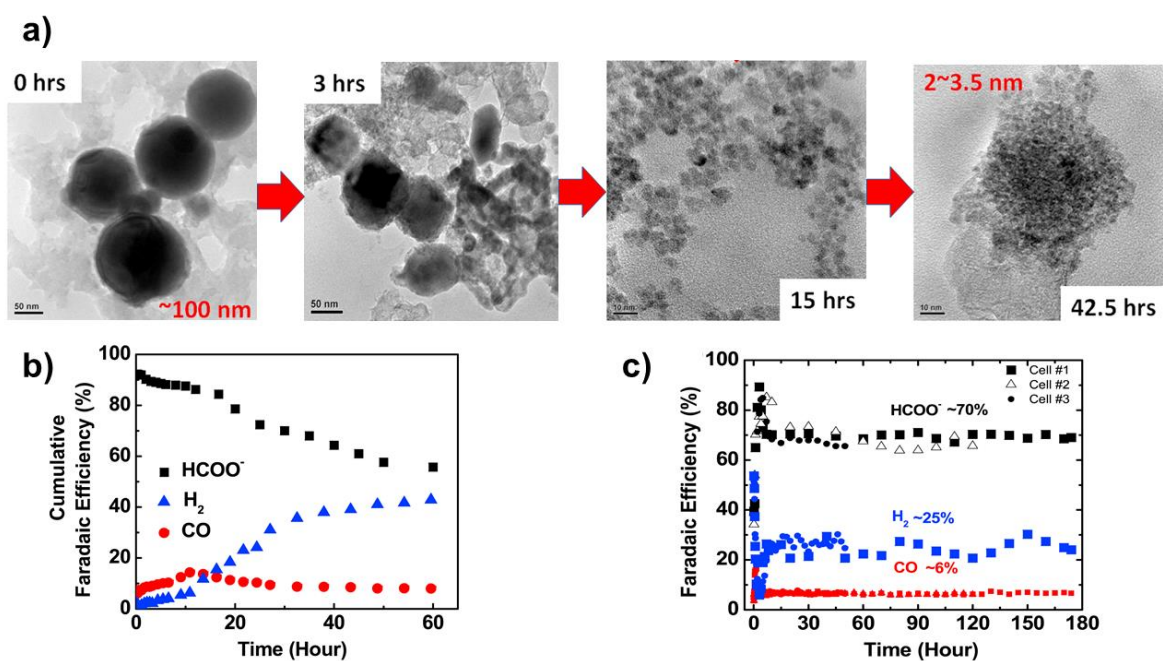
## 4.2. Catalizadores productores de formiato

### 4.2.1. Catalizadores a base de Sn

La reducción de CO<sub>2</sub> a formiato también se está acercando a aplicaciones comerciales gracias a que se han reportado catalizadores altamente activos y selectivos. Particularmente, los catalizadores a base de Sn han recibido una gran atención debido a sus propiedades no nobles y de baja toxicidad.<sup>63</sup> Más importante, se han obtenido eficiencias farádicas cercanas al 100 % y densidades de corriente de más de 450 mA·cm<sup>-2</sup>.<sup>64, 65</sup> Desafortunadamente, la estabilidad a largo plazo para estos catalizadores sigue siendo insuficiente. Por ejemplo, Agarwal et al. reportaron el uso de NPs de Sn en un GDE para la RRCO<sub>2</sub> hacia formiato. Se llevó a cabo una prueba de 200 días (4800 h) en sus condiciones optimizadas alcanzando una eficiencia farádica de formiato (EF F) del 70 %, sin embargo, la corriente inicial de 126 mA·cm<sup>-2</sup> disminuyó a 115 mA·cm<sup>-2</sup>.<sup>66</sup> La degradación se puede explicar gracias a un trabajo previo del grupo de investigación en el que se muestra que carbono grafitico está presente en la superficie de los electrodos de Sn después de la electrólisis. Este carbono puede ser resultado de una reducción posterior de formiato en la superficie del catalizador, envenenando los sitios activos.<sup>67</sup>

Comúnmente, los electrocatalizadores metálicos son probados como NPs para asegurar un catalizador de una gran área superficial. Así, las NPs de Sn son usadas usualmente como catalizador para la RRCO<sub>2</sub> hacia formiato. Sin embargo, la inestabilidad de catalizadores de Sn también puede ser atribuida a la degradación de estas nanopartículas. Wu J. *et al.* estudiaron el decaimiento en la selectividad de formiato en NPs de Sn (100 nm) durante 60 h a -2 V.<sup>39</sup> La EF F disminuyó de forma significativa del 90 al 50 % (**Figura 9b**) mientras que la densidad de corriente se mantuvo alrededor de 17 mA·cm<sup>-2</sup>. Utilizando microscopía de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés) los investigadores observaron que después de las primeras 3 h, las NPs se pulverizaron, formando partículas más pequeñas con formas irregulares (**Figura 9a**). Después de 30 h, la velocidad de pulverización disminuyó y las NPs terminaron con un tamaño promedio de 3 nm, las cuales mostraron un desempeño estable ya que no presentan una mayor

desintegración. Tomando como referencia el trabajo anterior, Wu *et al.* continuaron los estudios utilizando NPs de menor tamaño. Sin embargo, el Sn presenta una pequeña capa protectora de óxido en su superficie por lo que las NPs de 3 nm no son estables en aire y forman NPs de SnO<sub>2</sub>. Así, se comenzó con el estudio de la NPs de SnO<sub>2</sub> (3 nm) como electrocatalizador. Se logra probar durante 174 h a un potencial de -2 V llegando a una densidad de corriente de 12 mA·cm<sup>-2</sup>. La **Figura 9c** muestra una clara mejora en la estabilidad con estas NPs con una EF F constante del 70 %. Esto se atribuye a la disminución de la pulverización. Mientras que la corriente sigue siendo baja para aplicaciones comerciales, los resultados muestran una clara ventaja al trabajar con NPs de SnO<sub>2</sub> en vez de NPs de Sn metálico.



**Figura 9.** (a) Imágenes TEM que muestran la degradación de NPs de Sn en un experimento a largo plazo. Ambos experimentos se realizan en un GDE con un potencial constante de -2 V (b) Pruebas de estabilidad a largo plazo de NPs de Sn con una  $j$  estable en 17 mA·cm<sup>-2</sup>. (c) Pruebas de estabilidad de SnO<sub>2</sub> con una densidad de corriente de 12 mA·cm<sup>-2</sup>.<sup>39</sup>

De forma consistente, Li F. *et al.* también observaron una estabilidad prometedora en nanoláminas mesoporosas de SnO<sub>2</sub> soportadas en una tela de carbón.<sup>68</sup> El potencial se fijó en -1.6 V y el tiempo de prueba fue de 24 h. La densidad de corriente y la EF F se mantuvieron estables en 50 mA·cm<sup>-2</sup> y 87 %, respectivamente. La morfología se preservó después de la electrólisis, sin embargo,

aparecen señales de Sn metálico en el análisis de DRX (Difracción de rayos X) lo cual indica la reducción del óxido inicial a los potenciales de trabajo. Esta reducción podría estar involucrada con la degradación del catalizador, ya se ha propuesto que la presencia de oxígeno es positiva para el desempeño de catalizadores a base de Sn hacia la RRCO<sub>2</sub>.<sup>69</sup>

El soporte también puede ser utilizado para mejorar el desempeño catalítico del SnO<sub>2</sub>. Kim Y. *et al.* soportaron SnO<sub>2</sub> en dos soportes distintos:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y papel de fibra de carbono (PFC).<sup>70</sup> Soportar SnO<sub>2</sub> en alúmina aumentó el área superficial del catalizador sintetizado, este efecto aumentó la tasa de reacción y la transferencia de calor/masa. Además, resultó en una supresión de la pulverización mejorando la estabilidad del catalizador. Mientras que el SnO<sub>2</sub>/PFC mostró un decaimiento rápido en la corriente parcial de formiato y EF F durante 152 h (de 20 a 5 mA·cm<sup>-2</sup> y de 80 a 15 %, respectivamente), el catalizador soportado mostró una pequeña disminución en selectividad (de 79.2 a 65 % EF F) manteniendo una corriente parcial de formiato de alrededor de 20 mA·cm<sup>-2</sup>. Análisis posterior de TEM mostró que el catalizador SnO<sub>2</sub>/CFP se pulveriza de 50 a 3 nm. Por otro lado, el catalizador soportado no muestra cambios. Esta pulverización es similar a la reportada previamente para NPs metálicas de Sn, sugiriendo que tanto el SnO<sub>2</sub> y las partículas grandes de Sn son susceptibles a degradación por pulverización. Mientras que este trabajo muestra un acercamiento interesante para estabilizar NPs grandes utilizando un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la estabilidad aún necesita mejorarse. A pesar de las mejoras en durabilidad, el catalizador de SnO<sub>2</sub> sigue mostrando desactivación lo cual puede estar atribuido a su reducción como se mencionó anteriormente.<sup>69</sup> Más importante aún, estos resultados fueron obtenidos en una celda tipo H; el uso de un electrolizador sería deseado para trabajar a densidades de corriente altas para poder evaluar la estabilidad en condiciones relevantes para la industria.

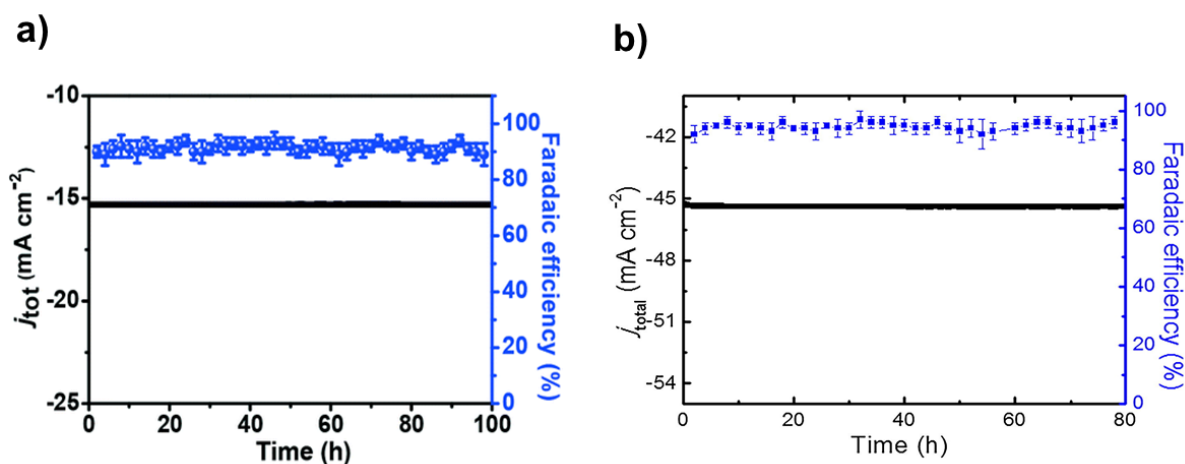
Se han utilizado diferentes tipos de modificaciones para mejorar la estabilidad, de catalizadores a base de Sn. Por ejemplo, Deng W. *et al.* estudiaron “ramas” de Sn con hidroxilos superficiales para entender el desempeño catalítico de óxidos metálicos.<sup>71</sup> El catalizador probado lleva el nombre de Sn-OH-5.9, el número

indica el valor de la concentración en la superficie de “ramas” Sn-OH en  $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Esta concentración en específico probó ser aquella con la mayor actividad y estabilidad durante la RRCO<sub>2</sub>. Cálculos de DFT mostraron que el Sn-OH facilitaba la adsorción de CO<sub>2</sub> en forma de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a través de enlaces de H, lo cual también se puede aplicar a otros óxidos metálicos lo cual explica la mejora en actividad catalítica. En términos de estabilidad, la densidad de corriente se mantuvo alrededor de  $-16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 60 h a un potencial de  $-1.8 \text{ V}$  mientras que la EF F permaneció cercana a 90 %. Además, se confirmó que la estructura después de 60 h se mantuvo con el uso de DRX, TEM y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS por sus siglas en inglés). Estos resultados mostraron estabilidad prometedora la cual será necesaria para ser evaluados posteriormente a mayores densidades de corriente durante periodos más largos. Sin embargo, no se analizó la razón por la cual la presencia de grupos hidroxilo mejora la estabilidad del catalizador de Sn.

Los catalizadores a base de Sn también han sido evaluados en forma de capas delgadas de SnSe<sub>2</sub>.<sup>72</sup> Este catalizador mostró una buena actividad y selectividad la cual se atribuye a la gran área superficial (aumento de sitios activos), la mejora en transporte de carga y la presencia de Se<sup>2-</sup> en la superficie. Se propone que este último contribuye a la alta selectividad hacia formiato y la supresión de la REH. El catalizador también mostró estabilidad prometedora durante una RRCO<sub>2</sub> de 100 h a un potencial de  $-0.8 \text{ V}$  vs. ERH. La EF F fue estable por encima de 90 % así como la densidad de corriente que se mantuvo en  $15.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (**Figura 10a**). La estabilidad en la morfología del catalizador se evaluó utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y TEM la cual no mostró cambios significativos. De forma interesante, la DRX reveló que el SnO<sub>2</sub> y el Sn están presentes en el catalizador y que coexisten con el SnSe<sub>2</sub>. Esta coexistencia de Sn y SnO<sub>2</sub> se atribuye a la reducción de Sn durante el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> y una posterior oxidación de Sn a SnO<sub>2</sub> después del experimento.

De forma similar, monocapas de SnS<sub>2</sub> fueron evaluadas a un potencial constante de  $-0.8 \text{ V}$  vs. ERH durante 80 h, mostrando una estabilidad estable cercana a  $-45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mientras que la EF F permaneció entre 90-95 % (**Figura 10b**).<sup>73</sup> Se ha propuesto que la incorporación de S podría ser benéfico para el proceso

catalítico ya que mejora la selectividad y la actividad. Estudios de microscopía confirmaron que la morfología se preserva. DRX mostró que después de las 80 h se encuentra SnO<sub>2</sub> en la estructura en coexistencia con SnS<sub>2</sub>. Como en el trabajo anterior, esto indica que las monocapas se redujeron parcialmente a Sn metálico y posteriormente fueron oxidadas a SnO<sub>2</sub> cuando la electroreducción paró. Esto sugiere que la fase activa contiene tanto Sn<sup>0</sup> y Sn<sup>4+</sup> en la forma de SnS<sub>2</sub>, este último podría estar jugando un papel importante no solo en la mejora de actividad y selectividad sino también en la estabilidad del catalizador de Sn.

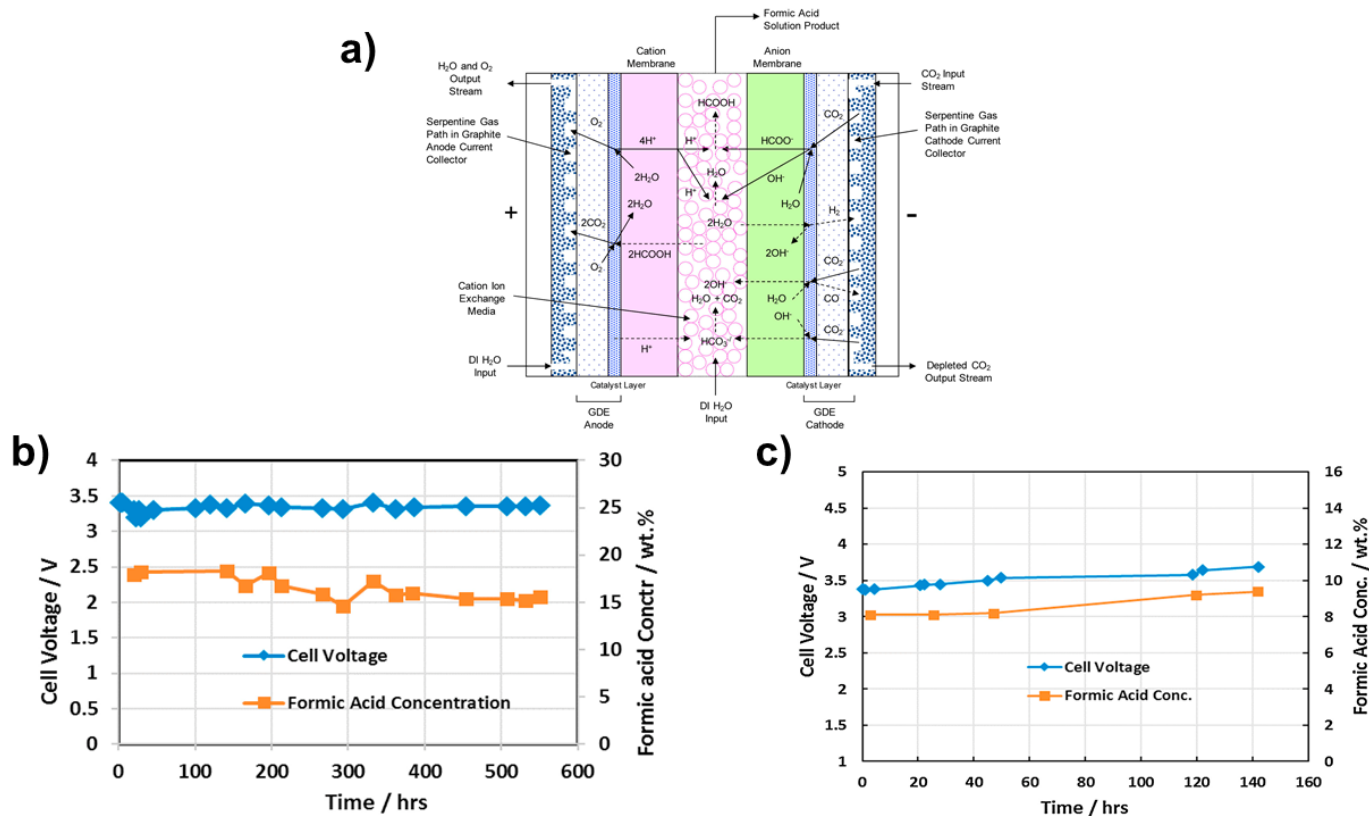


**Figura 10.** Ambos catalizadores probados en celda tipo H a  $-0.8$  V vs. ERH. (a) SnSe<sub>2</sub>.<sup>72</sup> (b) SnS<sub>2</sub>.<sup>73</sup>

Los resultados previos mostraron que el Sn es un candidato excelente para la RRCO<sub>2</sub> hacia la formación de formiato/ácido fórmico en términos de actividad y selectividad, sin embargo, los requisitos de estabilidad para su uso industrial no han sido alcanzados. Mientras que algunos estudios indican que su estabilidad, actividad y selectividad puede ser mejorada al trabajar con derivados de Sn, en vez de Sn, estos sólo se han llevado a cabo por unas cuantas horas y en celdas tipo H en las cuales las corrientes permanecen por debajo de lo deseado.

Por tanto, es esencial enfocarse en optimizar las condiciones de trabajo en electrolizadores donde se pueden llegar a obtener más de  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Para obtener corrientes relevantes, la empresa, Dioxide Materials, probó estaño como catalizador enfocándose en optimizar el diseño del electrolizador para mejorar el desempeño total del catalizador. El primer trabajo publicado destaca por dos

mejoras importantes. La primera de estas es la adición de una membrana aniónica y una catiónica. La membrana de intercambio aniónica, Sustainion<sup>®</sup>, desarrollada por la misma empresa para obtener una menor resistencia, probó ser conductiva y estable en un medio alcalino. Por otro lado, se agrega una membrana de intercambio catiónico, Nafion<sup>®</sup>, la cual regula el pH del electrolizador y el transporte de iones. La segunda mejora, fue la reestructuración del diseño de la celda a una celda de tres compartimientos para mantener al cátodo en un pH entre 7 y 11 como se muestra en la **Figura 11a**.<sup>74</sup> Esta modificación en el pH del cátodo suprime la REH y permitió la producción del ácido fórmico directamente en el compartimiento ácido central (pH de 1 a 5). La celda después fue operada por 550 h con una densidad de corriente de 140 mA·cm<sup>-2</sup>, logrando una estabilidad del potencial de 3.3 – 3.4 V, sin embargo, la eficiencia farádica de ácido fórmico (EF AF) promedió únicamente 30 % (**Figura 11b**). Esto se le atribuye al transporte de iones formiato al compartimiento anódico a través de la membrana (DuPont Nafion<sup>®</sup> 212). Por esta razón, la membrana fue sustituida por una tres veces más gruesa, Nafion<sup>®</sup> 324. Además, se utilizó un ánodo de titanio a base de IrO<sub>2</sub> para evitar la oxidación del ánodo de grafito utilizado en el primer estudio. Como se muestra en la **Figura 11c**, una segunda prueba de 142 h se realizó con la misma corriente y mostró una EF AF mejorada que comienza en 80 % y termina en 94 %, por otro lado, el potencial de celda incrementa de 3.3 a 3.7 V. Esta mejora puede ser atribuida al cambio en la membrana iónica y apoya su idea de que el transporte de iones hacia el compartimiento anódico a través de la membrana de intercambio catiónico puede ser una razón significativa de la pérdida de EF en la celda. Esto es un excelente ejemplo de la importancia de la configuración de la celda para asegurar un buen desempeño catalítico. La adición de un ionómero de imidazol a las NPs de Sn permitió que se llevara a cabo la RRCO<sub>2</sub> en la interfase del GDE del cátodo y de la membrana aniónica. Más importante aún, la EF AF se pudo mejorar al diseñar de forma adecuada el electrolizador. Sin embargo, un trabajo posterior a densidades de corrientes más altas (200 mA·cm<sup>-2</sup>), exhibe un decaimiento en la EF AF de 80 a 65%.<sup>75</sup> Esto muestra que incrementar la corriente sigue siendo un reto.



**Figura 11.** (a) Configuración de celda de tres compartimientos mostrando las reacciones electroquímicas y el transporte de iones. (b) Pruebas a largo plazo con membrana Nafion<sup>®</sup> 212. Mantiene  $j$  a  $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (c) Pruebas a largo plazo con membrana Nafion<sup>®</sup> 324. Mantiene  $j$  a  $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .<sup>74</sup>

#### 4.2.2. Catalizadores a base de Bi

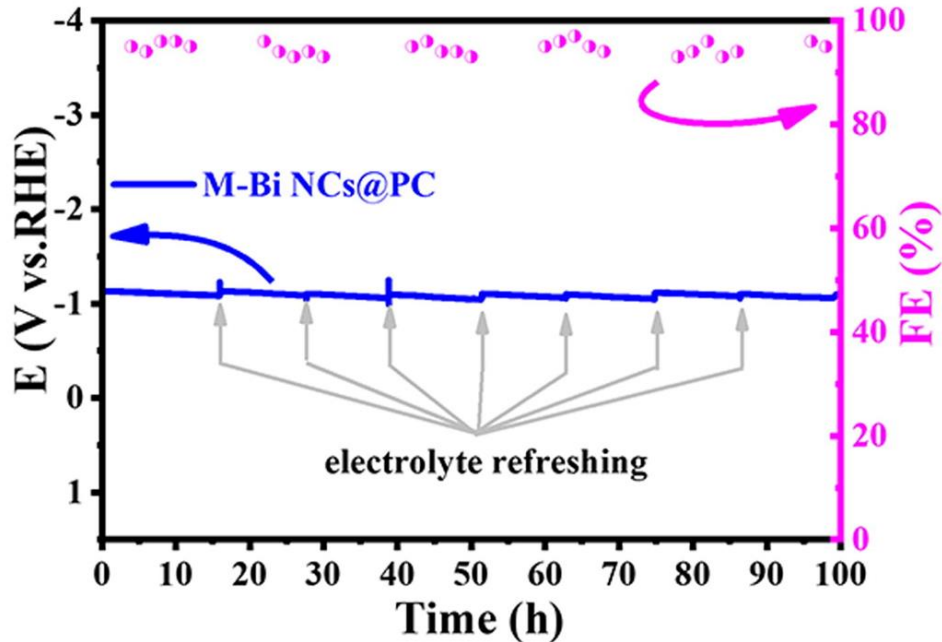
En años recientes los catalizadores a base de Bi han surgido como una alternativa a los catalizadores a base de Sn ya que han mostrado un buen desempeño catalítico hacia la formación de formiato, tienen un impacto ambiental mínimo, son baratos, tienen un precio poco volátil y presentan una mayor estabilidad.<sup>76</sup> Komatsu *et al.* sintetizaron y reportaron el primer catalizador a base de Bi para la RRCO<sub>2</sub> en 1995 el cual mostró ser capaz de reducir el CO a formiato con una EF F del 77%.<sup>77</sup> En términos de estabilidad, varios estudios han mostrado que los catalizadores a base de Bi también son prometedores para electrólisis a largo plazo. Por ejemplo, Wu D. *et al.* sintetizaron Bi-PVP/CC600 (Calcinado a 600 °C).<sup>78</sup> Un catalizador sin la adición de PVP (Polivinilpirrolidina) también se sintetizó pero resultó en NPs más grandes de Bi que se agregaron a un paño de carbón. El PVP sirvió como una fuente de carbono que conecta el Bi con la estructura del paño de carbón. Además, el PVP

permitió la formación de NPs de Bi ultra pequeñas distribuidas uniformemente. Esto resultó en un desempeño estable en una prueba de 40 h con un potencial constante de 1.01 V. La densidad de corriente se mantuvo alrededor de 54 mA·cm<sup>-2</sup> y la EF AF se mantiene alrededor del 82 %. El electrolito se cambiaba cada 3 h para evitar interferencia del formiato generado con el desempeño del catalizador.

El buen desempeño y estabilidad se atribuye a cuatro factores importantes. El primero es la buena abundancia de sitios activos en la superficie debido a las NPs de Bi ultrapequeñas. El segundo factor es la unión uniforme con el paño de carbón lo cual no permite que el electrolito esté en contacto con el paño, evitando así la REH sobre el sustrato de carbón. El tercer factor es la presencia de PVP el cual protege al catalizador de perturbaciones a grandes densidades de corrientes mejorando la estabilidad del catalizador. Finalmente, el PVP también facilita la transferencia de electrones y promueve la activación del CO<sub>2</sub> en las NPs de Bi.

Un ejemplo más reciente es el trabajo de Yu H. et al. quienes probaron nanocúmulos de Bi sobre carbón poroso (Bi NCs@PC) durante 100 h a una densidad de corriente no especificada que se puede asumir que está entre -2.5 y -4 mA·cm<sup>-2</sup> de acuerdo a resultados previos.<sup>79</sup> El potencial fue estable alrededor de -1.15 V y mantuvo una EF F en 95 % (**Figura 12**). Estos resultados superaron la mayoría de los estudios de estabilidad para producción de formiato, sin embargo, las corrientes siguen lejos de aquellas requeridas para aplicaciones comerciales.





**Figura 12.** Probado en celda tipo H con un potencial de celda mantenido en  $-1.15\text{ V}$ .<sup>79</sup>

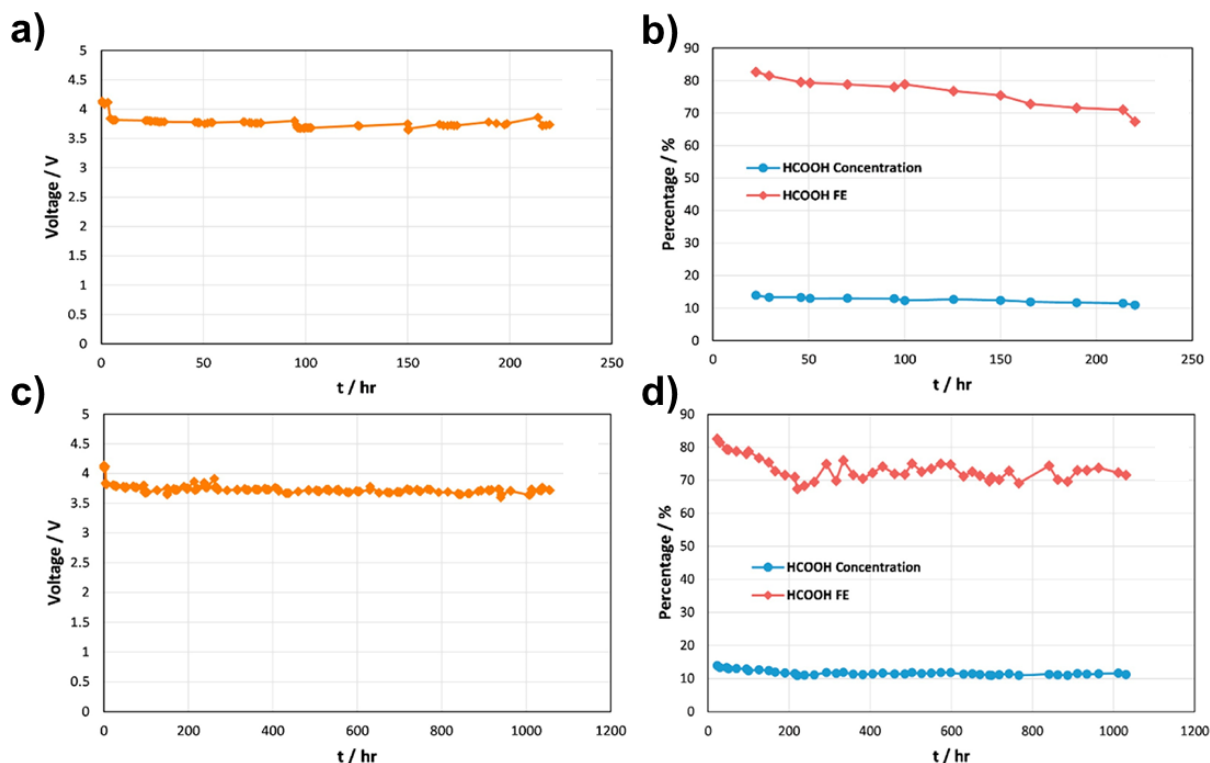
También se ha obtenido una estabilidad prometedora utilizando catalizadores 2D-Bi. Por ejemplo, García de Arquer *et al.* reportaron el uso de un catalizador de BiBrO templado que exhibe una EF F cercana al 100 % a un potencial de  $-0.9\text{ V}$  vs. RHE por 65 h. Sin embargo, la densidad de corriente disminuye de  $60$  a  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante la electrólisis.<sup>80</sup> Yang F. *et al.* mostraron que el grosor del catalizador 2D-Bi influye en su desempeño, en particular, la monocapa 2D-Bi (Bismuteno) mostró una mejor actividad que las nanocapas 2D-Bi con un grosor diferente.<sup>81</sup> Esto se le atribuye a que existe un transporte de electrones más rápido en el bismuteno. Por otra parte, muchos sitios activos en el bismuto en nanocapas no estaban disponibles debido a la formación de capas compactas del catalizador que se formaron en el electrodo. De forma consistente con trabajo previo, el bismuteno ( $0.65\text{ nm}$ ) fue estable durante 75 h de electrólisis a  $-0.58\text{ V}$ , exhibió una EF F del 99 % y una densidad de corriente de  $-16\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

De forma similar, nanocintas 1D-Bi también fueron estables durante 100 h de electrólisis a diferentes potenciales (entre  $-0.82\text{ V}$  y  $-1.14\text{ V}$  vs RHE) con una EF F por encima del 95 % y una corriente hasta de  $29\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Los autores propusieron que el desempeño mejorado de las nanocintas se puede atribuir a las estructuras

Bi-O en las cuales las facetas de Bi(113) tienen una energía de formación menor para \*OCHO, favoreciendo la reacción.<sup>82</sup>

A pesar de la estabilidad prometedora de los catalizadores de Bi, la mayoría de los estudios se llevaron a cabo en celdas tipo H y únicamente hasta 100 h. La única excepción a esto es el trabajo de la compañía Dioxide Materials quienes vuelven a utilizar la celda de tres compartimientos para estudiar NPs de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante 1000 h llegando a una densidad de corriente deseada para la industria de 200 mA·cm<sup>-2</sup>.<sup>83</sup> El potencial de celda fue constante y se mantuvo alrededor de 3.8 V a lo largo de 1000 h con unas cuantas variaciones como se puede ver en la **Figura 13a,c** de RRCO<sub>2</sub>. Durante las primeras 200 h, la EF FA decayó de 80 a 70 % (**Figura 13b**). El resto del tiempo la eficiencia varió alrededor de 76 a 69 % (**Figura 13d**). Para evitar la disminución del desempeño catalítico durante la electrólisis revirtieron la polaridad de los electrodos y mantuvieron el potencial de celda de 1.7 V por 30 s. La EF se recuperó y se estabilizó parcialmente después de 290 h. Esta técnica se aplicó cada 120 – 150 h durante el resto de la operación. Ciclar el potencial podría ayudar a regenerar la superficie, por ejemplo, al oxidar y remover especies que lo envenenan como carbón o impurezas metálicas.

Después de la prueba, las partículas del catalizador presentaron una aglomeración visible y la superficie se aplanó y se alisó comparado con su superficie áspera pasada. Además, la composición presentó modificaciones con la aparición de Bi metálico y Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (subcarbonato de bismuto). Se espera que el Bi aparezca a potenciales negativos y podría ser activo para la RRCO<sub>2</sub>, de forma similar, el Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ha probado ser un posible catalizador para la formación de AF. Sin embargo, los efectos exactos del cambio en morfología en el desempeño del electrolizador y en la estabilidad a largo plazo de estos dos compuestos aun no son claros.

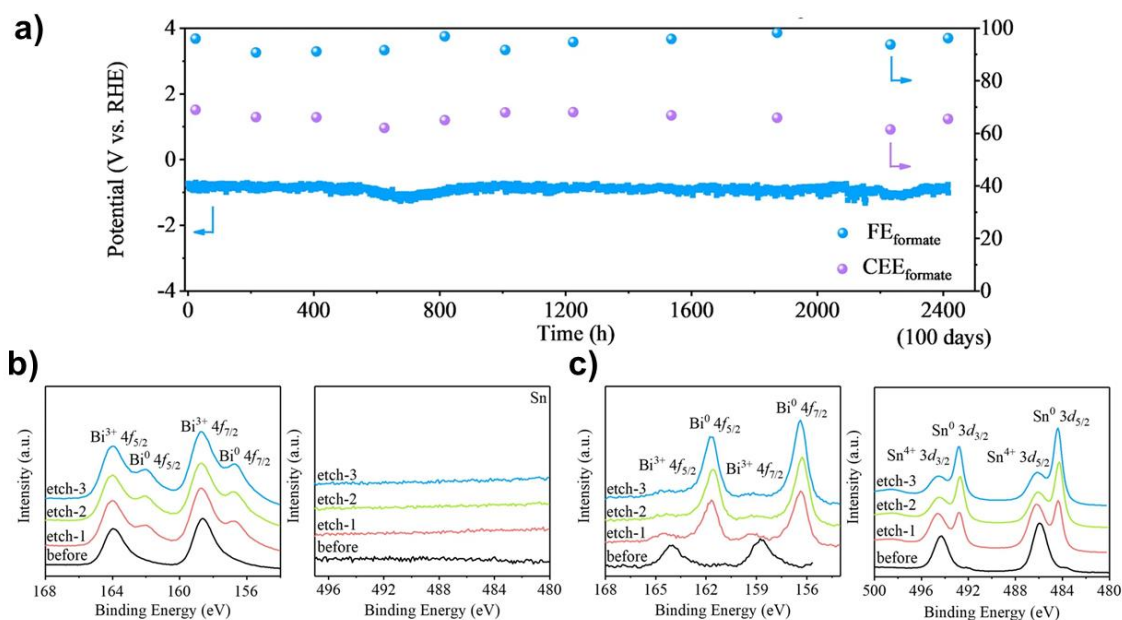


**Figura 13.** Prueba se llevó a cabo en un electrolizador de tres compartimentos con una  $j$  constante de  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (a) Potencial durante las primeras 220 h de prueba. (b) EF AF y concentración de AF durante las primeras 220 h de prueba. (c) Potencial de las 1000 h de operación. (d) EF AF y concentración de AF durante las 1000 h de operación.<sup>83</sup>

#### 4.2.3. Catalizadores de aleaciones y bimetálicos

De forma interesante, algunos de los resultados más prometedores para la estabilidad a largo plazo hacia la producción de formiato se han observado en catalizadores a base de aleaciones metálicas. Mientras que las aleaciones pueden degradarse con el tiempo, la presencia de un segundo elemento también puede mejorar su desempeño y estabilidad. Algunos ejemplos de aleaciones de Sn muestran actividades estables por periodos extendidos. Por ejemplo, Li L. et al. reportaron el uso de superficies de Sn-Bi/SnO<sub>2</sub> crecidas en cristales de Bi<sub>0.1</sub>Sn.<sup>84</sup> Esta aleación no solo muestra una alta selectividad hacia formiato sino que exhibe una estabilidad alentadora. Una electrólisis de CO<sub>2</sub> a  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por 2400 h (100 días) mostró una EF F estable de más de 95 % (**Figura 14a**). En contraste, el catalizador de Bi también mostró la misma EF pero una baja estabilidad. La desactivación del catalizador de Bi se asoció con su oxidación, mientras que la

presencia de Sn/SnO<sub>2</sub> protegió al Bi de la oxidación resultando en un catalizador estable, como se observa en XPS (**Figura 14b, c**).

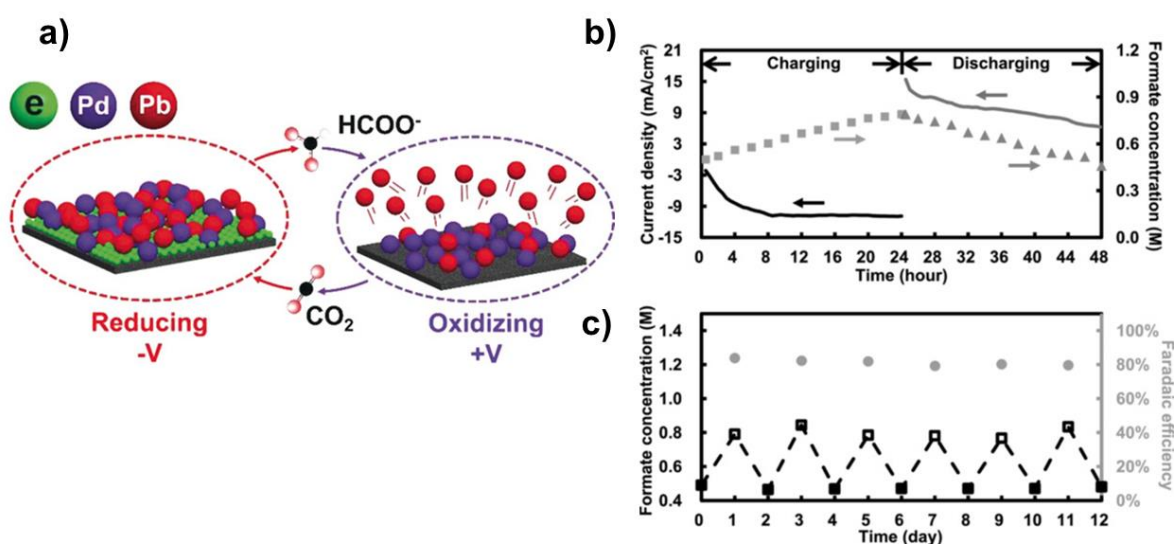


**Figura 14.** (a) Probado en un electrolizador de flujo con una  $j$  de 100 mA·cm<sup>-2</sup>. Análisis de XPS de Bi después de una prueba de 50 h. (c) Análisis de XPS de Bi<sub>0.1</sub>Sn después de una prueba de 100 h.<sup>84</sup>

Wen G. *et al.* también probaron un catalizador bimetálico de Bi-Sn que fue desarrollado a partir de NPs de Bi que decoran a nanoláminas de SnO<sub>2</sub> las cuales se depositan en un sustrato flexible de carbón (Bi-Sn/CF derivado de óxido).<sup>85</sup> La combinación de estos dos metales y su control de la morfología resultó un una alta densidad de corriente y una larga durabilidad. La electrólisis se llevó a cabo por 100 h a un potencial constante de -1.14 V vs. ERH. La EF F permaneció constante alrededor de 90 %. La corriente se dice fue de alrededor de 45 mA·cm<sup>-2</sup> y el catalizador no mostró degradación posterior. Esto se atribuye al fuerte efecto de anclaje entre la estructura Bi-Sn y el tejido de carbón que no sufrió alteraciones durante las 100 h de reacción.

Además de los sistemas bimetálicos Sn/Bi, otras aleaciones han sido exploradas. Por ejemplo, Lu X. *et al.* probaron una aleación de Pb-Pd.<sup>86</sup> Este sistema reestructura su fase, composición y morfología bajo diferentes condiciones oxidantes/reductoras alterando sus propiedades catalíticas (**Figura 15a**). Bajo

condiciones catódicas la composición del catalizador es  $\text{Pb}_{2.25}\text{Pd}_{3.75}$  mientras que en condiciones anódicas el catalizador se reestructura a  $\text{PbPd}_3$ . El material fue seleccionado ya que se trata de un catalizador bifuncional para reducir  $\text{CO}_2$  a formiato y oxidar formiato a  $\text{CO}_2$ . Esto permite el uso del mismo catalizador para dos funciones diferentes en un sólo equipo, electrolizador y celda de combustible. El catalizador probado tenía una composición de  $\text{Pb}_{2.25}\text{Pd}_{3.75}$  y exhibió diferentes propiedades catalíticas que el Pb y el Pd en sus formas puras. La celda fue ciclada por 12 días en ciclos de carga-descarga. La celda primero fue operada en su modo electrolizador por 24 h a  $-1.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  mostrando un incremento en la corriente durante las primeras 8 h y estabilizándose alrededor de  $11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Después, la celda fue operada por las siguientes 24 h en su modo de celda de combustible a  $0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  con un decremento en su densidad de corriente de  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  lo cual podría ser causado por envenenamiento de la superficie. Este ciclo se presenta en la **Figura 15b**. La corriente de diferentes ciclos fue comparable, indicando que la superficie se regenera al ciclar el potencial. Además, la EF AF permaneció estable alrededor de 80 % a lo largo de 12 días (**Figura 15c**), confirmando así, que este enfoque podría ser utilizado como almacenamiento de energía y para mejorar la estabilidad catalítica.



**Figura 15.** (a) Esquematación de la reversibilidad del catalizador. (b) Operación de un ciclo de carga y descarga. (c) Prueba de 12 días con seis ciclos de carga-descarga.<sup>86</sup>

**Tabla 2.** Estabilidad a largo plazo de catalizadores productores de formiato.

Catalizador	Tipo de celda	Tiempo [h]	Potencial	Densidad de corriente [mA·cm <sup>-2</sup> ]	EF F [%]	Referencias
NPs de Sn	Celda de flujo	4800	-1.66 V vs. ESC	126 → 115	70	66
NPs de Sn	Celda de flujo	60	-2 V potencial de celda	17	90 → 50	39
NPs SnO <sub>2</sub>		174		12	70	
NH/M/SnO <sub>2</sub>	Celda tipo H	24	-1.6 V vs. Ag/AgCl	50	87	68
SnO <sub>2</sub> /PFC	Celda tipo H	152	-2 V vs. Ag/AgCl	20 → 5	80 → 15	70
SnO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PFC				20	79.2 → 65	
Sn-OH-5.9	Celda de tres electrodos	60	-1.8 V vs. Ag/AgCl	-16	90	81
SnSe <sub>2</sub>	Celda tipo H	100	-0.8 V vs. ERH	15.2	>90	72
SnS <sub>2</sub>	Celda tipo H	80	-0.8 V vs. ERH	-45	90 - 95	73
NPs de Sn	Celda de flujo DuPont Nafion® 212	550	(3.3-3.4) V potencial de celda	140	30	74
	Celda de flujo DuPont Nafion® 324	142	(3.3-3.7) V potencial de celda	140	80 → 94	
Bi-PVP/CC600	Celda de tres electrodos	40	-1.01 V vs. ERH	54	82	78
Bi NCs@PC	Celda tipo H	100	-1.15 V vs. ERH	-2.5 - -4	95	79

BiBrO	Celda de tres electrodos	65	-0.9 V vs. ERH	60 → 50	~100	80
Bismuteno	Celda tipo H	75	-0.58 V vs. ERH	-16	99	81
Nanocintas 1D-Bi	Celda tipo H	100	-(0.82-0.14) V vs. ERH	29	>95	82
NPs de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Celda de flujo	1000	3.8 V potencial de celda	200	80 → 69	83
Sn-Bi/SnO <sub>2</sub>	Celda de flujo	2400	-1.0 V vs. ERH	100	>95	84
OD Bi-Sn/CF	Celda tipo H	100	-1.14 V vs. ERH	45	90	85
Pb-Pd	Celda tipo H	288	-1.8 /0.2 V vs. Ag/AgCl	11/6	80	86

### 4.3. Catalizadores productores de hidrocarburos

Los estudios para la formación de productos de más de un carbono se han enfocado principalmente en catalizadores basados en Cu. Como se discutió en la introducción, el Cu puede producir hidrocarburos y oxigenados de interés. Estos productos pueden ser recuperados de forma consecutiva para su uso inmediato sin la necesidad de una conversión posterior (p. ej. e-combustibles); a diferencia del CO que requiere participar en una reacción posterior para obtener productos con mayor valor agregado. Aun así, uno de los retos más grandes es su baja selectividad hacia productos específicos.<sup>87</sup> Además, la estabilidad a largo plazo se ha mantenido como un reto y la mayoría de estudios para catalizadores basados en Cu se han llevado a cabo por período de tiempo no mayor a un par de días.

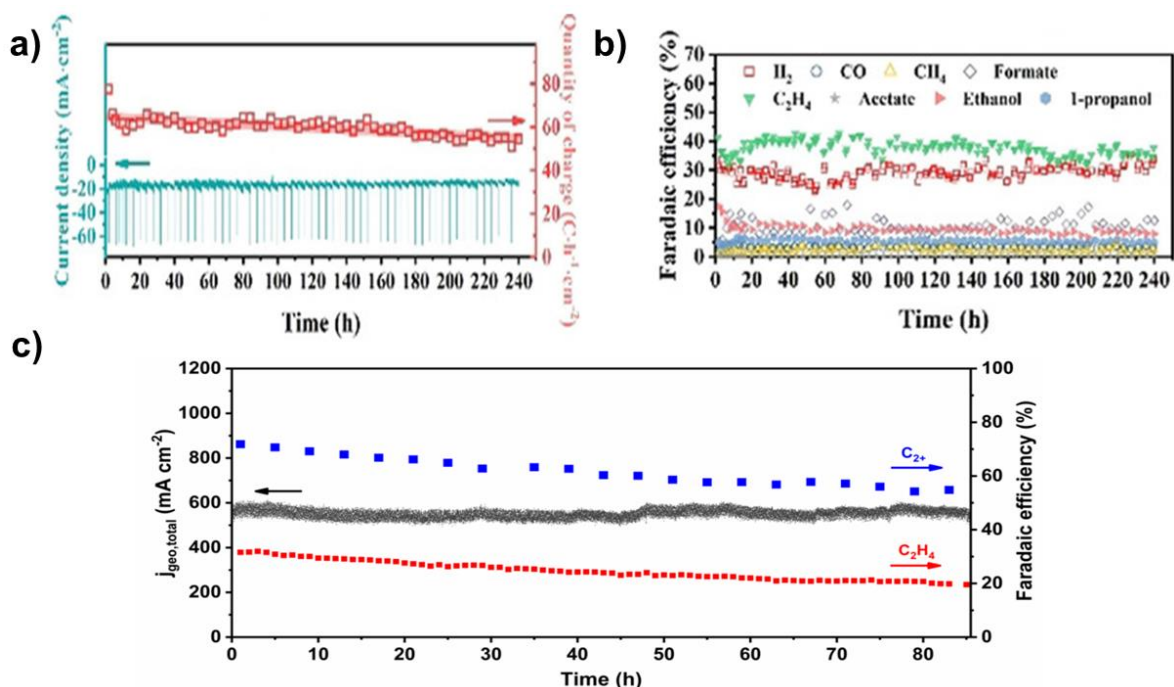
Los estudios de RRCO<sub>2</sub> con catalizadores de Cu, buscan con especial interés formación selectiva de productos de dos carbonos (C<sub>2</sub>) como el etileno. Para poner en perspectiva la importancia de la obtención de etileno es importante hacer notar su relevancia en la economía mundial. Jouny *et al.* hacen notar que el etileno es uno de los productos más importantes que puede ser generado a partir de la

RRCO<sub>2</sub>.<sup>41</sup> En el 2020, se estima que se consumieron 158 millones de toneladas de etileno.<sup>87</sup> Este compuesto tiene una gran capacidad de mercado y amplias aplicaciones industriales como precursor químico. El precio del mercado para el etileno es uno de los más altos de todos los productos de la RRCO<sub>2</sub> con un precio promedio de 1.30 USD/kg. En comparación, el ácido fórmico y el CO tienen precios de 0.70 USD/kg y 0.06 USD/kg, respectivamente.

A pesar de que el etileno se puede producir con buenas eficiencias farádicas con catalizadores derivados de óxido (DO) de cobre, la mayoría de los estudios se han enfocado en pruebas de unas cuantas horas. Uno de los experimentos más largos encontrados es uno realizado por Li M. *et al.* quienes usaron un catalizador poroso de Cu dopado con cloro.<sup>88</sup> La prueba duró 240 h a -1.00 V vs. ERH resultando en una eficiencia farádica de etileno (EFE) entre 35 y 40 % (**Figura 16a,b**) Sin embargo, el H<sub>2</sub> es también un producto mayoritario y su EF aumentó durante la reacción alcanzando la del etileno en las últimas horas. A pesar de su estabilidad moderada de su EFE, esta prueba a largo plazo muestra que la durabilidad de catalizadores de Cu todavía necesita de mejoras ya que la corriente disminuye ligeramente durante la electrólisis. Además, la densidad de corriente total fue únicamente de 20 mA·cm<sup>-2</sup>, considerablemente baja para los valores requeridos para la industria.

El trabajo de Li H. *et al.* es un buen ejemplo de los desafíos de la durabilidad del Cu, especialmente a altas densidades de corriente.<sup>89</sup> Para dicho trabajo, un compuesto de Cu-CuI se probó por 85 h llegando a una densidad de corriente de 550 mA·cm<sup>-2</sup> a -0.8 V vs. ERH (**Figura 16c**). Como es típico de los catalizadores de Cu, se obtuvo una gran variedad de productos, incluyendo H<sub>2</sub>, HCOOH, CO, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Las prometedoras altas eficiencias hacia productos multicarbono (C<sub>2+</sub>) cercanas al 70 % decaen hasta un 55 %, mientras que le EFE empieza en 30 % y disminuye hasta un 20 % lo cual es parcialmente atribuido a la precipitación de carbonato que causa *flooding* del electrodo.



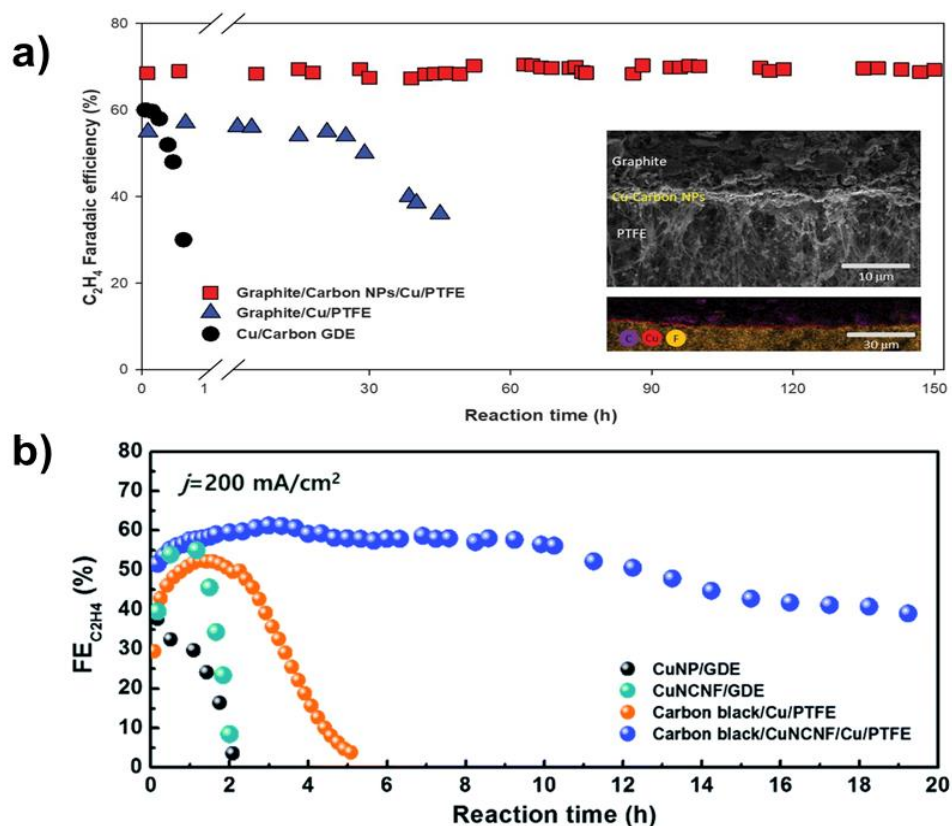


**Figura 16.** (a) Densidad de corriente y cantidad de carga durante la RRCO<sub>2</sub> en una celda tipo H a un potencial de -1.00 V vs. ERH durante 240 h. (b) Eficiencia farádica de los productos.<sup>88</sup> (c) Probado en una celda de flujo con un potencial constante mantenido a -0.8 V vs. ERH. La gráfica presenta la EFE (rojo) y la total para productos C<sub>2+</sub> (azul).<sup>89</sup>

Para abordar este problema y mejorar la estabilidad del cobre, Dinh C. et al. desarrollaron una nueva configuración del electrodo en el cual el PTFE y partículas de carbono (CNPs) están entre el Cu formado, grafito/CNPs/Cu/PTFE.<sup>90</sup> La capa de PTFE actúa como una capa de difusión de gas hidrofóbica que previene de *flooding*. Por otra parte, la presencia de grafito y CNPs estabiliza la superficie del catalizador. Este electrodo operó por 150 h a -0.55 V vs. ERH, mientras que la densidad de corriente decayó de 100 mA·cm<sup>-2</sup> a 75 mA·cm<sup>-2</sup>, la EFE permaneció en 70 %. A pesar del decaimiento en la actividad, este trabajo muestra una clara mejora en la estabilidad al incorporar PTFE y CNPs en el GDE. Como se muestra en la **Figura 17a**, la ausencia de CNPs y PTFE resultó en una durabilidad considerablemente menor, la cual se atribuye a su importante rol como capa de contacto y estabilización.

El trabajo de Lee J. et al. también muestra que el diseño apropiado del GDE es favorable para la estabilidad.<sup>91</sup> Su catalizador consistía en NPs de Cu soportados sobre nanofibras de carbono dopado con nitrógeno. Se utilizó un 50 %m/m de CuAc

para la síntesis del catalizador probado (Cu50/N-CNF). Se probó a  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  mostrando un decaimiento rápido en EFE. Ya que la baja estabilidad se le atribuyó al *flooding* en GDE, utilizaron PTFE generando un arreglo: Carbon black/Cu50NCNF/Cu/PTFE. Esta configuración les permitió mantener la EFE sobre 56 % por 10 h. Sin embargo, en las próximas 10 h decayó a un 40 % (**Figura 17b**), mostrando que, a pesar de las mejoras en la configuración del electrodo, la estabilidad del Cu es insuficiente incluso después de incorporar el PTFE.



**Figure 17.** (a) Comparación entre la estabilidad de grafito/CNPs/Cu/PTFE y un GDE tradicional a base de carbono. El recuadro muestra análisis de SEM y EDX de la muestra en su sección transversal después de electrólisis. Se confirma que la configuración fue estable durante la RRCO<sub>2</sub> a largo plazo.<sup>90</sup> (b) EFE durante pruebas a largo plazo con diferentes configuraciones del electrodo.<sup>91</sup>

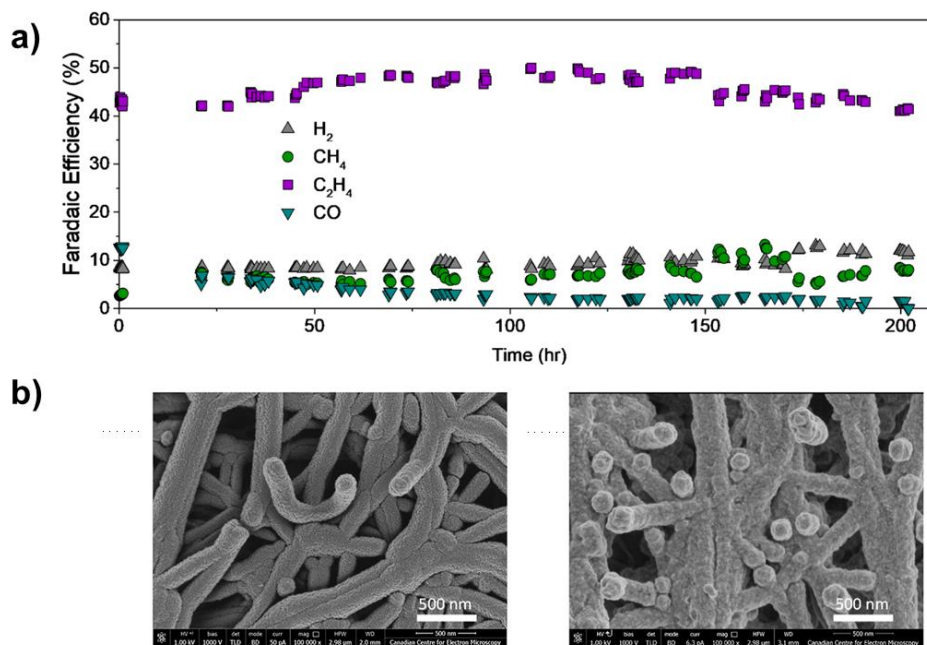
Como se ha visto con otros catalizadores, el Cu también ha sido sujeto a diferentes pretratamientos en aras de modificar y obtener un mejor desempeño catalítico. Se han propuesto catalizadores derivados de óxido (DO) de cobre (I y II) particularmente atractivos con una gran selectividad hacia productos C<sub>2+</sub>. El trabajo de Möller et al. estudió nanocubos de Cu<sub>2</sub>O no soportados con una arista de 35

nm.<sup>92</sup> Este estudio es un claro ejemplo de la variedad de productos que se pueden obtener con un catalizador a base de cobre. Mientras que el producto mayoritario era etileno, seguido de otros productos a base de carbono como CO y EtOH, se observaron pequeñas cantidades de PrOH, HCOO<sup>-</sup> y CH<sub>4</sub>. La prueba de estabilidad se llevó a cabo a 300 mA·cm<sup>-2</sup> por 40 h. La EF E permanece alrededor de 32 – 38 % con una pequeña variación en la eficiencia farádica de los otros productos. Esta estabilidad es prometedora para una selectividad constante de productos. Aun sí, se desea una mayor selectividad hacia etileno y corroborar que el catalizador sea estable por tiempos mucho más largo. Por otra parte, se debe considerar que el potencial no fue estable aumentando de -0.8 a -1.1 V vs. ERH. Estudios futuros deberán indagar en la razón del aumento en el potencial para poder mejorar la estabilidad del sistema.

Entre los catalizadores a base de Cu, los CuDO han sido de los más estudiados dado su notable selectividad hacia productos C<sub>2+</sub>. Sin embargo, las pruebas de durabilidad usualmente se llevan a cabo por menos de un par de días. Una excepción es el trabajo de Liu W. *et al.* quienes prepararon un catalizador CuDO con una nanoestructura de Cu densa vertical laminada (Cu-DVL) a través de corrosión anódica.<sup>93</sup> Durante 55 h de RRCO<sub>2</sub> a una densidad de corriente de 150 mA·cm<sup>-2</sup> en un electrolito neutro de KCl. La EFE y el potencial de celda permanecieron estables en 74 % y -4.6 V, respectivamente. Sin embargo, las electrólisis en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y KHCO<sub>3</sub> mostraron una rápida desactivación.<sup>94</sup> Los autores propusieron que un pH local alcalino suprime la disolución/redepósito de especies de Cu(I) mejorando su estabilidad. A pesar de estos resultados positivos, trabajar bajo un pH alcalino también podría ser perjudicial para la estabilidad ya que favorece la precipitación de carbonato. Esto podría prevenirse trabajando en medio ácido como lo hace Ma Z. *et al.*, quienes trabajan con un electrolito ácido (pH ≤ 1) utilizando un catalizador de nanoláminas porosas de Cu.<sup>95</sup> Mantuvieron un potencial constante de -1.48 V vs. ERH en un electrolizador de flujo resultando en una alta EF de 80 % hacia productos de más de un carbono y una densidad de corriente de 800 mA·cm<sup>-2</sup>. Esto es sorprendente ya que los electrolitos ácidos tienden a favorecer la RHE, a pesar de esto, los autores mencionan que efectos del catión y

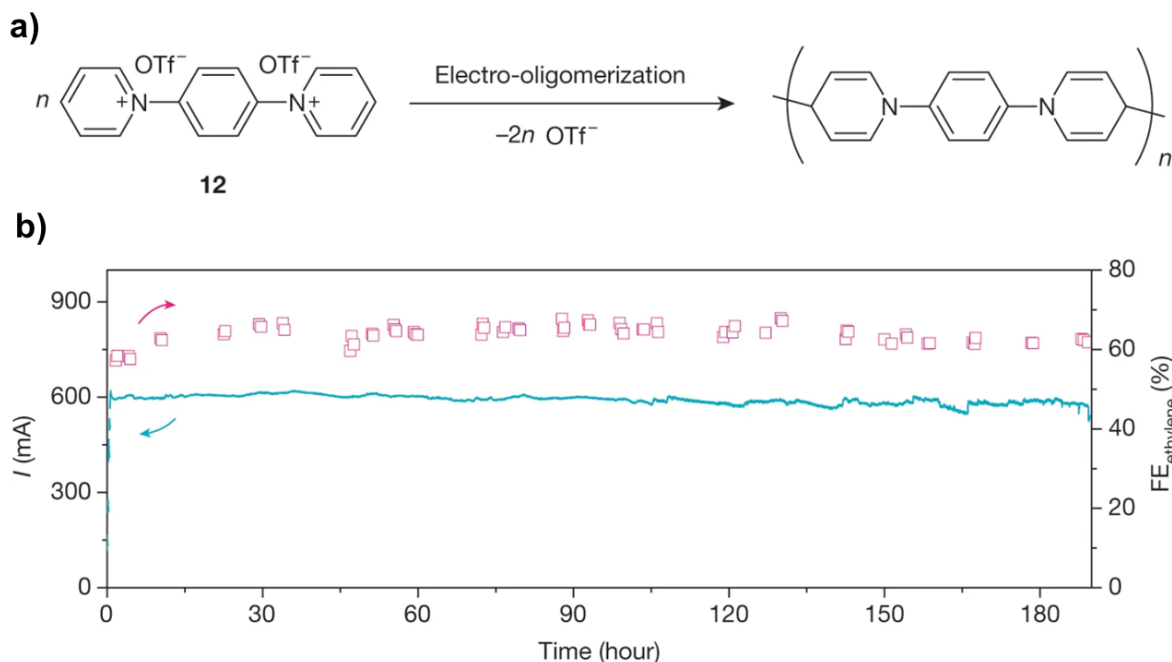
de confinamiento modulan el microambiente de la superficie del catalizador facilitando la formación de  $C_{2+}$ . Desgraciadamente, la corriente no fue estable después de 10 h y decayó hasta alcanzar  $650 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Un punto controversial todavía en catalizadores DO es la razón de su mejora en el desempeño catalítico la cual se le ha atribuido a la formación de sitios de baja coordinación y a la presencia de oxígeno o cobre parcialmente positivo.<sup>96</sup> Sin embargo, el óxido de cobre se reduce durante la RRCO<sub>2</sub>, por lo que se han explorado estrategias que eviten la reducción o la regeneración del óxido de cobre. Con esto en mente, Nguyen et al. utilizaron un método regenerativo de “encendido” y “apagado” para incrementar la estabilidad del CuDO.<sup>97</sup> Esto le permite al catalizador regenerar su fase cobre-óxido de forma periódica y mantener una alta selectividad para productos de más de un carbono, resultando en un desempeño estable durante 200 h de tiempo “encendido” (400 h tiempo total) a una densidad de corriente de  $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  con una EFE arriba del 40 % y un potencial entre 3.0 y 3.5 V (**Figura 18a**). Imágenes SEM (**Figura 18b**) mostraron que la superficie del catalizador fue dañada parcialmente ya que no tiene protección contra daños mecánicos del flujo del catolito, sin embargo, esto no tuvo un efecto negativo en el desempeño catalítico. Mejoras posteriores en el diseño del electrodo les permitió trabajar a  $1 \text{ Acm}^{-2}$  por 36 h de tiempo “encendido” manteniendo la EFE por encima de 40 %.



**Figura 18.** (a) Eficiencias farádicas de diferentes productos en un GDE con la metodología de encendido/apagado. (b) Imágenes SEM de PTFE/Cu antes y después de 200 h de electrólisis.<sup>97</sup>

De forma similar como se ha hecho para catalizadores de Au, también se han utilizado modificaciones moleculares en catalizadores a base de Cu. En este caso, Li F. *et al.*, funcionalizaron la superficie de Cu con sales de *N*-arilpiridinio para estabilizar el intermediario \*CO y mejorar la selectividad de etileno (**Figura 19a**).<sup>98</sup> Esto resultó en una EFE del 64 % a una densidad de corriente de 120 mA·cm<sup>-2</sup> (**Figura 19b**). Más importante aún, el desempeño catalítico permaneció estable durante 190 h, haciéndolo uno de los catalizadores productores de etileno más estables. Esto muestra que la modificación molecular es un acercamiento interesante para explorar posibles mejoras en desempeño y estabilidad durante la RRCO<sub>2</sub>.



**Figura 19.** (a) Electro-oligomerización de sal de  $N,N'$ -(1,4-fenilo)bipiridino (12) para formar el oligómero a base de  $N$ -aril-dihidropiridina. (b) Probado en MEA con un potencial que fue incrementando gradualmente de 3 a 3.65 V.<sup>98</sup>

Otro acercamiento para modificar el desempeño catalítico del cobre es escogiendo un soporte adecuado. Wang X. *et al.* estudiaron la estabilidad de un catalizador de Cu soportado en una capa de carbón dopado de nitrógeno.<sup>99</sup> La concentración de N en la capa era del 34 %. Para este sistema catalítico, se obtuvo etanol como producto principal. El MEA operó a un potencial de celda de -3.67 V por 15 h. La densidad de corriente se mantuvo por encima de los 150 mA·cm<sup>-2</sup> y aumentó con el tiempo. La eficiencia farádica de etanol fue de 52 % en promedio. De forma interesante, la tasa de producción de etileno se mantuvo constante durante la prueba y es el producto secundario. Mientras que estos no son resultados sorprendentes de estabilidad, en términos de desempeño muestran cómo el cobre puede modificarse para favorecer la selectividad hacia otros productos alcanzando densidades de corriente relevantes.

**Tabla 3.** Estabilidad a largo plazo de catalizadores productores de hidrocarburos.

Catalizador	Tipo de celda	Tiempo [h]	Potencial	Densidad de corriente [mA·cm <sup>-2</sup> ]	FE [%]	Referencias
Cu poroso dopado con cloro	Celda tipo H	240	-1.00 V vs. ERH	20	E: 35 – 40	88
Cu-CuI	Celda de flujo	85	-0.8 V vs. ERH	550	C2+: 70 → 55	89
Grafito/CNPs/Cu/PTFE	Celda de flujo	150	-0.55 vs. ERH	100 → 75	E: 70	90
Carbon Black/CuNCNF/Cu/PTFE	Celda de flujo	20	-0.57 vs. ERH	200	E: 60 → 40	91
Nanocubos de Cu <sub>2</sub> O	Celda de flujo	40	(-0.8 - -1.1) V potencial de celda	300	E: 32 – 38	92
Cu-DVL	Celda de flujo	55	-0.46 V vs. ERH	150	74	93
Nanohojas porosas de Cu	Celda de flujo	30	-1.48 V vs. ERH	800 → 650	C2+: 80	95
PTFE/Cu	Celda de flujo	200	(3.0-3.5) V vs. ERH	150	E: >40	97
Cu-12	Celda de flujo	190	3.65 V vs. ERH	120	E: 64	98
Cu/N-C	MEA	15	3.67 V vs. Potencial de celda	>150	EtOH: 52	99

## 5. Desactivación del catalizador y estrategias de mitigación

### 5.1. Envenenamiento de la superficie

Durante la RRCO<sub>2</sub> especies no deseadas se pueden adsorber a la superficie actuando como un veneno que bloquea los sitios activos. Estas especies pueden ser impurezas, usualmente iones metálicos, presentes en el electrolito, así como especies de carbono formadas durante la reducción de CO<sub>2</sub>. El envenenamiento comúnmente causa una disminución de la actividad hacia la RRCO<sub>2</sub>. El efecto hacia la actividad de REH, sin embargo, depende de la naturaleza del contaminante.

Se pueden encontrar impurezas metálicas en pequeñas cantidades en el electrolito ya que las sales y el agua pueden contener trazas de iones metálicos como Fe<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>. Estos iones se reducen y se depositan en el cátodo en los potenciales de trabajo de la RRCO<sub>2</sub> favoreciendo la reducción de protones. De forma consistente, el decremento en la selectividad de hidrocarburos durante la RRCO<sub>2</sub> en Cu observado en estudios tempranos, se le atribuye a la deposición de impurezas metálicas.<sup>100</sup> Para evitar este problema, Hori y colaboradores trabajaron con un electrolito purificado por preelectrólisis.<sup>101</sup> Cuando se utilizó el electrolito purificado una mejora en la estabilidad catalítica confirmó que la preelectrólisis puede reducir la desactivación. La deposición de impurezas metálicas en catalizadores de Au, Ag y Cu fue confirmado posteriormente por Wuttig *et al.* mediante estudios de XPS.<sup>102</sup> De forma interesante, los autores fueron capaces de suprimir la desactivación al agregar ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como un agente acomplejante. Su alta afinidad de unión y efecto quelante facilitaron la remoción de impurezas metálicas del electrolito resultando en una estabilidad mejorada. Estos estudios subrayan la importancia de trabajar con electrolitos de alta pureza y muestran dos estrategias efectivas para remover impurezas metálicas del electrolito: preelectrólisis y complejación. Sin embargo, las impurezas metálicas también pueden venir de otras fuentes como la celda electroquímica, electrolizador o hasta de tubería externa. La disolución de catalizadores anódicos también puede contribuir al envenenamiento del catalizador para la RRCO<sub>2</sub>.<sup>103</sup>



La clara necesidad de trabajar con electrolitos de alta pureza o de incluir un paso de quelación o preelectrólisis incrementa el costo del sistema. Por lo tanto, Won et al. evalúan la posibilidad de llevar a cabo electrólisis de  $\text{CO}_2$  utilizando agua de la llave.<sup>104</sup> Consistente con estudios previos, el catalizador de Ag mostró una rápida disminución en la selectividad de CO atribuida a la deposición de iones metálicos. En contraste, un catalizador de nanotubos de carbono dopado de nitrógeno no mostró una pérdida en selectividad de CO indicando que la naturaleza del catalizador influye la tolerancia a los contaminantes. Se podría especular que el área superficial alta de estos materiales a base de carbono pudiera tener una ventaja importante sobre catalizadores metálicos. Por eso, esta familia de catalizadores podría ser investigada a futuro como catalizadores tolerantes a impurezas metálicas.

Las especies envenenantes también pueden ser generadas durante RRCO<sub>2</sub>. Contrario al efecto de impurezas metálicas, las especies generadas durante la electrólisis de  $\text{CO}_2$  usualmente no son catalíticamente activas ni para la RRCO<sub>2</sub> ni la REH. Como resultado, la corriente total decae junto con la selectividad hacia los productos de la RRCO<sub>2</sub>. Kedzierzawski *et al.* observaron una pérdida en selectividad de CO después de la electrólisis de  $\text{CO}_2$  utilizando un catalizador de Au.<sup>105</sup> La voltamperometría cíclica después de la RRCO<sub>2</sub> mostró dos picos de oxidación atribuidos a especies de carbono formados durante este proceso que tuvieron un efecto negativo en la actividad catalítica del oro. De forma similar, la pérdida de EF hacia hidrocarburos en Cu se ha atribuido a la formación de carbono en la superficie.<sup>106</sup> De Wulf *et al.* confirmaron la formación de carbón grafitico en Cu a través de XPS. Se propuso que el grafito es el resultado de una reacción secundaria en la que el  $\text{CO}_2$  se reduce a formiato y después a grafito.<sup>100</sup>

Otra especie potencialmente envenenante es el CO, un producto común en la RRCO<sub>2</sub>. Si éste se une muy fuerte a los sitios activos, éstos pueden bloquearse y disminuir la actividad catalítica. Por ejemplo, en catalizadores de Pd, que reducen  $\text{CO}_2$  a  $\text{HCOO}^-$  y CO, las fuertes uniones entre CO y Pd pueden resultar en el envenenamiento de la superficie reduciendo la actividad hacia la RRCO<sub>2</sub>.<sup>107</sup> Los catalizadores bimetálicos presentan la oportunidad de cambiar la estructura

eléctrica del Pd lo cual puede ser utilizado para mejorar la estabilidad al suprimir la formación de CO o reduciendo la energía de unión entre el CO y la superficie catalítica.<sup>108</sup> De forma consistente, reportes de catalizadores bimetalicos con Pd como PdCo y PdBi han mostrado una mejora excepcional en la selectividad hacia formiato y en la durabilidad del catalizador.<sup>109, 110</sup>

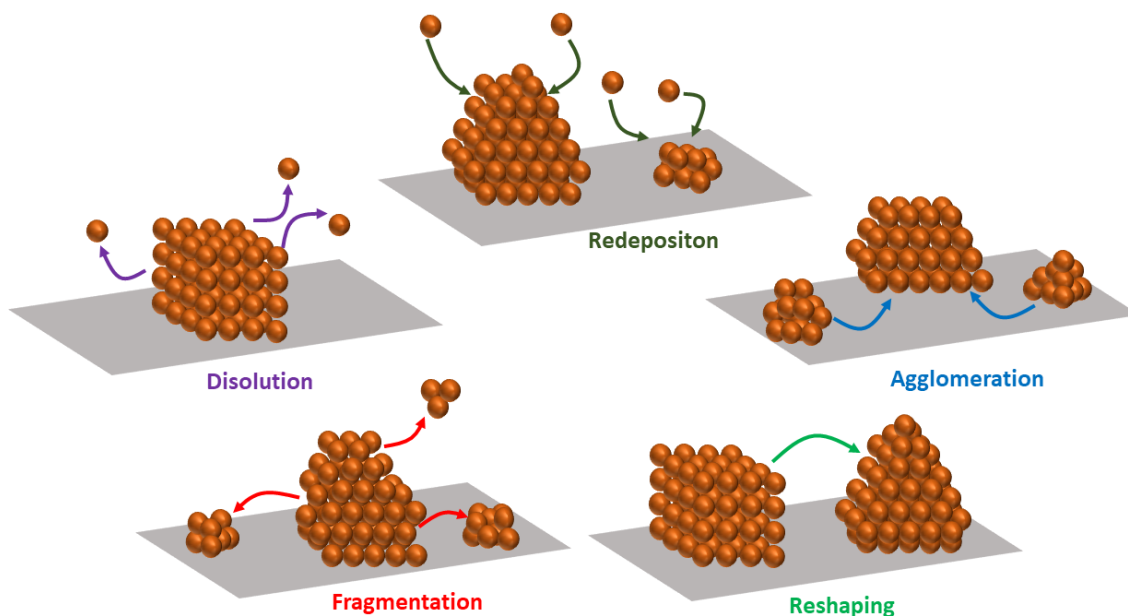
El CO también se ha propuesto como una especie envenenante para MNCs, especialmente de aquellos que contienen Fe debido a su alta energía de unión con CO. Espectroscopia ATR y cálculos DFT han indicado que los centros de Fe en las que forman parte de los sitios FeN<sub>4</sub> fueron envenenadas por \*CO adsorbido fuertemente.<sup>111</sup> Esto podría explicar la diferencia en estabilidad entre FeNC y NiNC. Mientras que una estabilidad prometedora se ha observado en catalizadores de NiNC, los de FeNC han mostrado una pérdida en la actividad de CO y selectividad en el transcurso de unas cuantas horas de electrólisis.<sup>60, 112</sup> De forma interesante, a pesar del decremento inicial en la actividad hacia la RRCO<sub>2</sub>, catalizadores tipo FeNC han permanecido activos para la RRCO<sub>2</sub> incluso después de 15 h sugiriendo que los centros Fe no son los únicos sitios activos, por ejemplo, *nitrógenos* piridínicos se han propuesto como posibles sitios activos.<sup>113</sup> Qin *et al.* propusieron que la actividad de su catalizador FeNC se origina principalmente de interacciones sinérgicas entre Fe-N<sub>4</sub> y las capas gráficas nanoporosas con defectos.<sup>111</sup> Así, la RRCO<sub>2</sub> podría estar ocurriendo incluso con los centros de Fe bloqueados por CO.

Algunas de las especies de carbono originadas durante la RRCO<sub>2</sub> pueden ser removidas de las superficies por oxidación. Por lo tanto, aplicar potenciales anódicos es una estrategia eficiente para recuperar el desempeño catalítico. Lee *et al.* alternaron el potencial de trabajo entre un paso de reducción (- 0.18 V vs. ERH por 9 min 50 s) y un paso de oxidación (+1.22 V vs. ERH por 10 s). Durante el paso de reducción el CO<sub>2</sub> se redujo a formiato y a CO el cual quedo adsorbido en la superficie.<sup>114</sup> Durante el paso anódico, el CO se oxida y se remueve de la superficie. Este programa resulta en una corriente de reducción estable con una EF F del 97.9 % confirmando la efectividad de ciclar el potencial para remover especies envenenantes. Adicionalmente, un potencial positivo podría también revertir

cambios en el estado de oxidación y disminuir la concentración de bicarbonato para evitar la formación de sales.

## 5.2. Cambios en la estructura y la morfología

Las nanopartículas (NPs) metálicas, usualmente utilizadas como electrocatalizadores, pueden sufrir cambios importantes estructurales y morfológicos afectando su tamaño, forma y facetas expuestas que pueden alterar su desempeño catalítico.<sup>115</sup> Este rearrreglo atómico puede ocurrir a través de diferentes caminos. La fragmentación y disolución pueden llevar a la formación de NPs más pequeñas. NPs más grandes pueden formarse por medio de aglomeración y deposición de fragmentos previamente disueltos que pueden crecer en NPs existentes o en nuevos sitios de nucleación. Además, los átomos de las NPs se pueden rearrreglar para formar NPs de diferentes morfologías, como se ve en la **Figura 20**.



**Figura 20.** Esquema de los cambios morfológicos que los catalizadores de NP pueden sufrir durante las condiciones de reacción.

La disolución de NPs metálicas puede ser causada por la interacción del electrolito con el catalizador o por el potencial aplicado.<sup>116</sup> Mientras que la disolución electroquímica de metales no se espera a potenciales de trabajo para la RRCO<sub>2</sub>, la

pérdida del material catalítico se ha observado en varios estudios. Una posible razón para la pérdida del catalizador durante la RRCO<sub>2</sub> es lo que se conoce como corrosión catódica la cual resulta en degradación de la superficie de las NPs, disminuyendo la cantidad del material catalítico.<sup>117</sup> El mecanismo para la corrosión catódica todavía no se tiene claro, sin embargo, puede ser fuertemente anisotrópico, resultando en la formación de sitios preferenciales que podrían tener un impacto importante en el desempeño catalítico. Este fenómeno se ha observado en superficies de Au bajo condiciones de RRCO<sub>2</sub>.<sup>118</sup>

La formación de NPs más pequeñas puede ser causada también por la fragmentación como se observó en el trabajo de Wu *et al.*<sup>39</sup> Sus partículas inicialmente esféricas de Sn formaron partículas más pequeñas con formas irregulares después de la electrólisis de CO<sub>2</sub>. Los autores proponen que estos cambios se debieron a la difusión del hidrógeno en las NPs, creando estrés y fractura de las NPs. Las NPs resultantes exhibieron una EF F significativamente más baja que se atribuyó a un decremento en el potencial de trabajo causado por un incremento en la resistencia óhmica. La fragmentación de NPs no necesariamente tiene un efecto negativo en el desempeño catalítico. Por ejemplo, la fragmentación de nanocubos de Cu<sub>2</sub>O a NPs densamente empaquetadas resultaron en la producción selectiva de productos C<sub>2+</sub>.<sup>119</sup> De forma interesante, las NPs de Cu sintetizadas de un tamaño similar fueron principalmente activas para la REH, sugiriendo que el arreglo compacto de NPs formado *in situ* es crucial para la mejora en la producción de compuestos C<sub>2</sub>. De forma similar, Pang *et al.* reportaron que las estructuras de Cu altamente fragmentadas facilitan el acoplamiento C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> formando n-propanol con una EF de hasta 20 %.<sup>120</sup> La fragmentación también se reportó por Wang *et al.*, quienes utilizaron TEM para observar la evolución de nanoláminas de CuO durante la RRCO<sub>2</sub>.<sup>121</sup> Estos fragmentos fueron inestables y sufrieron de aglomeración formando estructuras ramificadas de Cu que se creen son la última morfología y responsable de la alta selectividad hacia productos C<sub>2</sub> observada durante la RRCO<sub>2</sub>.

Como se demostró por Osowiecki *et al.*, la aglomeración de catalizadores es un proceso complejo propiciado por un potencial negativo y por la presencia de los

intermediarios de reacción.<sup>122</sup> Ellos observaron que la degradación de NPs de Cu a potenciales negativos en CO<sub>2</sub> resulta en grupos esféricos mientras que en Ar, se forman dendritas delgadas e irregulares. Los autores identificaron primero el fenómeno de sinterización donde las NPs crecieron seguido de la ruptura de los cúmulos formados separando las NPs. Este último proceso fue más lento en la presencia de CO<sub>2</sub> que en Ar, probablemente debido al rol estabilizador del CO.

La aglomeración se asocia generalmente con una disminución en la actividad ya que el área superficial electroquímica (ASEQ) disminuye. Esto se puede reducir utilizando un soporte apropiado para reducir la movilidad. De forma consistente, Roger *et al.* reportó el uso de nanocintas de grafeno que resultaron en un desempeño catalítico y ASEQ estables para NPs de Au.<sup>123</sup> De forma similar, Nanodiamante dopado con N (ND-N) probó ser un soporte efectivo para estabilizar las NPs de Cu y reducir la pérdida en ASEQ.<sup>124</sup> Adicionalmente, Wu *et al.* observaron que la aglomeración podría ser evitada cambiando la composición de NPs.<sup>125</sup> Sus NPs monometálicas de Ag y Cu sufrieron de sinterizado, mientras que en las NPs bimetálicas Cu-Ag se observó un efecto de estabilización atribuido a la inmiscibilidad de las redes de Cu y Ag.

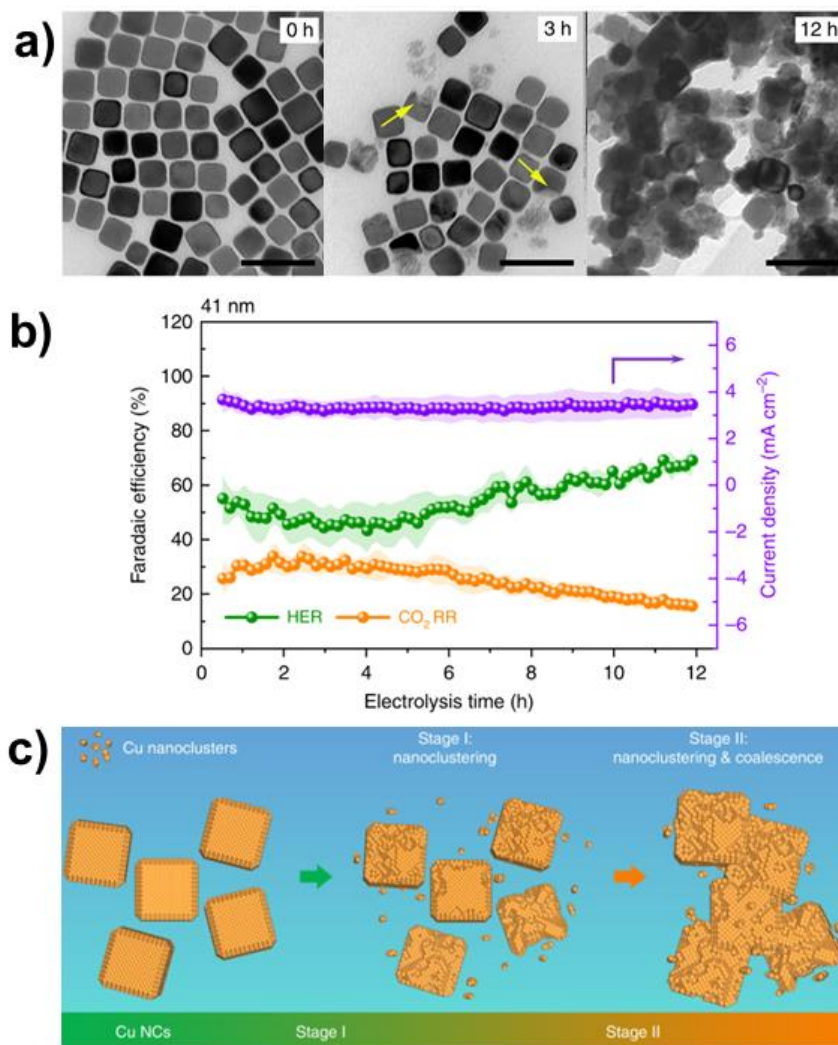
Otra estrategia común para alcanzar una estabilidad en el desempeño catalítico es el uso de agentes de cobertura para proteger a las NPs metálicas de cambios morfológicos, resultando en un desempeño estable como se discute en la Sección 2.<sup>47, 48, 98</sup> Sin embargo, escoger el ligante apropiado es clave ya que también pueden funcionar como una barrera física limitando el acceso de reactivos en la superficie activa. Además, el efecto electrónico del ligante puede ser benéfico o perjudicial a la actividad catalítica de los metales.<sup>126</sup> De acuerdo con Fang *et al.* tres agentes de cobertura distintos tienen un efecto diferente en la estabilidad de superficies de Au, mostrando la importancia de probar diferentes ligantes para identificar el adecuado.<sup>127</sup>

Los cambios morfológicos también pueden exponer diferentes facetas con diferentes propiedades catalíticas. Esto es particularmente importante para la RRCO<sub>2</sub> en Cu ya que la selectividad es claramente dependiente de las facetas de

la superficie. Estudios pioneros de la RRCO<sub>2</sub> mostraron que la formación de productos C<sub>2</sub>, como etileno, se favorecían sobre las facetas (100). Por lo tanto, muchos grupos se han enfocado en preparar nanocubos (NCs) de Cu, ricos en dichas facetas, como catalizadores eficientes para la formación de productos C<sub>2</sub>.<sup>92</sup>

128

De forma interesante, un estudio enfocado en la dependencia al tamaño realizado por Lojudice et al., mostró que su alta selectividad hacia productos C<sub>2</sub> no se correlacionaba con un incremento proporcional de sitios (100). Esto sugiere que las orillas también juegan un rol importante en la producción de etileno durante la RRCO<sub>2</sub>.<sup>129</sup> Más importante aún, se ha mostrado que la morfología inicial de NPs de Cu no se mantiene bajo condiciones de RRCO<sub>2</sub>, mostrando que las facetas iniciales no son la superficie activa. Como se demostró por Huang et al., los NCs de Cu sufren degradación durante 12 h de CO<sub>2</sub>RR, el cual consiste en una etapa inicial de nanoagrupamiento, inducido por la adsorción de H o CO en la superficie, resultando en un número más alto de sitios poco coordinados, los cuales son más catalíticamente activos. Posteriormente, una fusión entre los cúmulos y las NPs de Cu degradadas induce la formación de ensamblajes agregados. Estas transformaciones morfológicas se acompañaron de cambios en el desempeño catalítico, como se observa en la **Figura 21**. Inicialmente, hubo una pequeña disminución en la selectividad hacia RRCO<sub>2</sub>, sin embargo, después de la tercera hora, hubo una clara disminución en la selectividad acompañada por una mejora en la REH.<sup>128</sup> De forma similar, los NCs de Cu<sub>2</sub>O preparados por Möller *et al.* perdieron su estructura abundante en facetas (100) durante la primera hora de RRCO<sub>2</sub>. Sin embargo, una alta selectividad hacia productos C<sub>2</sub> se mantuvo por 40 h de RRCO<sub>2</sub>.<sup>92</sup> Estos resultados sugieren que los defectos de red con baja coordinación formados durante la reducción de Cu<sub>2</sub>O podrían ser la razón detrás la alta tasa de producción de C<sub>2</sub>.



**Figura 21.** (a) Imágenes TEM de la evolución morfológica de NCs de 41 nm durante la RRCO<sub>2</sub>. (b) Rendimiento electrocatalítico de NCs de Cu de 41 nm durante 12 h de RRCO<sub>2</sub>. (c) Esquema de la evolución morfológica de NCs de Cu durante la RRCO<sub>2</sub>.<sup>128</sup>

Como se ha discutido, la superficie de catalizadores en NPs sufren de una evolución dinámica durante la RRCO<sub>2</sub>. Algunos de los cambios, como la pérdida de área superficial activa, tienen un impacto negativo en el desempeño de los catalizadores en NPs. Sin embargo, otros cambios resultan en la formación de una fase activa que puede mejorar la actividad o aumentar la selectividad hacia un producto en particular.<sup>130</sup> Se requieren más estudios para obtener un entendimiento total de cómo diferentes parámetros afectan los cambios dinámicos de los catalizadores y poder establecer una correlación estructura-desempeño, especialmente para catalizadores a base de Cu. Esto será crucial para determinar

los cambios morfológicos que necesitan ser evitados para mejorar la estabilidad y cuáles son benéficos para el desempeño catalítico. Para este propósito, técnicas *operando* pueden aportar información importante de la estructura y morfología durante el proceso catalítico.

### 5.3. Cambios en la composición química

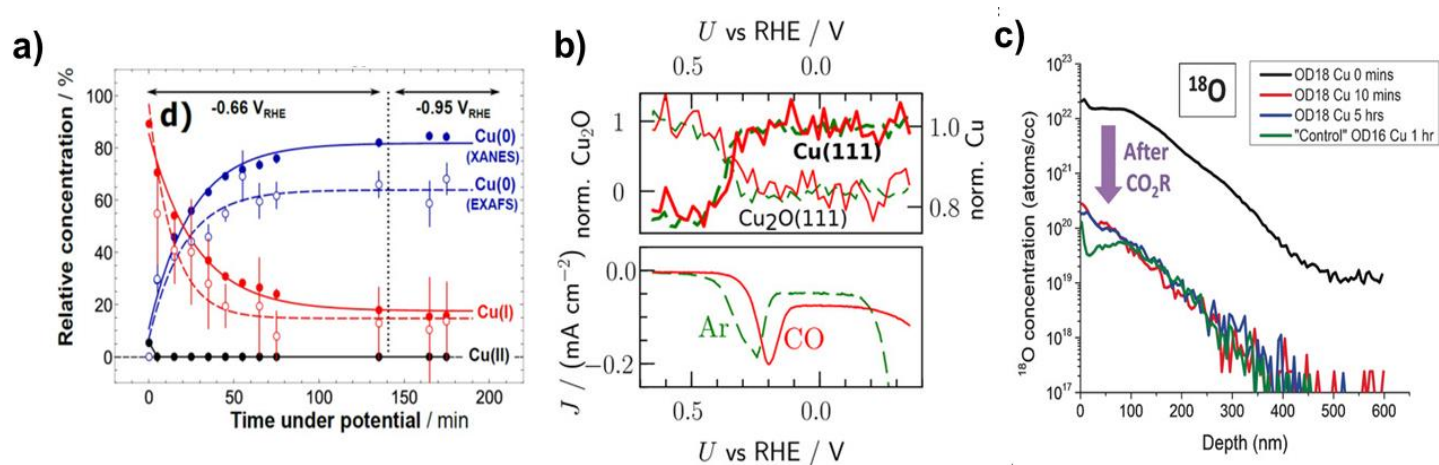
El potencial negativo aplicado durante la RRCO<sub>2</sub> también puede inducir cambios químicos en el catalizador. Esto es particularmente importante en catalizadores DO, como CuO u SnO<sub>2</sub> para los cuales se esperaría una reducción a su forma metálica en las condiciones de reacción.<sup>131</sup> Aun así, estas especies oxidadas parecen ser más estables de lo que se predecía. Eilert *et al.*, detectaron cantidades substanciales de oxígeno residual en CuDO, después de RRCO<sub>2</sub> utilizando XPS *in situ* de ambiente y *quasi in situ* espectroscopía de pérdida de electrones.<sup>132</sup> Además, el uso de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) *operando* confirmó la presencia de Cu<sup>+</sup> bajo condiciones de RRCO<sub>2</sub>.<sup>133, 134</sup> De forma similar, para el caso de Ag DO, Firet *et al.* observaron la presencia de trazas de oxígeno utilizando la técnica XAS *operando*.<sup>135</sup>

Basándose en estas observaciones, se ha propuesto que sitios positivamente cargados jueguen un rol clave en el desempeño catalítico de catalizadores DO. Lin *et al.* propusieron que los sitios Cu-Cu(I) pudieran tener dos moléculas de CO asimétricamente acopladas mejorando la selectividad de productos C<sub>2</sub>.<sup>136</sup> Este Cu(I), sin embargo, es termodinámicamente inestable, y su concentración disminuye conforme pasa el tiempo de reacción. Por tanto, Zhou *et al.* introdujeron dopantes de boro para estabilizar el Cu<sup>+</sup> y mejorar su estabilidad.<sup>137</sup> El Cu dopado con boro mostró un promedio de valencia de Cu de +0.35 lo cual resultó en un 79 % de EF para productos C<sub>2</sub>. Más importante aún, su desempeño fue estable por 40 h y no hubo indicios de la reducción de Cu<sup>δ+</sup> durante los primeros 30 min de electrólisis de CO<sub>2</sub> a de acuerdo con las medidas de XANES. Como se discutió en la Sección 2, otra estrategia para mejorar la estabilidad de catalizadores DO ha sido alternar el potencial, entre el potencial de reducción para RRCO<sub>2</sub> y un



potencial anódico para regenerar la superficie del óxido, esto resultó en un rendimiento estable para catalizadores CuDO.<sup>97</sup>

Sin embargo, el rol del oxígeno y de especies parcialmente cargadas sigue generando controversia. Mientras que algunas técnicas han indicado la presencia de oxígeno, otras han confirmado la reducción completa de catalizadores DO bajo condiciones de reacción. Estas diferencias pueden ser atribuidas a la posible reoxidación en el caso de técnicas de caracterización *ex situ* o *pseudo in situ*. Además, la profundidad del análisis también podría afectar los resultados. Por ejemplo, Möller *et al.* observaron con XAS *operando* que hasta un 20 % de Cu(I) estaba todavía presente en la estructura de su catalizador DO después de horas de electrólisis de CO<sub>2</sub> (**Figura 22a**). En contraste, el uso de técnicas sensibles a la superficie como XPS revelaron una completa reducción de la superficie.<sup>92</sup> La superficie también puede ser caracterizada con otras técnicas como DRX de haz rasante. Utilizando esta técnica, Scott *et al.* observaron que el pico de difracción de Cu<sub>2</sub>O(111) desaparece a 0.3 V mientras que el pico de Cu(111) incrementa. Esto indica que el óxido de cobre en la superficie se reduce completamente bajo condiciones de reacción, aun así, podría haber partes de óxido amorfo todavía presentes (**Figura 22b**).<sup>138</sup> Lum *et al.* también confirmaron la reducción de CuDO enriqueciéndolo con <sup>18</sup>O.<sup>139</sup> Utilizaron espectrometría de masas secundaria de iones para probar que sólo <1 % del <sup>18</sup>O original permanece después de 10 min de reducción de CO<sub>2</sub> (**Figura 22c**). A pesar de la reducción del cobre, se registró una selectividad alta y estable hacia productos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, esto sugiere que las especies de óxido podrían no ser el principal contribuyente en el desempeño catalítico observado.



**Figura 22.** Estudios sobre el estado de oxidación de CuDO (a) Evolución temporal de la composición química de Cu<sub>2</sub>O utilizando XANES y EXAFS indicando que el Cu(I) está presente.<sup>92</sup> (b) Picos de Bragg normalizados de Cu(111) y Cu<sub>2</sub>O(111) obtenidos con GIXRD sensible a la superficie durante la reducción bajo Ar y CO. Esto confirma que las superficies se reducen rápidamente.<sup>138</sup> (c) Contenido de <sup>18</sup>O en CuDO durante la electrólisis de CO<sub>2</sub> indicando una rápida reducción del catalizador.<sup>139</sup>

Mientras que podría haber algún efecto de especies metálicas parcialmente oxidadas durante la RRCO<sub>2</sub>, estas son metaestables y la mayoría de estudios aceptan que su concentración disminuye en unas pocas horas mientras que el desempeño catalítico mejorado de algunos catalizadores DO, como la Ag y el Cu, se mantiene a pesar de la reducción del óxido.<sup>140</sup> Por lo tanto, el desempeño mejorado de estos catalizadores DO se suele atribuir a la reconstrucción de la superficie durante la reducción del catalizador formando distintos sitios activos hacia la formación de productos C<sub>2</sub>.<sup>92, 141</sup>

En contraste, la formación de formiato en catalizadores SnO<sub>x</sub> es altamente dependiente en la cantidad de óxido en la superficie, por tanto, una ruta importante para su desactivación es la reducción.<sup>69, 142</sup> La estabilidad de SnO<sub>2</sub> es dependiente no solo en el potencial de trabajo sino también en el pH, por lo tanto, las condiciones adecuadas de trabajo pueden ser utilizadas para mejorar la estabilidad. De forma consistente, Lee et al. estudiaron la estabilidad de un catalizador de SnO<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones de potencial-pH.<sup>143</sup> Bajo las condiciones optimizadas de -0.6 V y pH de 10.2, una EF F de ~53 % se mantuvo por 5 h de electrólisis de CO<sub>2</sub>. A pesar de estos resultados positivos para mejorar el SnO<sub>2</sub>, su tendencia a ser reducido sigue siendo un reto, por lo tanto, se siguen explorando alternativas a los

catalizadores a base de Sn para la electrólisis a largo plazo para la formación de formiato.

Resultados prometedores se han obtenido con catalizadores bimetálicos como Bi-Sn o aleaciones de Pd para la producción de formiato. Además, otras aleaciones de Cu se han estudiado para mejorar el desempeño catalítico hacia la producción de hidrocarburos.<sup>144,145</sup> Aun así, los catalizadores bimetálicos son susceptibles a cambios en su composición causados por la disolución de uno de sus componentes catalíticos y separación de fase. Modelado cuántico-clásico predijo que los intermediarios de reacción influyen en la composición superficial de aleaciones de cobre. La alta afinidad de Pd y Pt hacia CO, por ejemplo, resulta en una alta energía de segregación.<sup>146</sup> De forma consistente, Varela et al. observaron que el CO induce cambios en la distribución elemental en un catalizador Cu/Pt.<sup>147</sup> Su monocapa de Cu en Pt inicial se transformó en estructuras granulares exponiendo la superficie del Pt, la cual es altamente activa hacia el proceso en competencia REH.

Jeon *et al.* también observaron que el cambio de dinámica en la composición de su catalizador de CuZn resultó en una selectividad más baja hacia productos de RRCO<sub>2</sub>.<sup>148</sup> XAS *operando* mostró que inicialmente el Zn estaba presente como ZnO y que posteriormente fue reducido con el potencial de trabajo formando la aleación CuZn que resultó ser selectiva hacia la formación de gas de síntesis (H<sub>2</sub> + CO). En otros casos, la naturaleza dinámica de aleaciones da pie a la formación de la fase activa como se observó por Chang *et al.*, quienes estudiaron nanocables de Cu con modificaciones de Ag.<sup>149</sup> Usando una combinación de DRX *in situ* y XAS, los autores pudieron identificar una transformación dinámica de una fase bimetálica inicial separada a una aleación que favorecía la RRCO<sub>2</sub> y suprimía la REH.

La mayoría de investigación en catalizadores bimetálicos para RRCO<sub>2</sub> se ha enfocado en modificar la selectividad de la reacción para mejorar la EF hacia un producto dado. Poca atención se les ha dado para mejorar la estabilidad a largo plazo y la mayoría de los estudios permanecen por debajo de las 100 h. Mejorar la estabilidad de catalizadores bimetálicos está sujeto al entendimiento de los cambios

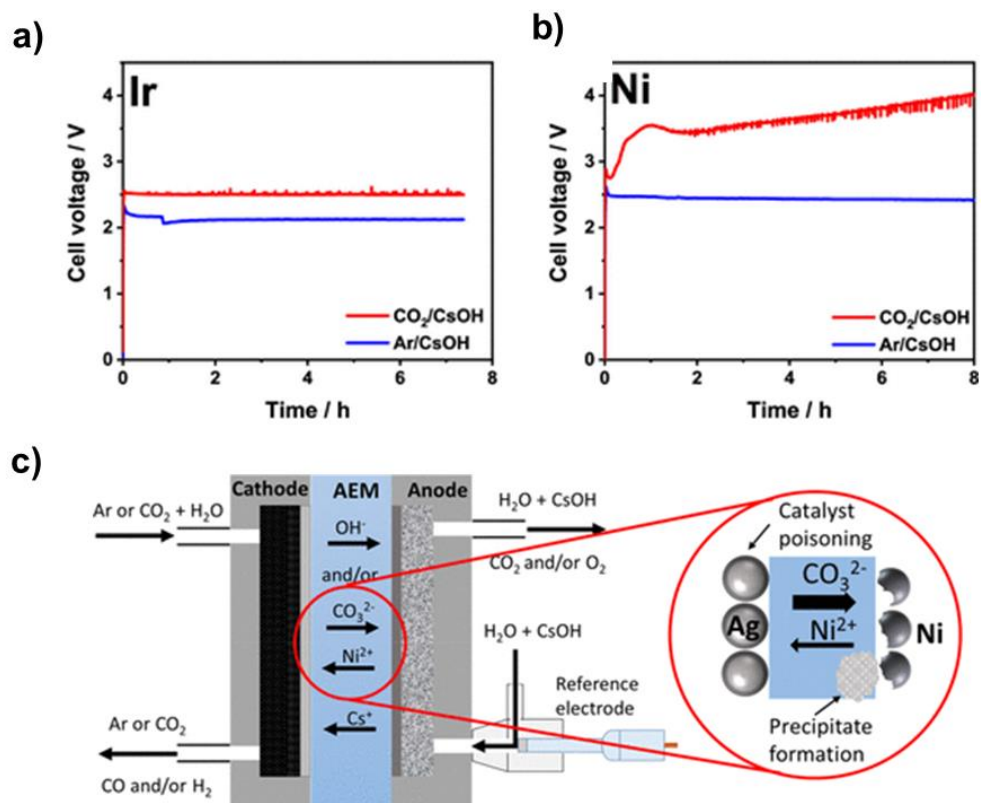
dinámicos que sufren bajo condiciones de reacción. Como se ha mencionado, las técnicas de caracterización de operación como XAS y DRX proveen información importante sobre la estructura y composición del catalizador.<sup>150</sup> Acompañar estos estudios con microscopía puede dar un enfoque más holístico en la dinámica del catalizador y para establecer mecanismos de degradación. Aun así, es crucial que las técnicas *operando* se acompañen de una evaluación catalítica para establecer una correlación desempeño-estructura. Esto será necesario para determinar la fase activa del catalizador, las condiciones en las cuales se forma esta fase y las condiciones para asegurar su integridad.

## 6. Degradación operacional y estrategias de mitigación

Las condiciones de reacción también pueden influenciar la degradación del catalizador, por tanto, realizar pruebas de estabilidad en electrolizadores de CO<sub>2</sub> y a densidades de corriente relevantes es necesario para evaluar si el catalizador satisface los requerimientos de durabilidad. Además, la electrólisis a largo plazo de CO<sub>2</sub> no sólo se trata de asegurar la integridad del catalizador sino en la durabilidad del sistema completo. Esto incluye al ánodo y el cátodo, así como la membrana y la capa del GDE.

### 6.1. Corrosión del ánodo

La mayoría de estudios en electrolizadores de CO<sub>2</sub> han usado materiales basados en Ir como catalizadores anódicos para la REO, debido al buen rendimiento catalítico de IrO<sub>x</sub>.<sup>151</sup> Sin embargo, el uso de catalizadores hechos de elementos abundantes como Ni y Co es altamente deseado para reducir los costos totales.<sup>152</sup> Mientras que los electrolizadores de CO<sub>2</sub> usualmente trabajan a un pH alcalino, donde los catalizadores de metales no nobles presentan una buena estabilidad, el CO<sub>2</sub> puede cruzar la membrana y disminuir el pH del anolito.<sup>153</sup> Un pH más bajo puede facilitar la degradación de catalizadores de REO de metales no nobles y aumentar el potencial de celda. De forma consistente, Vass *et al.* observaron que mientras que un ánodo de Ir era estable durante la RRCO<sub>2</sub>, el Ni sufrió degradación causando una falla rápida de la celda (**Figura 23**). Esta diferencia en estabilidad se le atribuyó a la disminución del pH del anolito a causa de la disolución del Ni. Además, iones Ni<sup>2+</sup> penetraron la membrana y precipitaron como NiCO<sub>3</sub> debido a la alta concentración local de carbonato.<sup>154</sup>



**Figura 23.** Medidas de cronopotenciometría obtenidas durante electrólisis de CO<sub>2</sub> a 100 mA·cm<sup>-2</sup> en 0.1 mol/L CsOH. Catalizadores anódicos de (a) Ir (b) Ni. (c) Esquema para un electrolizador *zero-gap* donde la oxidación de disolución de Ni es perjudicial al rendimiento catalítico.<sup>154</sup>

Por lo tanto, se necesitan alternativas a metales no nobles para REO que sean eficientes en un electrolito neutro.<sup>155</sup> En este sentido, la mayoría de estudios se han llevado a cabo en buffers de fosfatos como electrolito. Sin embargo, dado que los iones carbonato y bicarbonato también pueden influenciar en el rendimiento catalítico, los catalizadores anódicos también se necesitan evaluar en este electrolito, para asegurar estabilidad en un electrolizador de CO<sub>2</sub>.<sup>156</sup>

## 6.2. Flooding o inundamiento

La interfaz triple entre el catalizador catódico sólido, el electrolito líquido y el CO<sub>2</sub> gaseoso en GDEs es frágil. Varios grupos han reportado inestabilidad debido a *flooding* en su compartimiento de gas. Durante el *flooding*, una fracción de los poros de la GDL se llenan del electrolito limitando el acceso del CO<sub>2</sub> a los sitios activos.<sup>157</sup> Como resultado, la actividad hacia la RRCO<sub>2</sub> disminuye y el proceso en

competencia REH puede convertirse en el proceso dominante. Adicionalmente, como se discutirá en la siguiente sección, el *flooding* también causa la precipitación de sales bloqueando permanentemente los poros y la superficie catalítica.

El *flooding* es altamente dependiente de la permeabilidad de la GDL. Una alta hidrofobicidad impide la penetración del agua hacia los poros del GDE y lo protege de *flooding*.<sup>158</sup> Por tanto, una estrategia común para mejorar el desempeño de los electrolizadores GDE es dispersar PTFE en la capa del catalizador para crear un microambiente hidrofóbico.<sup>159, 160</sup> Esta simple modificación no sólo mejora la durabilidad sino que también mejora la tasa de reacción hacia la RRCO<sub>2</sub> ya que tener los poros libres de electrolito mejora el transporte de CO<sub>2</sub> hacia los sitios activos.

El *flooding* está influenciado por otros factores como la presión y la densidad de corriente.<sup>161</sup> Leonard et al. estudiaron estos fenómenos utilizando un GDE de Ag y observaron que las altas corrientes aceleraban el *flooding* y la falla del electrodo.<sup>162</sup> Durante la prueba llevada a cabo a una baja densidad de corriente (25 mA·cm<sup>-2</sup>) se mantuvo una alta selectividad hacia CO por más de 5 h. En contraste, a 196 mA·cm<sup>-2</sup> la alta selectividad se mantuvo por menos de 15 min. De forma similar, Yang *et al.* observaron que el tiempo de *flooding* disminuyó cuando las densidades de corriente aumentaron. Para entender esta dependencia, los autores realizaron experimentos utilizando GDL de carbono con y sin catalizadores metálicos alimentándolos de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Sus resultados sugieren que el *flooding* es un fenómeno inducido por el potencial causado por la REH sobre el carbono la cual se cree que altera la naturaleza hidrofóbica de la GDL.<sup>163</sup> La dependencia del *flooding* en el potencial sugiere que mejorar el desempeño catalítico puede también prevenir el *flooding*. Llegar a densidades de corrientes altas a bajos sobrepotenciales podría evitar llegar al potencial donde la REH toma lugar en el carbono y donde el *flooding* comienza.

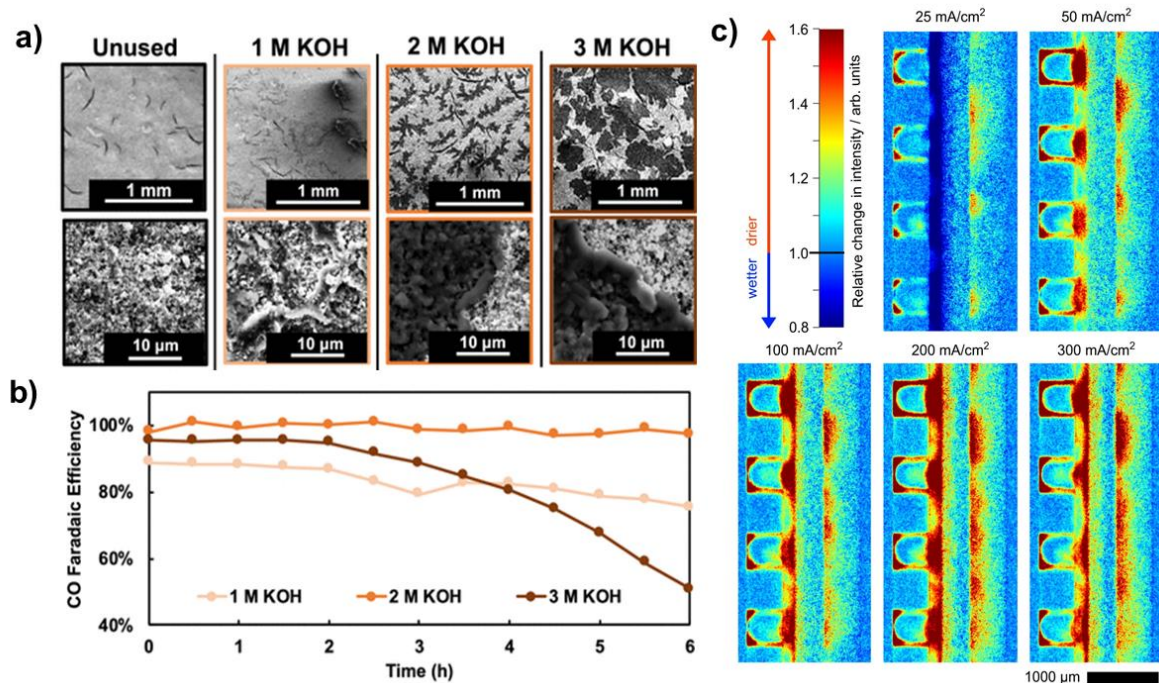
### **6.3. Depósito de sales**

Otro problema frecuente para la estabilidad a largo plazo durante la RRCO<sub>2</sub> es la precipitación de sales de carbonato, las cuales se depositan en el cátodo

bloqueando al GDE poroso. Esto impide el transporte y reduce el número de sitios activos. Este fenómeno usualmente ocurre después del *flooding* del GDE, el cual deja precipitados de  $K_2CO_3$  y  $KHCO_3$ . Estas sales depositadas también causan pérdida de la hidrofobicidad en el GDE induciendo un mayor *flooding*.<sup>157</sup>

El electrolito comúnmente usado, KOH, y la formación de  $OH^-$  durante la RRCO<sub>2</sub> causa un ambiente local altamente alcalino en el cual el exceso de CO<sub>2</sub> alimentado a través de la GDL reacciona con el  $OH^-$  formando carbonato y bicarbonato. De forma consistente, la formación de depósitos de carbonato/bicarbonato en GDE es dependiente de la concentración de  $OH^-$  y de la naturaleza del catión. Cofell *et al.* detectaron formación de carbonato después de 6 h de electrólisis de CO<sub>2</sub>.<sup>164</sup> Como se muestra en la **Figura 24a**, la cantidad depositada incrementó con la concentración de KOH, lo que se correlaciona con una pérdida en la EF de CO (**Figura 24b**). De forma interesante, cambiar el electrolito a CsOH ralentizó la precipitación, lo cual se atribuyó a la mayor solubilidad del CsHCO<sub>3</sub>. Por tanto, escoger el catión apropiado podría ayudar a reducir la deposición de sales. La acumulación de precipitados también incrementa con las densidades de corrientes como observaron Disch *et al.* en el electrolizador MEA utilizando imagenología de neutrones de alta resolución.<sup>165</sup> Esto se puede atribuir a la alta alcalinidad local inducida por la formación de  $OH^-$  durante la RRCO<sub>2</sub> y remarca la importancia de llevar a cabo experimentos a corrientes relevantes para la industria en las cuales diferentes desafíos pueden surgir.





**Figura 24.** (a) Imágenes SEM comparando las superficies limpias del GDE de Ag con aquellas después de 6 h de electrólisis de  $\text{CO}_2$  en 1, 2 y 3 mol/L KOH a  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , donde se observa la formación de precipitados. (b) EF CO durante la electrólisis de  $\text{CO}_2$  en GDE de Ag muestra que la deposición de las sales se correlaciona con la pérdida en la selectividad de CO.<sup>164</sup> (c) Cambio relativo en intensidad de imágenes radiográficas de neutrón de un GDE de Ag después de electrólisis de  $\text{CO}_2$  a diferentes densidades de corriente.<sup>165</sup>

Los precipitados de carbonato se pueden remover con agua. Mardle *et al.* observan una recuperación parcial de la selectividad de CO después de enjuagar el compartimiento del cátodo con agua.<sup>166</sup> De forma similar, B. Enrödi *et al.*, observaron que la disminución de corriente atribuida a precipitado de sales se pudo recuperar al enjuagar el cátodo cada hora con agua desionizada.<sup>167</sup> Sin embargo, la hidrofobicidad deseada para la GDL impide la penetración de agua hacia los poros, por tanto, la remoción de carbonato es más eficiente cuando se enjuaga y se seca al vacío el cátodo después de desmontar la celda.<sup>162</sup> No obstante, desmontar la celda no es óptimo para aplicaciones industriales ya que consume tiempo.

Evitar la formación de carbonato es preferible. Disminuir la concentración de KOH reduce la formación de depósitos de sales. De forma consistente, la estabilidad a largo plazo de 3800 h reportada por Liu *et al.* se llevó a cabo a una baja concentración (10 mM) KOH.<sup>18</sup>

Endrődi *et al.* lo llevaron más lejos y trabajaron únicamente con agua en el compartimiento del anolito de su MEA.<sup>167</sup> Mientras que esto inhibe el depósito de sales, también incrementa la resistencia del electrolizador. Al trabajar a 3.1 V, la corriente cayó de 300 mA·cm<sup>-2</sup> con 0.1 mol/L KOH a 100 mA·cm<sup>-2</sup> con agua desionizada. Esto muestra la complejidad de optimizar los electrolizadores de CO<sub>2</sub>, ya que hay muchos aspectos que necesitan ser considerados. Mientras que la concentración de KOH podría mejorar la conductividad, podría ser también perjudicial para la estabilidad. Por lo tanto, las alternativas para mejorar la conductividad de MEAs utilizando agua pura o analitos de baja concentración se han explorado. Por ejemplo, Yin *et al.* utilizó un electrolito polimérico estable en medio alcalino como membrana de separación e ionómero para utilizar el electrolizador con agua pura.<sup>50</sup> Al utilizar Au como catalizador de la RRCO<sub>2</sub>, los autores observaron un desempeño estable por 100 h a 100 mA·cm<sup>-2</sup> usando agua pura en el compartimento anódico.

Otra estrategia para evitar la formación de precipitación es alternar el potencial de celda entre un potencial de operación y un potencial más bajo de regeneración. Bajo estas condiciones, la tasa de formación de hidroxilos decrece mientras se mantiene una polarización negativa en el cátodo para transportar iones carbonato al ánodo. Como resultado, la concentración de carbonatos en el cátodo se reduce evitando la precipitación.<sup>168</sup>

## 7. Conclusiones

A grandes rasgos el único catalizador para llevar a cabo la RRCO<sub>2</sub> que parece estar totalmente listo para ser utilizado de forma industrial es la Ag para la producción de CO. Ha demostrado ser estable durante 3800 h a corrientes de 200 mA·cm<sup>-2</sup>. Su implementación en plantas piloto ya es un hecho. Parece difícil que otros catalizadores puedan tomar un papel relevante en los próximos años con los avances que se tienen. Si bien los catalizadores a base de oro fueron muy estudiados en un inicio, su pobre estabilidad y alto costo los hace poco atractivos. Los catalizadores moleculares o de tipo MNC pueden compartir contra la Ag en cuanto a accesibilidad y precios, sin embargo, se deberá asegurar que su estabilidad es comparable con la de la plata.

En cuanto a catalizadores productores de ácido fórmico, no parece haber un catalizador que resalte sobre otro. De los tres presentes se podría decir que el Sn presenta más complicaciones ya que en general, requiere de la inserción de otro elemento como oxígeno o azufre para obtener una estabilidad mejorada. El Bi puede trabajar mejor por sí sólo, pero se requieren más estudios de su desestabilización para mejorarlos. Finalmente, las aleaciones podrían llegar a ser la mejor opción ya que combinan propiedades de diferentes elementos, sin embargo, sería importante estudiar y comprender cómo las diferentes composiciones afectan la estabilidad.

Para catalizadores productores de hidrocarburos el único candidato es el Cu (y derivados de óxido de cobre), sin embargo, la estabilidad es todavía insuficiente. Los estudios todavía deben superar los cientos de horas ya que incluso aquellos de un par de días presentan una desactivación considerable.

Se requiere todavía de mucha comprensión sobre los mecanismos de degradación por los que atraviesan los catalizadores. Un punto importante es el uso de técnicas *operando* las cuales permiten el análisis bajo condiciones de reacción. De esta manera se podrán identificar las transformaciones en la morfología y composición del catalizador que resultan en detrimento en su desempeño catalítico y diseñar estrategias para evitar dichos cambios. Además, se requiere cambiar el

uso de celdas tradicionales a celdas de difusión de gas. Esto permitirá alcanzar corrientes de relevancia industrial en las pruebas y disminuirán los problemas en cuanto a transporte de masa, que permitan realizar pruebas a condiciones relevantes para la industria a las que se pueden presentar restos a la estabilidad que no se observan en celdas de tres electrodos. Finalmente, también se requieren optimizar estas celdas para evitar *flooding* y precipitación de sales. Los tiempos de análisis también deberán aumentar para llegar a conclusiones adecuadas en cuanto a los procesos que sufre un catalizador.

## 8. Referencias

- (1) Al-Ghussain, L. Global warming: review on driving forces and mitigation. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2019**, 38 (1), 13-21. DOI: 10.1002/ep.13041.
- (2) Held, I. M.; Soden, B. J. Water vapor feedback and global warming. *Annual Review of Energy and the Environment* **2000**, 25, 441-475. DOI: 10.1146/annurev.energy.25.1.441.
- (3) NASA. *Global Climate Change: Vital Signs of the Planet*. 2022. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/> (accessed 2022 02/11/2022).
- (4) Agency, U. S. E. P. *Global Greenhouse Gas Emissions Data*. 2023. <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> (accessed).
- (5) IEA. CO2 Emissions from Fuel Combustion 2019 - Highlights. . IEA Publications: 2019; p 165.
- (6) Logan, C. A. A Review of Ocean Acidification and America's Response. *Bioscience* **2010**, 60 (10), 819-828. DOI: 10.1525/bio.2010.60.10.8.
- (7) Rafiee, A.; Khalilpour, K. R.; Milani, D.; Panahi, M. Trends in CO2 conversion and utilization: A review from process systems perspective. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6 (5), 5771-5794. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.065.
- (8) Saravanan, A.; Kumar, P. S.; Vo, D. V. N.; Jeevanantham, S.; Bhuvaneshwari, V.; Narayanan, V. A.; Yaashikaa, P. R.; Swetha, S.; Reshma, B. A comprehensive review on different approaches for CO2 utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science* **2021**, 236. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116515.
- (9) Yaashikaa, P. R.; Kumar, P. S.; Varjani, S. J.; Saravanan, A. A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO2 into value-added products. *Journal of Co2 Utilization* **2019**, 33, 131-147. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.05.017.
- (10) Abdinejad, M.; Hossain, M. N.; Kraatz, H.-B. Homogeneous and heterogeneous molecular catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. *RSC Advances* **2020**, 10 (62), 38013-38023. DOI: 10.1039/d0ra07973a (accessed 2023-06-14T20:29:11).

- (11) Chen, C.; Khosrowabadi Kotyk, J. F.; Sheehan, S. W. Progress toward Commercial Application of Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Chem* **2018**, *4* (11), 2571-2586. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.019>.
- (12) Mac Dowell, N.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Maitland, G. C. The role of CO<sub>2</sub> capture and utilization in mitigating climate change. *Nature Climate Change* **2017**, *7* (4), 243-249. DOI: 10.1038/nclimate3231.
- (13) Shin, H.; Hansen, K. U.; Jiao, F. Techno-economic assessment of low-temperature carbon dioxide electrolysis. *Nature Sustainability* **2021**, *4* (10), 911-919. DOI: 10.1038/s41893-021-00739-x.
- (14) Birdja, Y. Y.; Perez-Gallent, E.; Figueiredo, M. C.; Gottle, A. J.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels. *Nature Energy* **2019**, *4* (9), 732-745. DOI: 10.1038/s41560-019-0450-y.
- (15) Kumar, B.; Brian, J. P.; Atla, V.; Kumari, S.; Bertram, K. A.; White, R. T.; Spurgeon, J. M. New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Catalysis Today* **2016**, *270*, 19-30. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.006.
- (16) Wang, Y. H.; Liu, J. L.; Wang, Y. F.; Al-Enizi, A. M.; Zheng, G. F. Tuning of CO<sub>2</sub> Reduction Selectivity on Metal Electrocatalysts. *Small* **2017**, *13* (43). DOI: 10.1002/smll.201701809.
- (17) Krause, R.; Reinisch, D.; Reller, C.; Eckert, H.; Hartmann, D.; Taroata, D.; Wiesner-Fleischer, K.; Bulan, A.; Lueken, A.; Schmid, G. Industrial Application Aspects of the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO in Aqueous Electrolyte. *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92* (1-2), 53-61. DOI: 10.1002/cite.201900092.
- (18) Liu, Z. C.; Yang, H. Z.; Kutz, R.; Masel, R. I. CO<sub>2</sub> Electrolysis to CO and O<sub>2</sub> at High Selectivity, Stability and Efficiency Using Sustainion Membranes. *Journal of the Electrochemical Society* **2018**, *165* (15), J3371-J3377. DOI: 10.1149/2.0501815jes.
- (19) Wentrup, J.; Pesch, G. R.; Thoming, J. Dynamic operation of Fischer-Tropsch reactors for power-to-liquid concepts: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2022**, *162*. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112454.
- (20) Duarah, P.; Haldar, D.; Yadav, V. S. K.; Purkait, M. K. Progress in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid: A review on current trends and future prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9* (6). DOI: 10.1016/j.jece.2021.106394.

- (21) Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 594 (1), 1-19. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.05.013.
- (22) Hori, Y. Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer New York, pp 89-189.
- (23) Cavin, J.; Ahmadiparidari, A.; Majidi, L.; Thind, A. S.; Misal, S. N.; Prajapati, A.; Hemmat, Z.; Rastegar, S.; Beukelman, A.; Singh, M. R.; et al. 2D High-Entropy Transition Metal Dichalcogenides for Carbon Dioxide Electrocatalysis. *Advanced Materials* **2021**, 33 (31). DOI: 10.1002/adma.202100347.
- (24) Mao, X. N.; Wang, L.; Xu, Y. F.; Li, Y. Y. Modulating the MoS<sub>2</sub> Edge Structures by Doping Transition Metals for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, 124 (19), 10523-10529. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01070.
- (25) Duan, X. C.; Xu, J. T.; Wei, Z. X.; Ma, J. M.; Guo, S. J.; Wang, S. Y.; Liu, H. K.; Dou, S. X. Metal-Free Carbon Materials for CO<sub>2</sub> Electrochemical Reduction. *Advanced Materials* **2017**, 29 (41). DOI: 10.1002/adma.201701784.
- (26) Sun, X. F.; Kang, X. C.; Zhu, Q. G.; Ma, J.; Yang, G. Y.; Liu, Z. M.; Han, B. X. Very highly efficient reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> using metal-free N-doped carbon electrodes. *Chemical Science* **2016**, 7 (4), 2883-2887. DOI: 10.1039/c5sc04158a.
- (27) Varela, A. S.; Ju, W.; Bagger, A.; Franco, P.; Rossmeisl, J.; Strasser, P. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Metal-Nitrogen-Doped Carbon Catalysts. *Acs Catalysis* **2019**, 9 (8), 7270-7284. DOI: 10.1021/acscatal.9b01405.
- (28) Ju, W.; Bagger, A.; Hao, G. P.; Varela, A. S.; Sinev, I.; Bon, V.; Roldan Cuenya, B.; Kaskel, S.; Rossmeisl, J.; Strasser, P. Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *Nature Communications* **2017**, 8. DOI: 10.1038/s41467-017-01035-z.
- (29) Li, X. G.; Bi, W. T.; Chen, M. L.; Sun, Y. X.; Ju, H. X.; Yan, W. S.; Zhu, J. F.; Wu, X. J.; Chu, W. S.; Wu, C. Z.; et al. Exclusive Ni-N<sub>4</sub> Sites Realize Near-Unity CO Selectivity for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139 (42), 14889-14892. DOI: 10.1021/jacs.7b09074.
- (30) Feaster, J. T.; Shi, C.; Cave, E. R.; Hatsukade, T. T.; Abram, D. N.; Kuhl, K. P.; Hahn, C.; Norskov, J. K.; Jaramillo, T. F. Understanding Selectivity for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid and Carbon Monoxide on Metal Electrodes. *Acs Catalysis* **2017**, 7 (7), 4822-4827. DOI: 10.1021/acscatal.7b00687.

- (31) Peterson, A. A.; Norskov, J. K. Activity Descriptors for CO<sub>2</sub> Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3 (2), 251-258. DOI: 10.1021/jz201461p.
- (32) Firet, N. J.; Smith, W. A. Probing the Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Electroreduction over Ag Films via Operando Infrared Spectroscopy. *Acs Catalysis* **2017**, 7 (1), 606-612. DOI: 10.1021/acscatal.6b02382.
- (33) Kortlever, R.; Shen, J.; Schouten, K. J. P.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, 6 (20), 4073-4082. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b01559.
- (34) Honeychurch, K. C. Printed thick-film biosensors. *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics* **2012**, (26), 366-409.
- (35) 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 CO<sub>2</sub> electrolyzers. *Nature Energy* **2022**, 7 (2), 130-143. DOI: 10.1038/s41560-021-00973-9.
- (36) Nguyen, T. N.; Dinh, C. T. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction. *Chemical Society Reviews* **2020**, 49 (21), 7488-7504. DOI: 10.1039/d0cs00230e.
- (37) Li, J. K.; Gong, J. L. Operando characterization techniques for electrocatalysis. *Energy & Environmental Science* **2020**, 13 (11), 3748-3779. DOI: 10.1039/d0ee01706j.
- (38) Zhu, Y. P.; Wang, J. L.; Chu, H.; Chu, Y. C.; Chen, H. M. In Situ/Operando Studies for Designing Next-Generation Electrocatalysts. *Acs Energy Letters* **2020**, 5 (4), 1281-1291. DOI: 10.1021/acsenenergylett.0c00305.
- (39) Wu, J. J.; Sun, S. G.; Zhou, X. D. Origin of the performance degradation and implementation of stable tin electrodes for the conversion of CO<sub>2</sub> to fuels. *Nano Energy* **2016**, 27, 225-229. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.06.028.
- (40) Handoko, A. D.; Wei, F. X.; Jenndy; Yeo, B. S.; Seh, Z. W. Understanding heterogeneous electrocatalytic carbon dioxide reduction through operando techniques. *Nature Catalysis* **2018**, 1 (12), 922-934. DOI: 10.1038/s41929-018-0182-6.



- (41) Jouny, M.; Luc, W.; Jiao, F. General Techno-Economic Analysis of CO<sub>2</sub> Electrolysis Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57* (6), 2165-2177. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03514.
- (42) Haas, T.; Krause, R.; Weber, R.; Demler, M.; Schmid, G. Technical photosynthesis involving CO<sub>2</sub> electrolysis and fermentation. *Nature Catalysis* **2018**, *1* (1), 32-39. DOI: 10.1038/s41929-017-0005-1.
- (43) *Kopernikus Projects*. <https://www.kopernikus-projekte.de/en/projects/p2x> (accessed 2023-02-03).
- (44) Kutz, R. B.; Chen, Q. M.; Yang, H. Z.; Sajjad, S. D.; Liu, Z. C.; Masel, I. R. Sustainion Imidazolium-Functionalized Polymers for Carbon Dioxide Electrolysis. *Energy Technology* **2017**, *5* (6), 929-936. DOI: 10.1002/ente.201600636.
- (45) Pan, B. B.; Fan, J.; Zhang, J.; Luo, Y. Q.; Shen, C.; Wang, C. Q.; Wang, Y. H.; Li, Y. G. Close to 90% Single-Pass Conversion Efficiency for CO<sub>2</sub> Electroreduction in an Acid- Fed Membrane Electrode Assembly. *Acs Energy Letters* **2022**, *7* (12), 4224-4231. DOI: 10.1021/acseenergylett.2c02292.
- (46) Gu, Y. Y.; Wei, J. C.; Li, J. D.; Wang, L. Y.; Wu, X. Long-term-stability continuous flow CO<sub>2</sub> reduction electrolyzers with high current efficiency. *Sustainable Energy & Fuels* **2021**, *5* (3), 758-766. DOI: 10.1039/d0se01707h.
- (47) Trindell, J. A.; Clausmeyer, J.; Crooks, R. M. Size Stability and H<sub>2</sub>/CO Selectivity for Au Nanoparticles during Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (45), 16161-16167. DOI: 10.1021/jacs.7b06775.
- (48) Cao, Z.; Zacate, S. B.; Sun, X. D.; Liu, J. J.; Hale, E. M.; Carson, W. P.; Tyndall, S. B.; Xu, J.; Liu, X. W.; Liu, X. C.; et al. Tuning Gold Nanoparticles with Chelating Ligands for Highly Efficient Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie-International Edition* **2018**, *57* (39), 12675-12679. DOI: 10.1002/anie.201805696.
- (49) Welch, A. J.; DuChene, J. S.; Tagliabue, G.; Davoyan, A.; Cheng, W. H.; Atwater, H. A. Nanoporous Gold as a Highly Selective and Active Carbon Dioxide Reduction Catalyst. *Acs Applied Energy Materials* **2019**, *2* (1), 164-170. DOI: 10.1021/acsaem.8b01570.
- (50) Yin, Z. L.; Peng, H. Q.; Wei, X.; Zhou, H.; Gong, J.; Huai, M. M.; Xiao, L.; Wang, G. W.; Lu, J. T.; Zhuang, L. An alkaline polymer electrolyte CO<sub>2</sub> electrolyzer operated with pure water. *Energy & Environmental Science* **2019**, *12* (8). DOI: 10.1039/c9ee01204d.

(51) Verma, S.; Hamasaki, Y.; Kim, C.; Huang, W. X.; Lu, S.; Jhong, H. R. M.; Gewirth, A. A.; Fujigaya, T.; Nakashima, N.; Kenis, P. J. A. Insights into the Low Overpotential Electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO on a Supported Gold Catalyst in an Alkaline Flow Electrolyzer. *Acs Energy Letters* **2018**, 3 (1), 193-198. DOI: 10.1021/acseenergylett.7b01096.

(52) Sassenburg, M.; de Rooij, R.; Nesbitt, N. T.; Kas, R.; Chandrashekar, S.; Firet, N. J.; Yang, K. L.; Liu, K.; Blommaert, M. A.; Kolen, M.; et al. Characterizing CO<sub>2</sub> Reduction Catalysts on Gas Diffusion Electrodes: Comparing Activity, Selectivity, and Stability of Transition Metal Catalysts. *Acs Applied Energy Materials* **2022**, 5 (5), 5983-5994. DOI: 10.1021/acsaem.2c00160.

(53) *Silver Price Today*. <https://www.forbes.com/advisor/investing/silver-price/> (accessed 2023-02-07).

(54) *Gold Price Today*. <https://www.forbes.com/advisor/investing/gold-price/> (accessed 2023-02-07).

(55) *Mineral commodity summaries 2022*; Reston, VA, 2022. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2022DOI>: 10.3133/mcs2022.

(56) Lu, S.; Zhang, Y.; Mady, M. F.; Eleri, O. E.; Tucho, W. M.; Mazur, M.; Li, A.; Lou, F. L.; Gu, M. F.; Yu, Z. X. Sulfur-Decorated Ni-N-C Catalyst for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with Near 100 % CO Selectivity. *Chemsuschem* **2022**, 15 (19). DOI: 10.1002/cssc.202200870.

(57) Zheng, T.; Jiang, K.; Ta, N.; Hu, Y.; Zeng, J.; Liu, J.; Wang, H. Large-Scale and Highly Selective CO<sub>2</sub> Electrocatalytic Reduction on Nickel Single-Atom Catalyst. *Joule* **2019**, 3 (1), 265-278. DOI: 10.1016/j.joule.2018.10.015 (accessed 2023-01-29T02:07:16).

(58) Zhao, C. M.; Dai, X. Y.; Yao, T.; Chen, W. X.; Wang, X. Q.; Wang, J.; Yang, J.; Wei, S. Q.; Wu, Y. E.; Li, Y. D. Ionic Exchange of Metal Organic Frameworks to Access Single Nickel Sites for Efficient Electroreduction of CO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139 (24), 8078-8081. DOI: 10.1021/jacs.7b02736.

(59) Yang, H. B.; Hung, S. F.; Liu, S.; Yuan, K. D.; Miao, S.; Zhang, L. P.; Huang, X.; Wang, H. Y.; Cai, W. Z.; Chen, R.; et al. Atomically dispersed Ni(i) as the active site for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Nature Energy* **2018**, 3 (2), 140-147. DOI: 10.1038/s41560-017-0078-8.

(60) Yang, H. P.; Lin, Q.; Zhang, C.; Yu, X. Y.; Cheng, Z.; Li, G. D.; Hu, Q.; Ren, X. Z.; Zhang, Q. L.; Liu, J. H.; et al. Carbon dioxide electroreduction on single-atom

nickel decorated carbon membranes with industry compatible current densities. *Nature Communications* **2020**, *11* (1). DOI: 10.1038/s41467-020-14402-0.

(61) Yang, X. F.; Wang, A. Q.; Qiao, B. T.; Li, J.; Liu, J. Y.; Zhang, T. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (8), 1740-1748. DOI: 10.1021/ar300361m.

(62) Ren, S. X.; Joulie, D.; Salvatore, D.; Torbensen, K.; Wang, M.; Robert, M.; Berlinguette, C. P. Molecular electrocatalysts can mediate fast, selective CO<sub>2</sub> reduction in a flow cell. *Science* **2019**, *365* (6451), 367-+. DOI: 10.1126/science.aax4608.

(63) Zhao, S. L.; Li, S.; Guo, T.; Zhang, S. S.; Wang, J.; Wu, Y. P.; Chen, Y. H. Advances in Sn-Based Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Nano-Micro Letters* **2019**, *11* (1). DOI: 10.1007/s40820-019-0293-x.

(64) Hou, X. F.; Cai, Y. X.; Zhang, D.; Li, L.; Zhang, X.; Zhu, Z. D.; Peng, L. W.; Liu, Y. Y.; Qiao, J. L. 3D core-shell porous-structured Cu@Sn hybrid electrodes with unprecedented selective CO<sub>2</sub>-into-formate electroreduction achieving 100%. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (7), 3197-3205. DOI: 10.1039/c8ta10650a.

(65) Li, J.; Jiao, J. Q.; Zhang, H. C.; Zhu, P.; Ma, H. F.; Chen, C.; Xiao, H.; Lu, Q. Two-Dimensional SnO<sub>2</sub> Nanosheets for Efficient Carbon Dioxide Electroreduction to Formate. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8* (12), 4975-4982. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c01070.

(66) Agarwal, A. S.; Rode, E. J.; Gautam, D. ELECTROCHEMICAL ELECTRODE COMPRISING TIN-BASED CATALYST, METHOD OF MAKING, AND METHOD OF USE. US 0191174 A1, 2017.

(67) Agarwal, A. S.; Zhai, Y. M.; Hill, D.; Sridhar, N. The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate/Formic Acid: Engineering and Economic Feasibility. *Chemsuschem* **2011**, *4* (9), 1301-1310. DOI: 10.1002/cssc.201100220.

(68) Li, F. W.; Chen, L.; Knowles, G. P.; MacFarlane, D. R.; Zhang, J. Hierarchical Mesoporous SnO<sub>2</sub> Nanosheets on Carbon Cloth: A Robust and Flexible Electrocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction with High Efficiency and Selectivity. *Angewandte Chemie-International Edition* **2017**, *56* (2), 505-509. DOI: 10.1002/anie.201608279.

(69) Chen, Y. H.; Kanan, M. W. Tin Oxide Dependence of the CO<sub>2</sub> Reduction Efficiency on Tin Electrodes and Enhanced Activity for Tin/Tin Oxide Thin-Film Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (4), 1986-1989. DOI: 10.1021/ja2108799.

(70) Kim, Y. E.; Lee, W.; Youn, M. H.; Jeong, S. K.; Kim, H. J.; Park, J. C.; Park, K. T. Leaching-resistant SnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst for stable electrochemical CO<sub>2</sub> reduction into formate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, *78*, 73-78. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.05.042.

(71) Deng, W. Y.; Zhang, L.; Li, L. L.; Chen, S.; Hu, C. L.; Zhao, Z. J.; Wang, T.; Gong, J. L. Crucial Role of Surface Hydroxyls on the Activity and Stability in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (7), 2911-2915. DOI: 10.1021/jacs.8b13786.

(72) Yang, H.; Liu, H. X.; Liu, X. J.; Zhao, Z.; Luo, J. Electroreduction of carbon dioxide to formate over a thin-layered tin diselenide electrode. *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8* (21). DOI: 10.1039/c8cy00912k.

(73) He, J.; Liu, X. J.; Liu, H. X.; Zhao, Z.; Ding, Y.; Luo, J. Highly selective electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate over Tin(IV) sulfide monolayers. *Journal of Catalysis* **2018**, *364*, 125-130. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.05.005.

(74) Yang, H. Z.; Kaczur, J. J.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to formic acid utilizing Sustainion (TM) membranes. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2017**, *20*, 208-217. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.04.011.

(75) Kaczur, J. J.; Yang, H. Z.; Liu, Z. C.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. A Review of the Use of Immobilized Ionic Liquids in the Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub>. *C-Journal of Carbon Research* **2020**, *6* (2). DOI: 10.3390/c6020033.

(76) Guan, Y. Y.; Liu, M. M.; Rao, X. F.; Liu, Y. Y.; Zhang, J. J. Electrochemical reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>): bismuth-based electrocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (24), 13770-13803. DOI: 10.1039/d1ta01516h.

(77) Komatsu, S.; Yanagihara, T.; Hiraga, Y.; Tanaka, M.; Kunugi, A. ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO<sub>2</sub> AT SB AND BI ELECTRODES IN KHCO<sub>3</sub> SOLUTION. *Denki Kagaku* **1995**, *63* (3), 217-224. DOI: 10.5796/kogyobutsurikagaku.63.217.

(78) Wu, D.; Wang, X. W.; Fu, X. Z.; Luo, J. L. Ultrasmall Bi nanoparticles confined in carbon nanosheets as highly active and durable catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction. *Applied Catalysis B-Environmental* **2021**, *284*. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119723.

(79) Yu, H. M.; Yang, F. Q.; Zhao, W. D.; Liu, C.; Liu, X.; Hong, W.; Chen, S. X.; Deng, S. G.; Wang, J. Metallic bismuth nanoclusters confined in micropores for efficient electrocatalytic reduction of carbon dioxide with long-term stability. *Journal of Colloid and Interface Science* **2023**, *630*, 81-90. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.09.145.

(80) de Arquer, F. P. G.; Bushuyev, O. S.; De Luna, P.; Dinh, C. T.; Seifitokaldani, A.; Saidaminov, M. I.; Tan, C. S.; Quan, L. N.; Proppe, A.; Kibria, M. G.; et al. 2D Metal Oxyhalide-Derived Catalysts for Efficient CO<sub>2</sub> Electroreduction. *Advanced Materials* **2018**, *30* (38). DOI: 10.1002/adma.201802858.

(81) Yang, F.; Elnabawy, A. O.; Schimmenti, R.; Song, P.; Wang, J. W.; Peng, Z. Q.; Yao, S.; Deng, R. P.; Song, S. Y.; Lin, Y.; et al. Bismuthene for highly efficient carbon dioxide electroreduction reaction. *Nature Communications* **2020**, *11* (1). DOI: 10.1038/s41467-020-14914-9.

(82) Li, Y. Z.; Chen, J. L.; Chen, S.; Liao, X. L.; Zhao, T. T.; Cheng, F. Y.; Wang, H. In Situ Confined Growth of Bismuth Nanoribbons with Active and Robust Edge Sites for Boosted CO<sub>2</sub> Electroreduction. *Acs Energy Letters* **2022**, *7* (4), 1454-1461. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c00326.

(83) Yang, H. Z.; Kaczur, J. J.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. Performance and long-term stability of CO<sub>2</sub> conversion to formic acid using a three-compartment electrolyzer design. *Journal of Co2 Utilization* **2020**, *42*. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101349.

(84) Li, L.; Ozden, A.; Guo, S. Y.; de Arquer, F. P. G.; Wang, C. H.; Zhang, M. Z.; Zhang, J.; Jiang, H. Y.; Wang, W.; Dong, H.; et al. Stable, active CO<sub>2</sub> reduction to formate via redox-modulated stabilization of active sites. *Nature Communications* **2021**, *12* (1). DOI: 10.1038/s41467-021-25573-9.

(85) Wen, G. B.; Lee, D. U.; Ren, B. H.; Hassan, F. M.; Jiang, G. P.; Cano, Z. P.; Gostick, J.; Croiset, E.; Bai, Z. Y.; Yang, L.; et al. Orbital Interactions in Bi-Sn Bimetallic Electrocatalysts for Highly Selective Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction toward Formate Production. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (31). DOI: 10.1002/aenm.201802427.

(86) Lu, X.; Wu, Y. S.; Yuan, X. L.; Wang, H. L. An Integrated CO<sub>2</sub> Electrolyzer and Formate Fuel Cell Enabled by a Reversibly Restructuring Pb-Pd Bimetallic Catalyst. *Angewandte Chemie-International Edition* **2019**, *58* (12), 4031-4035. DOI: 10.1002/anie.201814257.

(87) Woldu, A. R.; Huang, Z. L.; Zhao, P. X.; Hu, L. S.; Astruc, D. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction (CO<sub>2</sub>RR) to multi-carbon products over copper-based catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *454*. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214340.

(88) Li, M. H.; Ma, Y. Y.; Chen, J.; Lawrence, R.; Luo, W.; Sacchi, M.; Jiang, W.; Yang, J. P. Residual Chlorine Induced Cationic Active Species on a Porous Copper Electrocatalyst for Highly Stable Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction to C<sub>2</sub>+. *Angewandte Chemie-International Edition* **2021**, *60* (20), 11487-11493. DOI: 10.1002/anie.202102606.

- (89) Li, H. F.; Liu, T. F.; Wei, P. F.; Lin, L.; Gao, D. F.; Wang, G. X.; Bao, X. H. High-Rate CO<sub>2</sub> Electroreduction to C<sub>2</sub>+ Products over a Copper-Copper Iodide Catalyst. *Angewandte Chemie-International Edition* **2021**, *60* (26), 14329-14333. DOI: 10.1002/anie.202102657.
- (90) Dinh, C. T.; Burdyny, T.; Kibria, M. G.; Seifitokaldani, A.; Gabardo, C. M.; de Arquer, F. P. G.; Kiani, A.; Edwards, J. P.; De Luna, P.; Bushuyev, O. S.; et al. CO<sub>2</sub> electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science* **2018**, *360* (6390), 783-787. DOI: 10.1126/science.aas9100.
- (91) Lee, J. C.; Kim, J. Y.; Joo, W. H.; Hong, D.; Oh, S. H.; Kim, B.; Lee, G. D.; Kim, M.; Oh, J.; Joo, Y. C. Thermodynamically driven self-formation of copper-embedded nitrogen-doped carbon nanofiber catalysts for a cascade electroreduction of carbon dioxide to ethylene. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (23), 11632-11641. DOI: 10.1039/d0ta03322g.
- (92) Moller, T.; Scholten, F.; Thanh, T. N.; Sinev, I.; Timoshenko, J.; Wang, X. L.; Jovanov, Z.; Gliech, M.; Roldan Cuenya, B.; Varela, A. S.; et al. Electrocatalytic CO(2)Reduction on CuO(x)Nanocubes: Tracking the Evolution of Chemical State, Geometric Structure, and Catalytic Selectivity using Operando Spectroscopy. *Angewandte Chemie-International Edition* **2020**, *59* (41), 17974-17983. DOI: 10.1002/anie.202007136.
- (93) Liu, W.; Zhai, P. B.; Li, A. W.; Wei, B.; Si, K. P.; Wei, Y.; Wang, X. G.; Zhu, G. D.; Chen, Q.; Gu, X. K.; et al. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to ethylene by ultrathin CuO nanoplate arrays. *Nature Communications* **2022**, *13* (1). DOI: 10.1038/s41467-022-29428-9.
- (94) Varela, A. S. The importance of pH in controlling the selectivity of the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, *26*. DOI: 10.1016/j.cogsc.2020.100371.
- (95) Ma, Z.; Yang, Z.; Lai, W.; Wang, Q.; Qiao, Y.; Tao, H.; Lian, C.; Liu, M.; Ma, C.; Pan, A.; et al. CO<sub>2</sub> electroreduction to multicarbon products in strongly acidic electrolyte via synergistically modulating the local microenvironment. **2022**, - 13 (-1).
- (96) Wang, S.; Kou, T.; Baker, S. E.; Duoss, E. B.; Li, Y. Recent progress in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by oxide-derived copper catalysts. *Materials Today Nano* **2020**, *12*. DOI: 10.1016/j.mtnano.2020.100096.
- (97) Nguyen, T. N.; Chen, Z.; Zeraati, A. S.; Shiran, H. S.; Sadaf, S. M.; Kibria, M. G.; Sargent, E. H.; Dinh, C. T. Catalyst Regeneration via Chemical Oxidation Enables Long-Term Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Journal of the*

*American Chemical Society* **2022**, *144* (29), 13254-13265. DOI: 10.1021/jacs.2c04081.

(98) Li, F. W.; Thevenon, A.; Rosas-Hernandez, A.; Wang, Z. Y.; Li, Y. L.; Gabardo, C. M.; Ozden, A.; Dinh, C. T.; Li, J.; Wang, Y. H.; et al. Molecular tuning of CO<sub>2</sub>-to-ethylene conversion. *Nature* **2020**, *577* (7791), 509-+. DOI: 10.1038/s41586-019-1782-2.

(99) Wang, X.; Wang, Z. Y.; de Arquer, F. P. G.; Dinh, C. T.; Ozden, A.; Li, Y. G. C.; Nam, D. H.; Li, J.; Liu, Y. S.; Wicks, J.; et al. Efficient electrically powered CO<sub>2</sub>-to-ethanol via suppression of deoxygenation. *Nature Energy* **2020**, *5* (6), 478-486. DOI: 10.1038/s41560-020-0607-8.

(100) Dewulf, D. W.; Jin, T.; Bard, A. J. ELECTROCHEMICAL AND SURFACE STUDIES OF CARBON-DIOXIDE REDUCTION TO METHANE AND ETHYLENE AT COPPER ELECTRODES IN AQUEOUS-SOLUTIONS. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, *136* (6), 1686-1691. DOI: 10.1149/1.2096993.

(101) Hori, Y.; Konishi, H.; Futamura, T.; Murata, A.; Koga, O.; Sakurai, H.; Oguma, K. "Deactivation of copper electrode" in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (27), 5354-5369. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.015.

(102) Wuttig, A.; Surendranath, Y. Impurity Ion Complexation Enhances Carbon Dioxide Reduction Catalysis. *Acs Catalysis* **2015**, *5* (7), 4479-4484. DOI: 10.1021/acscatal.5b00808.

(103) Wei, R. J.; Fang, M.; Dong, G. F.; Ho, J. C. Is platinum a suitable counter electrode material for electrochemical hydrogen evolution reaction? *Science Bulletin* **2017**, *62* (14), 971-973. DOI: 10.1016/j.scib.2017.06.006.

(104) Won, D. H.; Shin, H.; Chung, M. W.; Jung, H.; Chae, K. H.; Oh, H. S.; Hwang, Y. J.; Min, B. K. Achieving tolerant CO<sub>2</sub> electro-reduction catalyst in real water matrix. *Applied Catalysis B-Environmental* **2019**, *258*. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117961.

(105) Kedzierzawski, P.; Augustynski, J. POISONING AND ACTIVATION OF THE GOLD CATHODE DURING ELECTROREDUCTION OF CO<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141* (5), L58-L60. DOI: 10.1149/1.2054936.

(106) Lee, J.; Tak, Y. Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta* **2001**, *46* (19), 3015-3022. DOI: 10.1016/s0013-4686(01)00527-8.

- (107) Min, X. Q.; Kanan, M. W. Pd-Catalyzed Electrohydrogenation of Carbon Dioxide to Formate: High Mass Activity at Low Overpotential and Identification of the Deactivation Pathway. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (14), 4701-4708. DOI: 10.1021/ja511890h.
- (108) Bligaard, T.; Norskov, J. K. Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (18), 5512-5516. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.02.041.
- (109) Chatterjee, S.; Griego, C.; Hart, J. L.; Li, Y. W.; Taheri, M. L.; Keith, J.; Snyder, J. D. Free Standing Nanoporous Palladium Alloys as CO Poisoning Tolerant Electrocatalysts for the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Formate. *Acs Catalysis* **2019**, *9* (6), 5290-5301. DOI: 10.1021/acscatal.9b00330.
- (110) Jia, L.; Sun, M. Z.; Xu, J.; Zhao, X.; Zhou, R.; Pan, B. B.; Wang, L.; Han, N.; Huang, B. L.; Li, Y. G. Phase-Dependent Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction on Pd<sub>3</sub>Bi Nanocrystals. *Angewandte Chemie-International Edition* **2021**, *60* (40), 21741-21745. DOI: 10.1002/anie.202109288.
- (111) Qin, X. P.; Zhu, S. Q.; Xiao, F.; Zhang, L. L.; Shao, M. H. Active Sites on Heterogeneous Single-Iron-Atom Electrocatalysts in CO<sub>2</sub> Reduction Reaction. *Acs Energy Letters* **2019**, *4* (7), 1778-1783. DOI: 10.1021/acseenergylett.9b01015.
- (112) Moller, T.; Ju, W.; Bagger, A.; Wang, X. L.; Luo, F.; Thanh, T. N.; Varela, A. S.; Rossmeisl, J.; Strasser, P. Efficient CO<sub>2</sub> to CO electrolysis on solid Ni-N-C catalysts at industrial current densities. *Energy & Environmental Science* **2019**, *12* (2), 640-647. DOI: 10.1039/c8ee02662a.
- (113) Leonard, N.; Ju, W.; Sinev, I.; Steinberg, J.; Luo, F.; Varela, A. S.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. The chemical identity, state and structure of catalytically active centers during the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on porous Fe-nitrogen-carbon (Fe-N-C) materials. *Chemical Science* **2018**, *9* (22), 5064-5073. DOI: 10.1039/c8sc00491a.
- (114) Lee, C. W.; Cho, N. H.; Nam, K. T.; Hwang, Y. J.; Min, B. K. Cyclic two-step electrolysis for stable electrochemical conversion of carbon dioxide to formate. *Nature Communications* **2019**, *10*. DOI: 10.1038/s41467-019-11903-5.
- (115) Spori, C.; Kwan, J. T. H.; Bonakdarpour, A.; Wilkinson, D. P.; Strasser, P. The Stability Challenges of Oxygen Evolving Catalysts: Towards a Common Fundamental Understanding and Mitigation of Catalyst Degradation. *Angewandte Chemie-International Edition* **2017**, *56* (22), 5994-6021. DOI: 10.1002/anie.201608601.



- (116) Zeng, F.; Mebrahtu, C.; Liao, L. F.; Palkovits, R.; Beine, A. K. Stability and deactivation of OER electrocatalysts: A review. *Journal of Energy Chemistry* **2022**, *69*, 301-329. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.01.025.
- (117) Hersbach, T. J. P.; Koper, M. T. M. Cathodic corrosion: 21st century insights into a 19th century phenomenon. *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, *26*. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.100653.
- (118) Raaijman, S. J.; Arulmozhi, N.; Koper, M. T. M. Anisotropic Cathodic Corrosion of Gold Electrodes in the Absence and Presence of Carbon Monoxide. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (52), 28539-28554. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08574.
- (119) Jung, H.; Lee, S. Y.; Lee, C. W.; Cho, M. K.; Won, D. H.; Kim, C.; Oh, H. S.; Min, B. K.; Hwang, Y. J. Electrochemical Fragmentation of Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles Enhancing Selective C-C Coupling from CO<sub>2</sub> Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (11), 4624-4633. DOI: 10.1021/jacs.8b11237.
- (120) Pang, Y. J.; Li, J.; Wang, Z. Y.; Tang, C. S.; Hsieh, P. L.; Zhuang, T. T.; Liang, Z. Q.; Zou, C. Q.; Wang, X.; De Luna, P.; et al. Efficient electrocatalytic conversion of carbon monoxide to propanol using fragmented copper. *Nature Catalysis* **2019**, *2* (3), 251-258. DOI: 10.1038/s41929-019-0225-7.
- (121) Wang, X. L.; Klingan, K.; Klingenhof, M.; Moller, T.; de Araujo, J. F.; Martens, I.; Bagger, A.; Jiang, S.; Rossmeisl, J.; Dau, H.; et al. Morphology and mechanism of highly selective Cu(II) oxide nanosheet catalysts for carbon dioxide electroreduction. *Nature Communications* **2021**, *12* (1). DOI: 10.1038/s41467-021-20961-7.
- (122) Osowiecki, W. T.; Nussbaum, J. J.; Kamat, G. A.; Katsoukis, G.; Ledendecker, M.; Frei, H.; Bell, A. T.; Alivisatos, A. P. Factors and Dynamics of Cu Nanocrystal Reconstruction under CO<sub>2</sub> Reduction. *Acs Applied Energy Materials* **2019**, *2* (11), 7744-7749. DOI: 10.1021/acsaem.9b01714.
- (123) Rogers, C.; Perkins, W. S.; Veber, G.; Williams, T. E.; Cloke, R. R.; Fischer, F. R. Synergistic Enhancement of Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with Gold Nanoparticles Embedded in Functional Graphene Nanoribbon Composite Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (11), 4052-4061. DOI: 10.1021/jacs.6b12217.
- (124) Wang, H. X.; Tzeng, Y. K.; Ji, Y. F.; Li, Y. B.; Li, J.; Zheng, X. L.; Yang, A. K.; Liu, Y. Y.; Gong, Y. J.; Cai, L. L.; et al. Synergistic enhancement of electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to C-2 oxygenates at nitrogen-doped nanodiamonds/Cu interface. *Nature Nanotechnology* **2020**, *15* (2), 131-+. DOI: 10.1038/s41565-019-0603-y.

(125) Wu, L. F.; Kolmeijer, K. E.; Zhang, Y.; An, H. Y.; Arnouts, S.; Bals, S.; Altantzis, T.; Hofmann, J. P.; Figueiredo, M. C.; Hensen, E. J. M.; et al. Stabilization effects in binary colloidal Cu and Ag nanoparticle electrodes under electrochemical CO<sub>2</sub> reduction conditions. *Nanoscale* **2021**, *13* (9), 4835-4844. DOI: 10.1039/d0nr09040a.

(126) Niu, Z. Q.; Li, Y. D. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (1), 72-83. DOI: 10.1021/cm4022479.

(127) Fang, Y. X.; Flake, J. C. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Functionalized Au Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (9), 3399-3405. DOI: 10.1021/jacs.6b11023.

(128) Huang, J. F.; Hormann, N.; Oveisi, E.; Loiudice, A.; De Gregorio, G. L.; Andreussi, O.; Marzari, N.; Buonsanti, R. Potential-induced nanoclustering of metallic catalysts during electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Nature Communications* **2018**, *9*. DOI: 10.1038/s41467-018-05544-3.

(129) Loiudice, A.; Lobaccaro, P.; Kamali, E. A.; Thao, T.; Huang, B. H.; Ager, J. W.; Buonsanti, R. Tailoring Copper Nanocrystals towards C-2 Products in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie-International Edition* **2016**, *55* (19), 5789-5792. DOI: 10.1002/anie.201601582.

(130) Kim, D.; Kley, C. S.; Li, Y. F.; Yang, P. D. Copper nanoparticle ensembles for selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to C-2-C-3 products. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2017**, *114* (40), 10560-10565. DOI: 10.1073/pnas.1711493114.

(131) Pander, J. E.; Ren, D.; Huang, Y.; Loo, N. W. X.; Hong, S. H. L.; Yeo, B. S. Understanding the Heterogeneous Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on Oxide-Derived Catalysts. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (2), 219-237. DOI: 10.1002/celec.201701100.

(132) Eilert, A.; Cavalca, F.; Roberts, F. S.; Osterwalder, J.; Liu, C.; Favaro, M.; Crumlin, E. J.; Ogasawara, H.; Friebel, D.; Pettersson, L. G. M.; et al. Subsurface Oxygen in Oxide-Derived Copper Electrocatalysts for Carbon Dioxide Reduction. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (1), 285-290. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b02273.

(133) De Luna, P.; Quintero-Bermudez, R.; Dinh, C. T.; Ross, M. B.; Bushuyev, O. S.; Todorovic, P.; Regier, T.; Kelley, S. O.; Yang, P. D.; Sargent, E. H. Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon

dioxide reduction. *Nature Catalysis* **2018**, 1 (2), 103-110. DOI: 10.1038/s41929-017-0018-9.

(134) Mistry, H.; Varela, A. S.; Bonifacio, C. S.; Zegkinoglou, I.; Sinev, I.; Choi, Y. W.; Kisslinger, K.; Stach, E. A.; Yang, J. C.; Strasser, P.; et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nature Communications* **2016**, 7. DOI: 10.1038/ncomms12123.

(135) Firet, N. J.; Blommaert, M. A.; Burdyny, T.; Venugopal, A.; Bohra, D.; Longo, A.; Smith, W. A. Operando EXAFS study reveals presence of oxygen in oxide-derived silver catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (6), 2597-2607. DOI: 10.1039/c8ta10412c.

(136) Lin, S. C.; Chang, C. C.; Chiu, S. Y.; Pai, H. T.; Liao, T. Y.; Hsu, C. S.; Chiang, W. H.; Tsai, M. K.; Chen, H. M. Operando time-resolved X-ray absorption spectroscopy reveals the chemical nature enabling highly selective CO<sub>2</sub> reduction. *Nature Communications* **2020**, 11 (1). DOI: 10.1038/s41467-020-17231-3.

(137) Zhou, Y. S.; Che, F. L.; Liu, M.; Zou, C. Q.; Liang, Z. Q.; De Luna, P.; Yuan, H. F.; Li, J.; Wang, Z. Q.; Xie, H. P.; et al. Dopant-induced electron localization drives CO<sub>2</sub> reduction to C-2 hydrocarbons. *Nature Chemistry* **2018**, 10 (9), 974-980. DOI: 10.1038/s41557-018-0092-x.

(138) Scott, S. B.; Hogg, T. V.; Landers, A. T.; Maagaard, T.; Bertheussen, E.; Lin, J. C.; Davis, R. C.; Beeman, J. W.; Higgins, D.; Drisdell, W. S.; et al. Absence of Oxidized Phases in Cu under CO Reduction Conditions. *Acs Energy Letters* **2019**, 4 (3), 803-804. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b00172.

(139) Lum, Y. W.; Ager, J. W. Stability of Residual Oxides in Oxide-Derived Copper Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Investigated with O-18 Labeling. *Angewandte Chemie-International Edition* **2018**, 57 (2), 551-554. DOI: 10.1002/anie.201710590.

(140) Ma, M.; Trzesniewski, B. J.; Xie, J.; Smith, W. A. Selective and Efficient Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide on Oxide-Derived Nanostructured Silver Electrocatalysts. *Angewandte Chemie-International Edition* **2016**, 55 (33), 9748-9752. DOI: 10.1002/anie.201604654.

(141) Verdaguer-Casadevall, A.; Li, C. W.; Johansson, T. P.; Scott, S. B.; McKeown, J. T.; Kumar, M.; Stephens, I. E. L.; Kanan, M. W.; Chorkendorff, I. Probing the Active Surface Sites for CO Reduction on Oxide-Derived Copper Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (31), 9808-9811. DOI: 10.1021/jacs.5b06227.

- (142) Dutta, A.; Kuzume, A.; Rahaman, M.; Veszteg, S.; Broekmann, P. Monitoring the Chemical State of Catalysts for CO<sub>2</sub> Electroreduction: An In Operando Study. *Acs Catalysis* **2015**, *5* (12), 7498-7502. DOI: 10.1021/acscatal.5b02322.
- (143) Lee, S.; Ocon, J. D.; Son, Y. I.; Lee, J. Alkaline CO<sub>2</sub> Electrolysis toward Selective and Continuous HCOO<sup>-</sup> Production over SnO<sub>2</sub> Nanocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (9), 4884-4890. DOI: 10.1021/jp512436w.
- (144) Yin, C.; Li, Q.; Zheng, J.; Ni, Y.; Wu, H.; Kjøniksen, A.-L.; Liu, C.; Lei, Y.; Zhang, Y. **2022**, - 1 (- 4).
- (145) He, J. F.; Johnson, N. J. J.; Huang, A. X.; Berlinguette, C. P. Electrocatalytic Alloys for CO<sub>2</sub> Reduction. *ChemSuschem* **2018**, *11* (1), 48-57. DOI: 10.1002/cssc.201701825.
- (146) Weitzner, S. E.; Akhade, S. A.; Kashi, A. R.; Qi, Z.; Buckley, A. K.; Huo, Z. Y.; Ma, S. C.; Biener, M.; Wood, B. C.; Kuhl, K. P.; et al. Evaluating the stability and activity of dilute Cu-based alloys for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Chemical Physics* **2021**, *155* (11). DOI: 10.1063/5.0067700.
- (147) Varela, A. S.; Schlaup, C.; Jovanov, Z. P.; Malacrida, P.; Horch, S.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I. CO<sub>2</sub> Electroreduction on Well-Defined Bimetallic Surfaces: Cu Over layers on Pt(111) and Pt(211). *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (40), 20500-20508. DOI: 10.1021/jp406913f.
- (148) Jeon, H. S.; Timoshenko, J.; Scholten, F.; Sinev, I.; Herzog, A.; Haase, F. T.; Roldan Cuenya, B. Operando Insight into the Correlation between the Structure and Composition of CuZn Nanoparticles and Their Selectivity for the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (50), 19879-19887. DOI: 10.1021/jacs.9b10709.
- (149) Chang, C. J.; Lin, S. C.; Chen, H. C.; Wang, J. L.; Zheng, K. J.; Zhu, Y. P.; Chen, H. M. Dynamic Reoxidation/Reduction-Driven Atomic Interdiffusion for Highly Selective CO<sub>2</sub> Reduction toward Methane. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (28), 12119-12132. DOI: 10.1021/jacs.0c01859.
- (150) Bergmann, A.; Roldan Cuenya, B. Operando Insights into Nanoparticle Transformations during Catalysis. *Acs Catalysis* **2019**, *9* (11), 10020-10043. DOI: 10.1021/acscatal.9b01831.
- (151) Vass, A.; Kormanyos, A.; Koszo, Z.; Endrodi, B.; Janaky, C. Anode Catalysts in CO<sub>2</sub> Electrolysis: Challenges and Untapped Opportunities. *Acs Catalysis* **2022**, *12* (2), 1037-1051. DOI: 10.1021/acscatal.1c04978.

- (152) *Daily Metal Prices*. <https://www.dailymetalprice.com/> (accessed 2023-03-15).
- (153) Ma, M.; Clark, E. L.; Therkildsen, K. T.; Dalsgaard, S.; Chorkendorff, I.; Seger, B. Insights into the carbon balance for CO<sub>2</sub> electroreduction on Cu using gas diffusion electrode reactor designs. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13* (3), 977-985. DOI: 10.1039/d0ee00047g.
- (154) Vass, A.; Endrodi, B.; Samu, G. F.; Balog, A.; Kormanyos, A.; Cherevko, S.; Janaky, C. Local Chemical Environment Governs Anode Processes in CO<sub>2</sub> Electrolyzers. *Acs Energy Letters* **2021**, *6* (11), 3801-3808. DOI: 10.1021/acseenergylett.1c01937.
- (155) Dong, Y.; Komarneni, S. Strategies to Develop Earth-Abundant Heterogeneous Oxygen Evolution Reaction Catalysts for pH-Neutral or pH-Near-Neutral Electrolytes. *Small Methods* **2021**, *5* (1). DOI: 10.1002/smtd.202000719.
- (156) Meng, Y. T.; Zhang, X.; Hung, W. H.; He, J. K.; Tsai, Y. S.; Kuang, Y.; Kenney, M. J.; Shyue, J. J.; Liu, Y. J.; Stone, K. H.; et al. Highly active oxygen evolution integrated with efficient CO<sub>2</sub> to CO electroreduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2019**, *116* (48), 23915-23922. DOI: 10.1073/pnas.1915319116.
- (157) Kong, Y.; Hu, H. F.; Liu, M. L.; Hou, Y. H.; Kolivoska, V.; Veszteg, S.; Broekmann, P. Visualisation and quantification of flooding phenomena in gas diffusion electrodes used for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: A combined EDX/ICP-MS approach. *Journal of Catalysis* **2022**, *408*, 1-8. DOI: 10.1016/j.jcat.2022.02.014.
- (158) Lee, W. H.; Ko, Y. J.; Choi, Y.; Lee, S. Y.; Choi, C. H.; Hwang, Y. J.; Min, B. K.; Strasser, P.; Oh, H. S. Highly selective and scalable CO<sub>2</sub> to CO - Electrolysis using coral-nanostructured Ag catalysts in zero-gap configuration. *Nano Energy* **2020**, *76*. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105030.
- (159) Xing, Z.; Hu, L.; Ripatti, D. S.; Hu, X.; Feng, X. F. Enhancing carbon dioxide gas-diffusion electrolysis by creating a hydrophobic catalyst microenvironment. *Nature Communications* **2021**, *12* (1). DOI: 10.1038/s41467-020-20397-5.
- (160) Wu, Y. M.; Charlesworth, L.; Maglaya, I.; Idros, M. N.; Li, M. R.; Burdyny, T.; Wang, G.; Rufford, T. E. Mitigating Electrolyte Flooding for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction via Infiltration of Hydrophobic Particles in a Gas Diffusion Layer. *Acs Energy Letters* **2022**, *7* (8), 2884-2892. DOI: 10.1021/acseenergylett.2c01555.
- (161) 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 CO<sub>2</sub> electrolyzer. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 378. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122224.

(162) Leonard, M. E.; Clarke, L. E.; Forner-Cuenca, A.; Brown, S. M.; Brushett, F. R. Investigating Electrode Flooding in a Flowing Electrolyte, Gas-Fed Carbon Dioxide Electrolyzer. *Chemsuschem* **2020**, 13 (2), 400-411. DOI: 10.1002/cssc.201902547.

(163) Yang, K. L.; Kas, R.; Smith, W. A.; Burdyny, T. Role of the Carbon-Based Gas Diffusion Layer on Flooding in a Gas Diffusion Electrode Cell for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Acs Energy Letters* **2021**, 6 (1), 33-40. DOI: 10.1021/acseenergylett.0c02184.

(164) 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 CO<sub>2</sub> Electrolysis. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2021**, 13 (13), 15132-15142. DOI: 10.1021/acsam.0c21997.

(165) Disch, J.; Bohn, L.; Koch, S.; Schulz, M.; Han, Y. Y.; Tengattini, A.; Helfen, L.; Breitwieser, M.; Vierrath, S. High-resolution neutron imaging of salt precipitation and water transport in zero-gap CO<sub>2</sub> electrolysis. *Nature Communications* **2022**, 13 (1). DOI: 10.1038/s41467-022-33694-y.

(166) Mardle, P.; Cassegrain, S.; Habibzadeh, F.; Shi, Z. Q.; Holdcroft, S. Carbonate Ion Crossover in Zero-Gap, KOH Anolyte CO<sub>2</sub> Electrolysis. *Journal of Physical Chemistry C* **2021**, 125 (46), 25446-25454. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c08430.

(167) Endrodi, B.; Samu, A.; Kecsenovity, E.; Halmagyi, T.; Sebok, D.; Janaky, C. Operando cathode activation with alkali metal cations for high current density operation of water-fed zero-gap carbon dioxide electrolyzers. *Nature Energy* **2021**, 6 (4), 439-448. DOI: 10.1038/s41560-021-00813-w.

(168) Xu, Y.; Edwards, J. P.; Liu, S. J.; Miao, R. K.; Huang, J. E.; Gabardo, C. M.; O'Brien, C. P.; Li, J.; Sargent, E. H.; Sinton, D. Self-Cleaning CO<sub>2</sub> Reduction Systems: Unsteady Electrochemical Forcing Enables Stability. *Acs Energy Letters* **2021**, 6 (2), 809-815. DOI: 10.1021/acseenergylett.0c02401.