

# ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДО МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ Sn И Bi В ВОДНЫХ СРЕДАХ (ОБЗОР)<sup>1</sup>

© 2022 г. В. Л. Корниенко<sup>а</sup>, \*, Г. А. Колягин<sup>а</sup>, \*\*, О. П. Таран<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр  
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

\*e-mail: kvl@icct.ru

\*\*e-mail: kolyagin@icct.ru

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

Диоксид углерода, как парниковый газ, является одним из самых значимых факторов изменения климата на планете. Электрокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2\text{-RR}$ ) в продукты с добавленной стоимостью является ключом к достижению практического преобразования и хранения возобновляемой энергии, а также к организации экологически чистых химических производств на основе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Электрокатализаторы на основе Sn и Bi считаются наиболее перспективными для электролитического восстановления  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты, имеющей широкую область применения, в том числе как носителя чистого водорода. В связи с низкой растворимостью диоксида углерода в водных растворах наиболее перспективными электродами для его восстановления с высокой скоростью и селективностью являются газодиффузионные, позволяющие снять ограничения по массопереносу субстрата —  $\text{CO}_2$  на высокоразвитую поверхность трехфазного контакта. В обзоре нами систематизированы наиболее значимые практические результаты, полученные за период 2019–2021 гг. различными исследовательскими группами при электрокаталитическом восстановлении диоксида углерода в муравьиную кислоту в газодиффузионных электродах на основе Sn и Bi и их соединений в водных растворах электролитов.

**Ключевые слова:** диоксид углерода, муравьиная кислота, электрокаталитическое восстановление, газодиффузионный электрод

**DOI:** 10.31857/S0424857022080072

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Электрокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  в газодиффузионных электродах на основе олова и его соединений
3. Электрокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  в газодиффузионных электродах на основе висмута и его соединений
4. Заключение

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Диоксид углерода, как парниковый газ, является одним из самых значимых факторов изменения климата на планете [1]. Концентрация  $\text{CO}_2$  в

атмосфере увеличилась с 278 ppm, до промышленной революции, до примерно 400 ppm в настоящее время [2]. Массовое потребление ископаемых ресурсов в мировом производстве энергии и химической промышленности вносит основной вклад в накопление  $\text{CO}_2$ . Даже при производстве биотоплива, такого как этанол, образуется большое количество  $\text{CO}_2$  (около 1 тонны  $\text{CO}_2$  на тонну этанола) [3]. Почти половина энергии теряется в виде  $\text{CO}_2$  во время преобразования ископаемого топлива в энергетические продукты или другое сырье. Как следствие, сокращение выбросов  $\text{CO}_2$  и преобразование его в полезные продукты является серьезной проблемой, в решении которой многие страны увеличивают финансовые вложения из-за экологических и экономических выгод. Для решения этой проблемы предложено множество стратегий, таких как улавливание и связывание  $\text{CO}_2$  (CCS) и использование  $\text{CO}_2$  (CCU) для

<sup>1</sup> Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

**Таблица 1.** Электрохимические реакции восстановления CO<sub>2</sub> и условия образования конечных продуктов

Реакция	Число электронного переноса, <i>n</i>	Стандартный потенциал <i>E</i> <sub>0</sub> , В*
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e → CO + 2OH <sup>-</sup>	2	-0.52
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e → HCOO <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	2	-0.43
2CO <sub>2</sub> + 9H <sub>2</sub> O + 12e → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 12OH <sup>-</sup>	12	-0.33
2CO <sub>2</sub> + 8H <sub>2</sub> O + 12e → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 12OH <sup>-</sup>	12	-0.34
3CO <sub>2</sub> + 13H <sub>2</sub> O + 18e → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH + 18 OH <sup>-</sup>	18	-0.32

\* *E*<sub>0</sub> – потенциал относительно стандартного водородного электрода (SHE) при pH 7.0.

производства химических продуктов с добавленной стоимостью [3]. Однако, поскольку CCS включает хранение захваченного CO<sub>2</sub> в геологических недрах или океанах, то существует вероятность его утечки обратно в атмосферу. Следовательно, наиболее целесообразным и надежным подходом к решению этой проблемы является использование диоксида углерода для получения полезных продуктов. Постановка такой проблемы позволяет комплексно решать актуальную задачу утилизации постоянно накапливающегося в атмосфере диоксида углерода, восстановления нарушенного планетарного углеродного цикла и производства нужных химических продуктов [3]. Известно, что 80–85% мирового потребления энергии обеспечивается ископаемым топливом на основе углерода [4]. Ископаемое топливо, включающее уголь, нефть и природный газ является не только основным источником энергии, но также источником атомов углерода для производства широкого круга различных химических веществ. Однако его запасы ограничены и весьма неравномерно локализованы в некоторых регионах мира. Эти ограничения могут быть преодолены путем создания нетрадиционных технологий производства топлива и востребованных химических продуктов на основе нового сырья, такого как CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Следовательно, преобразование CO<sub>2</sub> в полезное топливо может не только снизить его выбросы, но и существенно снизить потребность в ископаемом топливе. Возможно уменьшить антропогенный выброс CO<sub>2</sub> путем преобразования его в полезные продукты прямо в источнике выбросов, до попадания его в атмосферу.

Электрохимическое восстановление CO<sub>2</sub> является одним из наиболее перспективных способов преобразования этого парникового газа в химические вещества, а именно в оксид углерода, муравьиную кислоту, этилен, этанол, пропанол и т.п., используя водные растворы электролита, по реакциям, представленным в табл. 1 [5].

Из представленных уравнений электрохимических реакций следует, что на получение CO и HCOOH нужно затратить по два электрона, т.е. эти процессы энергетически выгодны по сравнению с другими продуктами с потреблением большего количества электронов. В [5] рассмотрены варианты возможных механизмов восстановления CO<sub>2</sub> до формиатов.

Большим преимуществом электрохимического подхода является то, что он может использовать избыточную электрическую энергию, генерируемую прерывистыми источниками, такими как солнце и ветер [6]. Таким образом, сочетание возобновляемых ресурсов (солнечная и ветровая энергия) с электрохимическим преобразованием CO<sub>2</sub> и воды в продукты с добавленной стоимостью является инновационным шагом на пути к устойчивому производству топлива и химикатов. Следует отметить, что этот подход удовлетворяет практически всем принципам “Зеленой химии” [7].

Известно, что диоксид углерода обладает относительно высокой термодинамической стабильностью. Энергия связи C=O составляет 750 кДж/моль, это значительно выше энергии связи C–C (336 кДж/моль), C–O (327 кДж/моль) и C–H (411 кДж/моль) [8]. Поэтому для электровосстановления CO<sub>2</sub> необходимо использовать электрокатализаторы, особенно для повышения селективности процесса. Следовательно высокоэффективное электрохимическое превращение CO<sub>2</sub> в формиат возможно только с высокоселективными катализаторами, которые могут снизить перенапряжение и подавить конкурирующий процесс выделения водорода, т.е. электрокатализатор должен производить единственный целевой продукт с фарадеевской эффективностью (выход по току ВТ, фарадеевская эффективность FE), близкой к 100% при низком перенапряжении и высокой плотности тока [8]. В связи с этим подбор наиболее селективного материала электрокатализатора и условий проведения процесса до экономически ценного целевого продукта явля-

ется сложной междисциплинарной задачей с участием материаловедения, химии и физики.

За десятилетия исследований материалов для электровосстановления  $\text{CO}_2$  был сделан выбор с пользу углеродсодержащих, обладающих различными формами существования и дешевизной. Известно, что углеродные материалы обладают низкой электрокаталитической активностью в реакции электровосстановления  $\text{CO}_2$  и их используют в качестве подложек – матриц для нанесения различных электрокатализаторов [8]. Легирование углерода гетероатомами (N, P, B, F) и переходными металлами типа M – N – C (M: Ni, Fe, Co, Sn, Cu и т.п.) позволяет значительно увеличить их активность [8]. Исходя из возможных продуктов электровосстановления  $\text{CO}_2$  металлы разделяют на три группы: 1-я группа состоит из Au, Ag, Zn, Pd, в качестве основного продукта дают CO; 2-я группа: Sn, Pb, Hg, In, Bi и т.п., дают формиат; 3-я группа: Cu – восстанавливает  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и т.п., с потреблением более двух электронов с получением более широкого круга продуктов [8].

В связи с низкой растворимостью диоксида углерода в водных растворах (33 мМ при 298 К и 1 атм [8]) для снятия ограничений по массопереносу реагента используют газодиффузионные электроды (ГДЭ), позволяющие создать высоко-развитую поверхность трехфазного контакта: реагент ( $\text{CO}_2$ ) – электрокатализатор – электролит и обеспечить высокую концентрацию субстратов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) на поверхности электрокатализатора. ГДЭ нашли широкое применение в технологии топливных элементов и электросинтезе, например,  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  [9–12].

В настоящее время электрокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  ориентировано на получение продуктов, имеющих сравнительно высокую добавленную стоимость: муравьиную кислоту и оксид углерода.

В последние годы интенсивно изучается возможность крупномасштабного электрокаталитического производства муравьиной кислоты из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [6]. Муравьиная кислота является широко востребованным продуктом, она перспективна в качестве водородного энергоносителя из-за многих положительных свойств, таких как низкая токсичность и воспламеняемость, а также высокая объемная емкость хранения водорода, составляющая 53 г/л в условиях окружающей среды [13]. В связи с этим несомненную практическую ценность представляет технологическая схема  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ . Следует отметить, что на основе этой схемы можно создать замкнутый цикл, так как последняя стадия получения водорода сопровождается выделением эквивалентного количества  $\text{CO}_2$ , который может быть

выделен и повторно использован для электрокаталитического восстановления до муравьиной кислоты. Для этого процесса доступны сравнительно недорогие электрокатализаторы с высокой селективностью (Sn, Pb, Hg, In, Bi). В большинстве работ используют катализаторы на основе Sn и Bi на углеродном носителе в различных конструкциях ГДЭ [14–16]. Необходимо отметить, что муравьиная кислота перспективна и как реагент для низкотемпературных топливных элементов в различных вариантах ее использования [17].

Известно, что муравьиная кислота является также одним из химикатов с наибольшей добавленной стоимостью, которые могут быть произведены при восстановлении  $\text{CO}_2$ . Цена на муравьиную кислоту составляет около 1300 долларов США за тонну, что примерно равно цене CO, но намного выше, чем цена на метанол и этилен [18]. Поэтому возможность крупнотоннажного электрокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты считается экономически целесообразной при практической реализации [19]. Среди различных электрокатализаторов на основе неблагородных металлов Sn и Bi являются наиболее перспективными для реализации крупномасштабного электрохимического преобразования  $\text{CO}_2$  в HCOOH. Олово, висмут и их соединения обладают высокой селективностью при восстановлении  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты, что способствует уменьшению затрат на очистку получаемого продукта. Эти металлы не являются редкими, нетоксичны, имеют низкую стоимость. Таким образом, синтез химических веществ с добавленной стоимостью путем электрокаталитического восстановления диоксида углерода в водных средах является привлекательным с точки зрения как устойчивого развития, создания новых технологий, так и защиты окружающей среды.

О большом научном и технологическом интересе к процессам электрокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  в продукты с добавленной стоимостью свидетельствуют ряд обзоров зарубежных исследовательских групп, опубликованных с начала 2021 г. [20–39].

Следует отметить, что в СССР исследования по электросинтезу органических веществ на основе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  были начаты в начале 80-х гг. [40, 41].

В данном обзоре нами обобщены наиболее практически значимые результаты электрокаталитического восстановления диоксида углерода до муравьиной кислоты в газодиффузионных электродах на основе Sn и Bi в водных средах, полученные различными исследовательскими группами за период с 2019 по 2021 г.

Краткое описание рассмотренных процессов приведено в табл. 2.

**Таблица 2.** Примеры использования ГДЭ для электровосстановления диоксида углерода до муравьиной кислоты в водных растворах

Электрод	Условия электролиза	Выход по току, %	Парциальная плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	Литература
ГДЭ с катализаторами на основе олова				
ГДЭ на основе наноллистов NRS–SnO на углеродной бумаге + Nafion	1 М КОН, –0.7 В (ОВЭ)	94	330	[42]
Sn (16 нм) + сажа + Nafion на ГДС (сажа + ПТФЭ на Cu-сетке)	0.5 М КНСО <sub>3</sub> , –1.16 В (ОВЭ)	87	63	[44]
Sn электронно-лучевое и электроосаждение на углеродную ткань с ПТФЭ	0.1–2.0 М К <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , –0.76 В (ОВЭ)	62.5	18.7	[45]
2D-наноллисты SnO <sub>x</sub> (4 нм) + сажа + Nafion наносили на промышленный ГДС	0.5 М КНСО <sub>3</sub> , –1.16 В (ОВЭ)	90	116	[46]
SnO <sub>2</sub> + ацетиленовая сажа + ПТФЭ + ГДС + Ni-сетка	2 М КНСО <sub>3</sub> , рН 10, 50°C, плотность тока 1 А/см <sup>2</sup>	80	800	[47]
SnO <sub>2</sub> (≤100 нм) + сажа + Nafion + иономер PFAEM на ГДС с МПС	0.4 М К <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , напряжение на ячейке 5.9 В	90	450	[48]
Sn (150 нм) с иономером Nafion на МПС с тефлоном + ГДС Sigracet (угольная бумага + ПТФЭ)	0.5 М Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + + 0.5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , рН 11.4,	79 73	170 280	[49]
То же, но SnO <sub>2</sub> (≤ 100 нм)	–1.03 В (ОВЭ), –0.9 В (ОВЭ)			
Cu <sub>3</sub> Sn/Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> на углеродной бумаге с МПС, проточная ячейка	1 М КОН, –0.98 В (ОВЭ)	87	148	[50]
(SnO <sub>x</sub> + ацетиленовая сажа) + порошок ПТФЭ + Ni-сетка	2 М КНСО <sub>3</sub> , рН 10, 50°C, –1.52 В (ОВЭ)	75	750	[51]
ГДЭ с катализаторами на основе висмута				
Ультратонкие наноллисты Bi + Nafion на ГДС из углеродной бумаги	1 М КНСО <sub>3</sub> , –1.0 В (ОВЭ)	97	105	[53]
Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + технический углерод + Nafion на углеродной бумаге Toray, проточная ячейка	1 М КОН, –1.55 В (ОВЭ)	93	930	[54]
Bi/Bi–O (наноллисты) + Vulcan XC72 + Nafion на ГДС Sigracet	1 М КНСО <sub>3</sub> , –1.51 В (ОВЭ)	87 89	370 360	[55]
Bi/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + углеродная сажа Ketjen black + Nafion на ГДС	1 М КОН, –0.67 В (ОВЭ)	95	136	[56]
	1 М КНСО <sub>3</sub> , –0.86 В (ОВЭ)	97	288	
Электроосаждение Bi на ГДС (технический углерод + ПТФЭ (70%) + Cu сетка)	1 М КОН, –0.61 В (ОВЭ)	92	37	[57]
BiOON + Nafion+ ПТФЭ (нанопорошок 30 мас.%) на углеродную подложку AvCarb GDS2230	0.5 М КНСО <sub>3</sub> , –1.7 В (Ag/AgCl)	83	677	[58]
Bi + Vulcan XC72R + Nafion + МПС (ПТФЭ + Vulcan XC72R) + ГДС из углеродной бумаги с тефлоном	1 М КОН, –0.7 В (ОВЭ)	83		[59]
	0.5 М KCl + 0.45 М КНСО <sub>3</sub> , (от 1.3 до 2.5) В (Ag/AgCl)	92 80 80 70	83 120 160 210	
Гидрофильный, наноллисты Bi/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в медных пористых трубках	0.5 М КНСО <sub>3</sub> , –1.0 В (ОВЭ)	85	141	[60]

\* МПС – микропористый слой.

## 2. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ $\text{CO}_2$ В ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Одним из способов увеличения площади рабочей поверхности катализаторов является их исполнение в виде наноллистов. В [42] разработан наноматериал SnO, для получения которого наноллисты выращивают непосредственно на внешней стороне наностержня (NRS–SnO) для создания значительного количества экспонированных Sn(II) с уменьшенной размерностью в 2D-наноллистах. NRS–SnO получали простым методом осаждения [43]. Структуру приготовленных образцов изучали методом порошковой рентгеновской дифракции. Специальные исследования подтвердили, что свежеприготовленный NRS–SnO имеет желаемую иерархическую структуру, отдельные листы с наностержнями имеют ширину примерно 500 нм, и эти наноллисты часто изогнуты или смяты. Для приготовления каталитических чернил NRS–SnO и углеродный порошок (Vulcan XC72R, Cabot Corp) диспергировали в смеси раствора Nafion (D 520 Du Pont), этанола и чистой воды ультразвуковой обработкой в течение 60 мин до образования однородной массы. Электрод готовили путем равномерного нанесения чернил на углеродную бумагу размером  $0.7 \times 0.7 \text{ см}^2$ , обработанную суспензией политетрафторэтилена (ПТФЭ) (TGP–H-60), снабженной микропористым слоем. После сушки электрода при  $50^\circ\text{C}$  на воздухе эту покрытую катализатором углеродную бумагу использовали в качестве рабочего электрода. Восстановление  $\text{CO}_2$  (99.995%) проводили в лабораторной проточной ячейке с двумя отсеками, разделенными протонообменной мембраной (Nafion 117) в электролите 1 М КОН в течение 1 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$ . В проточной ячейке на основе ГДЭ был получен формиат с максимальным выходом по току 94% при  $-0.7 \text{ В}$ , с парциальной плотностью тока  $330 \text{ мА/см}^2$  и выходом по веществу (SPC) 39.3% в однопроходном режиме. При работе ячейки в течение 9000 с был получен раствор формиата с концентрацией 0.23 М. На основании полученных результатов в работе сделан вывод о том, что наностержень Sn (NRS–SnO), как электрокатализатор, продемонстрировал высокоэффективное восстановление  $\text{CO}_2$  до формиата как в ячейке Н-типа, так и в щелочной проточной ячейке. В ячейке Н-типа в результате ограничений массопереноса из-за малой растворимости  $\text{CO}_2$  в водном электролите максимальная плотность тока ограничена  $60 \text{ мА/см}^2$ .

Некоторые исследователи предлагают вместо электроосаждения олова на углеродную основу сначала пропитывать технический углерод раствором хлористого олова, далее сушить, смешивать

с раствором иономера нафiona и наносить на газодиффузионный слой (ГДС) [44]. Перед электролизом электрод подвергали катодной обработке в 0.5 М растворе  $\text{KHCO}_3$ . Толщина каталитического слоя составляла около 20 мкм. Средний диаметр частиц Sn-катализаторов составлял 16 нм, что меньше, чем диаметр частиц, полученных традиционным электроосаждением (например, 207.7) [45]). На данных электродах в 0.5 М  $\text{KHCO}_3$  получен формиат с выходом по току 87% и парциальной плотностью тока  $63 \text{ мА/см}^2$  при потенциале  $-1.16 \text{ В}$  относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Для сравнения в тех же условиях были проведены эксперименты с ГДЭ, в которых олово осаждалось электролитически при тех же потенциалах, при которых происходило восстановление ионов олова после пропитки технического углерода. Электроды с электролитически осажденным оловом показали результаты в несколько раз хуже по сравнению с ГДЭ с пропиткой. При нанесении металла на носитель большую роль играет тип структуры получаемого катализатора. Так в [45] авторы предлагают использовать в качестве электрокатализатора нанесенный электрохимическим способом на газопроницаемый электрод оловянный катализатор с особым видом торца полученных дендритов. Для этого углеродную ткань покрывают слоем олова толщиной 100 нм, напыленным электронно-лучевым испарителем. Далее на этот слой электрохимически осаждают олово, а с тыльной стороны пропитывают суспензией политетрафторэтилена ( $0.3 \text{ мг/см}^2$ ) для предотвращения затопления электролитом. Подготовленный катод имел однородную поверхность, покрытую катализатором. Электролиз проводили в трехкамерной ячейке с протонообменной мембраной в растворах  $\text{KHCO}_3$  разной концентрации. Была получена производительность ячейки по формиату в  $1 \text{ ммоль/м}^2$  с при  $-0.76 \text{ В}$  относительно обратимого водородного электрода и выходом по току 62.5%. В течение 72 ч не наблюдали уменьшения плотности тока и ВТ. Влияние формы катализатора было исследовано путем сравнения с коммерческими наночастицами Sn диаметром меньше 150 нм в тех же условиях. Установлено, что ГДЭ с коммерческими катализаторами показали более низкую плотность тока.

В [46] исследовали влияние размерности катализатора на электрохимическое преобразование  $\text{CO}_2$  в формиат путем сравнения характеристик 3D-сферических наночастиц с размером частиц около 100 нм из оксида олова и 2D-наноллистов из оксида олова толщиной 4 нм, нанесенных на ГДЭ. Суспензия  $\text{SnO}_x$  с сажей и Nafion была нанесена на ГДС (CeTech GDL240, Fuelcellstore). Эксперименты проводили в проточной ячейке непрерывного действия в однопроходном режиме.

Было показано, что при плотности тока более  $100 \text{ mA/cm}^2$ , в результате увеличения границы раздела между 2D-катализатором и проводящей подложкой, наноллисты  $2\text{D SnO}_x$ , по сравнению с наночастицами  $3\text{D SnO}_x$ , более пригодны к электрохимическому восстановлению, с образованием на поверхности многовалентных центров  $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ . Присутствие участков, содержащих многовалентное Sn на поверхности, приводят к более высокой селективности восстановления  $\text{CO}_2$  до формиата. Однако слой катализатора на основе наноллистов легко теряет свою гидрофобность, что влияет на потенциал ГДЭ. При использовании наноллистов была достигнута парциальная плотность тока синтеза формиата  $116 \text{ mA/cm}^2$  при катодном потенциале  $-1.03 \text{ В (ОВЭ)}$  в  $0.5 \text{ M}$  водном растворе  $\text{KHCO}_3$ , что эквивалентно скорости образования формиата  $36 \text{ мкмоль/(мин см}^2\text{)}$ . Эти результаты показывают важность границы раздела катализатор/подложка в определении состояний окисления и смачиваемости поверхности катализатора и, следовательно, конечных характеристик газодиффузионного электрода.

Большинство экспериментов по электровосстановлению  $\text{CO}_2$  проводят при комнатной температуре или более низкой из-за снижения растворимости  $\text{CO}_2$  в водных растворах при более высоких температурах. Но как показано в [47], в некоторых случаях повышение температуры способствует увеличению плотности тока электросинтеза муравьиной кислоты. В отличие от большинства работ, авторы использовали однослойный ГДЭ, в котором объединены функции газодиффузионного и каталитического слоев (КС). Диоксид олова наносили на ацетиленовую сажу методом гомогенного осаждения в воде. После сушки смешивали с порошком ПТФЭ (35 вес. %), прессовали электроды и спекали в атмосфере азота. На этих электродах проведено подробное исследование влияния рабочей температуры на электрохимическое восстановление  $\text{CO}_2$ . Электролиз проводили при атмосферном давлении и температуре от  $20$  до  $70^\circ\text{C}$  в  $2 \text{ M KHCO}_3$ , добиваясь максимальной плотности тока и энергоэффективности при сохранении среднего ВТ по формиату не менее 80%. Наибольшая производительность была достигнута при температуре  $50^\circ\text{C}$  при плотности тока  $1000 \text{ mA/cm}^2$ . В отличие от литературы, в которой обычно описывается оптимальная рабочая температура в диапазоне от  $0$  до  $35^\circ\text{C}$ , исследуемая система лучше всего работает при  $50^\circ\text{C}$ . Это различие объясняется тем, что используемые ГДЭ позволяют резко сократить путь диффузии  $\text{CO}_2$  от границы раздела газ/жидкость к катализатору  $\text{SnO}_x$  и компенсировать уменьшение растворимости  $\text{CO}_2$  за счет увеличения коэффициента диффузии, ионной проводимости и кинетики ре-

акции. При эксплуатации в течение 24 ч была определена оптимальная температура  $50^\circ\text{C}$ , при которой подавляется скорость выделения водорода и, как следствие, механическая деградация ГДЭ.

Значительной проблемой процесса электровосстановления  $\text{CO}_2$  является изменение катализатора в процессе электросинтеза. В [48] это показано на примере порошка диоксида олова. Эксперименты проводили в масштабируемой ячейке на ГДЭ с геометрической поверхностью  $25 \text{ см}^2$  и электрокатализатором  $\text{SnO}_2$  на углеродной подложке. Расстояние между биполярной мембраной и ГДЭ составляло  $1.27 \text{ мм}$ , которое после уточнения могло быть уменьшено до десятков микрометров. Католит –  $0.4 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ . В качестве анолита использовали  $1 \text{ M KOH}$ , что позволяет использовать недорогой анод из никеля. Катализатор был приготовлен путем смешивания коммерческого нанопорошка  $\text{SnO}_2$  ( $<100 \text{ нм}$ , Sigma Aldrich), сажи Vulcan XC72R, и иономера Nafion или иономера PFAEM 1. Катализатор наносили на ГДС с микропористым слоем (Sigracet 39BC, Fuel Cell Store) толщиной  $325 \pm 25 \text{ мкм}$ . Получили формиат с ВТ 90% при  $60^\circ\text{C}$  и плотности тока  $500 \text{ mA/cm}^2$ . После 11 ч работы наблюдали увеличение доли агломератов с диаметром от  $850$  до  $1500 \text{ нм}$  и одновременное уменьшение доли агломератов в диапазоне от  $400$  до  $750 \text{ нм}$ . Это приводит к увеличению диффузионных ограничений по подводу молекул диоксида углерода и приводит к увеличению скорости выделения водорода.

Ухудшение характеристик процесса электросинтеза муравьиной кислоты наблюдали как с использованием металлического олова, так и его оксидов [49]. Исследованы катализаторы в виде наночастиц олова и оксида олова ( $\text{SnO}_2$ ), нанесенные ( $0.35 \text{ мг/см}^2$ ) на газодиффузионные слои для электрохимического восстановления диоксида углерода до формиата. Рабочие характеристики и долговечность этих электродов оценивали в электролизной ячейке с постоянным потоком водного электролита через катодную и анодную камеры и подачей углекислого газа в ГДЭ с его тыльной стороны. Электроды из  $\text{SnO}_2$  показали пиковую плотность тока  $385 \pm 19 \text{ mA/cm}^2$ , в то время как электроды из Sn показали пиковую плотность тока  $214 \pm 6 \text{ mA/cm}^2$ , с ВТ по формиату 90.0 и 93% соответственно.  $\text{SnO}_2$  имеет более широкий диапазон потенциалов с ВТ  $> 70\%$ . Соответствующие пиковые скорости синтеза формиата составляли  $14.9 \pm 0.8 \text{ ммоль/м}^2 \text{ с}$  ( $\text{SnO}_2$ ) и  $7.4 \pm 0.6 \text{ ммоль/м}^2 \text{ с}$  (Sn) для одночасового электролиза. Проведенный после электролиза осмотр электродов и анализ катализаторов выявил химические и физические изменения обоих катодов во время электролиза, включая восстановление оксида при потенциалах более отрицательных, чем

–0.6 В (ОВЭ), агрегацию наночастиц и эрозию слоя катализатора.

Значительный интерес представляет использование для электросинтеза муравьиной кислоты гетероструктурированных интерметаллических электрокатализаторов, например  $\text{CuSn}$  ( $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) [50]. Авторами сообщается о простом методе приготовления данных катализаторов, нанесением на пористую пену из меди посредством электроосаждения и дальнейшего прокаливания. Расчеты по теории функционала плотности (DFT) и экспериментальные результаты показали, что высокая каталитическая активность в первую очередь обусловлена границей раздела между интерметаллидами  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , где адсорбция промежуточного соединения  $\text{НСОО}^*$  была сильнее, чем адсорбция  $\text{СООН}^*$ , а свободная энергия адсорбированного водорода была увеличена. Это приводило к подавлению выделения водорода и селективному получению формиата. При использовании ГДЭ в 1 М КОН была достигнута плотность тока  $148 \text{ мА/см}^2$  и ВТ 87% формиата. Результаты настоящего исследования демонстрируют возможность использования недорогих металлов для производства эффективных биметаллических электрокатализаторов для активации  $\text{CO}_2$ .

Много внимания уделяется возможности использования электросинтезированной муравьиной кислоты для производства электроэнергии. В [13] исследовано преобразование муравьиной кислоты в энергию в топливном элементе с “прямой” муравьиной кислотой и в реакциях дегидрирования для подачи водорода в топливный элемент с полимерно-электролитной мембраной. Изучено влияние растворителя и состава электролита для различных вариантов архитектуры рабочих электродов – катодов, влияния рН, давления  $\text{CO}_2$  и химической природы электродных материалов – электрокатализаторов. На основании полученных результатов сделан вывод: чтобы получить лучшие характеристики и максимальную эффективность процесса электролиза, необходимо обеспечить высокую селективность с фарадеевской эффективностью, близкой к 100%, при низком перенапряжении с высокой габаритной плотностью тока и долговременной стабильностью. Признано, что оптимизация активности и стабильности без ущерба для селективности электрокатализаторов является одной из самых больших проблем, которые необходимо решить для практической реализации этого процесса. Следует отметить, что электрокатализаторы должны быть экономичными для крупномасштабного промышленного применения.

При изготовлении ГДЭ для электровосстановления  $\text{CO}_2$  используют различные методы и материалы. Обычно используют печные сажи типа

Vulcan и нанесение катализатора в виде суспензии в органическом растворителе на углеродный носитель. Очень редко применяется метод прессования электрода из сухих компонентов с применением ацетиленовой сажи. Данный метод был использован при изготовлении ГДЭ для процесса синтеза формиата и его использования в топливных элементах [51]. Электрод состоял из смеси ацетиленовой сажи (Alfa-Aesar, 99.9%), графита (Timrex, T150) и ПТФЭ (TF 9207Z, DuPont) в соотношении 4 : 1.5 : 3 и активного металла Sn (Sigma-Aldrich, в виде нанопорошка, <150 нм). Компоненты смешивали в ножевой мельнице и прессовали на гидрофобный газодиффузионный слой (Sigracet GDL 35BC). Полученный электрод спекали при  $340^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Ацетиленовая сажа демонстрирует очень хорошие рабочие характеристики в качестве углеродной составляющей для ГДЭ из-за ее благоприятной сети каналов, распределения пор и высокой электропроводности, несмотря на то, что она имеет довольно небольшую площадь поверхности (БЭТ:  $75 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с другими углеродными материалами. Соответствующая площадь поверхности по БЭТ ГДЭ составляла  $16 \text{ м}^2/\text{г}$  при содержании металла  $5 \text{ мг/см}^2$ . Полученные результаты по электросинтезу формиата представлены в табл. 2.

В [52] исследовали замкнутый цикл “электричество–формиат–электричество” в электролизере с ГДЭ на основе катализатора  $\text{SnO}_2$  на сажевом носителе (Vulcan XC72R) в 1.0 М растворе КОН при плотности тока  $251 \text{ мА/см}^2$  ( $-1.43 \text{ В}$ ). В течение 1 ч получен 0.5 М раствор формиата с фарадеевской эффективностью 80%. Раствор без предварительной обработки использовали в качестве топлива в топливном элементе, который состоял из  $\text{PdCeO}_2/\text{C}$ -анода и  $\text{FeCo}/\text{C}$ -катода с пиковой плотностью мощности  $92 \text{ мВт/см}^2$ . В этом исследовании продемонстрирована перспектива высокоэффективного использования  $\text{CO}_2$  для его связывания в жидкое топливо, а также получения и хранения энергии, т.е. эффективность схемы  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{НСООН} \rightarrow$  электроэнергия.

### 3. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ $\text{CO}_2$ В ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Катализаторы на основе висмута часто используют в виде электроосажденных на углеродную основу наночастиц [53–55]. Ультратонкие наночастицы висмута (толщина: 1.21–1.55 нм) получали при трансформировании *in situ* в условиях катодного восстановления  $\text{CO}_2$  с многослойной структурой моноклинного шеелитового ванадата висмута ( $\text{S-BiVO}_4$ ) [53]. При электровосстановле-

нии  $\text{CO}_2$  до формиата в 1 М  $\text{KHCO}_3$  при  $-1.0$  В (ОВЭ) электроды с таким катализатором показали высокую эффективность с ВТ  $\approx 97.4\%$  и плотностью тока  $105.4$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Примечательно, что в рекордно широком окне потенциалов в  $750$  мВ от начального  $-0.65$  В до максимального  $-1.4$  В выходы по току формиата всегда превышали  $90\%$ . Полученный тафелевский наклон составляет  $133$  мВ/дек, что близко к  $118$  мВ/дек, ожидаемому для процессов, ограниченных скоростью начальной стадии переноса первого электрона. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что высокая активность и селективность наночисток висмута объясняются быстрой кинетикой переноса протона от электролита к промежуточному продукту  $\text{HCOO}^-$ .

В [54] в качестве катализатора использовали наночистки  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (ВОС–NS висмута оксид карбонат), содержащие высокие концентрации кислородных вакансий. Сообщается об общей стратегии приготовления катализатора путем *in situ* электрохимического превращения прекурсора  $\text{BiPO}_4$  в условиях электровосстановления  $\text{CO}_2$ . Сначала  $\text{BiPO}_4$  восстанавливается *in situ* до металлического Bi, затем последовательно окисляется до ВОС, который действует как активная и стабильная фаза, катализирующая образование формиата. ВОС–NS растет равномерно вертикально на подложке из копировальной бумаги, формируя дополнительную поверхность сшитых 3D ВОС–NS, которая обеспечивает большую площадь контакта электролита и электрокатализатора и открытый канал для быстрого массопереноса. На поверхности имеется много отверстий, что увеличивает поверхность активных краевых участков. Напротив, коммерческий ВОС имеет морфологию нанопластин с менее развитой структурой. Полученный электрокатализатор проявляет высокую эффективность в широкой области потенциалов в проточной ячейке и позволяет получать формиат с парциальной плотностью тока  $930$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  с ВТ  $93\%$  при  $-1.55$  В (ОВЭ). Экспериментальные результаты и расчеты теории функционала плотности подтверждают, что поверхность катализатора, содержащая высокие концентрации кислородных вакансий, способствует образованию формиата. Это связано с быстрой кинетикой реакции в направлении образования промежуточного продукта на дефектных наночистках  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Наличие кислородных вакансий может ускорить перенос электронов, способствовать адсорбции и активации  $\text{CO}_2$ , оптимизировать адсорбцию и десорбцию промежуточных соединений. ВОС–NS демонстрируют лучшие показатели восстановления  $\text{CO}_2$ , чем коммерческие ВОС. Эта работа представляет собой полезное руководство для разработки эффективных электрокатализаторов методом электрохимического преобразования *in situ*.

В [55] наночистки висмута на саже Vulcan XC72 в присутствии иономера Nafion были получены путем электровосстановления органического соединения висмута  $\text{Bi}_9(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ , нанесенного на коммерческий ГДС Sigracet. Каркасы из наночисток висмута с гибридной границей раздела Bi/Bi–O обеспечивают восстановление  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты (см. табл. 2). Гибридная поверхность наночисток Bi/Bi–O способствует адсорбции  $\text{CO}_2$  и защищает структуру свежеприготовленных поверхностей, улучшает их активность и стабильность в отношении электровосстановления  $\text{CO}_2$ . Поверхность полученного катализатора состоит из двумерных переплетенных наночисток Bi на микропористом углеродном слое. Эксперименты проводили в трехкамерной ячейке с анионообменной мембраной, подачей избытка  $\text{CO}_2$  и прокачкой католита и анолита. Выход по току  $\text{HCOOH}$  может достигать более  $85\text{--}90\%$  в 1 М  $\text{KHCO}_3$  или КОН в течение как минимум 10 ч при плотности тока около  $400$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Эта работа показывает, что модификация электрокатализаторов поверхностными кислородными группами является многообещающим методом регулирования активности и стабильности для селективного восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{HCOOH}$ .

Структурные дефекты оказывают глубокое положительное влияние на электрокаталитические характеристики висмута. В [56] двустенные нанотрубки из оксида висмута с фрагментированной поверхностью готовят в качестве шаблона, наносят на ГДС и катодно превращают в дефектные висмутовые нанотрубки. Этот преобразованный электрокатализатор позволяет с высокой эффективностью восстанавливать  $\text{CO}_2$  до  $\text{HCOOH}$ . Расчеты с использованием теории функционала плотности показали, что высокая активность и селективность обусловлены большим количеством дефектных участков на поверхности висмута, которые стабилизируют промежуточное соединение \*ОСНО. При электролизе в реакторе с проточной ячейкой и непрерывно циркулирующим со скоростью  $10$   $\text{cm}^3/\text{min}$  раствором католита 1 М КОН достигнута плотность тока  $\sim 288$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  при  $-0.61$  В с ВТ  $97\%$ . Кроме того, этот электрокатализатор, соединенный с кремниевыми фотокатодами, обеспечивает высокоэффективное фотоэлектрохимическое восстановление диоксида углерода.

Следует отметить, что процесс электровосстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{HCOOH}$  еще далек от практического применения, но тем не менее в [57] авторы предлагают совместить его с анодным процессом обезвреживания сточных вод. ГДЭ был изготовлен прямым электроосаждением наночисток Bi на ГДС из раствора, содержащего  $0.05$  М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  и  $1.5$  М  $\text{HCl}$ . Электролиз проводили в трехкамер-



ной ячейке с протонообменной мембраной в растворе 0.5 М  $\text{KHCO}_3$ , анолит — 0.5 М  $\text{KCl}$ . Найдено оптимальное время осаждения нанолитов, составившее 1 мин. Толщина нанолитов 6–8 мкм. Лучшие результаты получены при потенциале  $-1.7$  В ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) с выходом по току 92%, при плотности тока  $37$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  и скорости синтеза формиата  $1850$   $\text{mkmol}/(\text{m}^2 \text{ c})$ . Одновременно, в анодной камере эффективность обесцвечивания метилового оранжевого и уменьшения величины химически потребляемого кислорода (ХПК) достигли 100 и 55% соответственно. Эффективность полученного электрода авторы связывают с большой площадью поверхности  $\text{Vi}$ , наличием на его поверхности оксида  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , который обеспечивает термодинамическую стабильность промежуточных соединений и отрицательно влияет на скорость выделения водорода.

Значительное влияние на активность ГДЭ с висмутовым катализатором может оказать изменение смачиваемости каталитического слоя при добавлении в него ПТФЭ [58]. Составляющие ГДЭ компоненты представлены в табл. 2. Площадь электрода —  $0.66$   $\text{cm}^2$ , содержание катализатора (порошок  $\text{ViOON}$ ) —  $0.65$   $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Электролиз проводили в проточной ячейке с протонообменной мембраной  $\text{Nafion 1110}$  с циркулирующим катодитом  $1$  М  $\text{KOH}$  при скорости подачи  $\text{CO}_2$   $9$   $\text{ml}/\text{min}$ . Концентрацию ПТФЭ варьировали от 19 до 50 мас. %. Лучшие результаты по электросинтезу формиата получены при содержании ПТФЭ 30 мас. %. Результаты представлены в табл. 2. Угол смачивания катализатора без ПТФЭ изменялся с  $153^\circ$  перед электролизом до  $39^\circ$  после электролиза. В присутствии ПТФЭ угол менялся с  $153^\circ$  до  $93^\circ$ , что значительно сказывается на результатах электролиза и увеличивает стабильность тока во времени. Таким образом, в работе показано, что умеренная гидрофобность слоя катализатора может создать микросреду с балансом между газообразным  $\text{CO}_2$  и жидким электролитом внутри слоя катализатора, что уменьшает толщину диффузионного слоя для ускорения массопереноса субстратов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) и формирует высокоактивные реакционные зоны трехфазного контакта катализатор–электролит– $\text{CO}_2$ .

Один из методов приготовления катализатора из  $\text{Vi}$  включает в себя химическое осаждение металлического  $\text{Vi}$  из раствора его соли на сажу Vulcan XC72R [59]. ГДЭ с этим катализатором на углеродной основе ( $\text{Vi}/\text{C}-\text{NP}$ ) испытывали в электролитической ячейке фильтр-прессного типа при плотности тока в интервале от 90 до 300  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Изучено электрокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  до формиата в непрерывном режиме за один проход. Содержание наночастиц  $\text{Vi}$  в рабочем слое составляло около 20 мас. %, геометрическая

поверхность электрода  $10$   $\text{cm}^2$ . В качестве катодита использовали раствор  $0.5$  М  $\text{KCl} + 0.45$  М  $\text{KHCO}_3$ . Электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в  $3.4$  М  $\text{KCl}$ . Катодная и анодная камеры были разделены катионообменной мембраной  $\text{Nafion 117}$ , подачу чистого  $\text{CO}_2$  осуществляли со скоростью  $200$   $\text{ml}/\text{min}$  при атмосферном давлении при  $20^\circ\text{C}$ . Изучено влияние плотности тока и расхода электролита на геометрическую площадь поверхности электрода ( $Q/A$ ) на производительность процесса. Результаты влияния плотности тока на фарадеевскую эффективность представлены в табл. 2. Установлено, что при  $Q/A$   $0.57$   $\text{ml min}^{-1} \text{cm}^{-2}$  и плотности тока от 90 до 300  $\text{mA}/\text{cm}^2$  фарадеевская эффективность изменяется от 92.4 до 70.6%, а концентрация формиата возрастает от 2.04 до 5.2 г/л. При плотности тока 150 и 200  $\text{mA}/\text{cm}^2$  фарадеевская эффективность составила около 80%. При 200  $\text{mA}/\text{cm}^2$  было получено 4 г/л формиата с выходом по току 80%. Самая высокая концентрация формиата составила 18 г/л за счет значительного снижения фарадеевской эффективности. Катодный потенциал и напряжение на ячейке составили при 90  $\text{mA}/\text{cm}^2$  — 1.3 и 3.1 В, при 300  $\text{mA}/\text{cm}^2$  — 2.5 и 5.4 В соответственно. Результаты, полученные в этом исследовании, свидетельствуют о том, что  $\text{Vi}$ -ГДЭ позволяет работать непрерывно в электрохимической ячейке с высокими плотностями тока (до 300  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) с получением высоких значений концентрации целевого продукта — формиата с одним проходом катодита через ячейку. Следует отметить, что производительность процесса может быть улучшена за счет оптимизации конструкции реактора и рабочих условий.

Исследователи из Австралии в [60] предлагают использовать гидрофильный ГДЭ. Это мотивируется тем, что используемые электроды с различными гидрофобными составляющими со временем промокают, трехфазная граница раздела реагент/катализатор/электролит резко уменьшается, селективность и активность процесса снижаются. Предлагается в порах медных трубок, с диаметром пор 150–160 мкм, формировать нанолиты на основе  $\text{Vi}/\text{Vi}_2\text{O}_3$  путем электроосаждения висмута с последующим окислением при  $220^\circ\text{C}$  в трубчатой печи в атмосфере воздуха. Термическое окисление при умеренной температуре приводит к появлению дефектных участков и шероховатости поверхности, что увеличивает эффективность работы электродов. Электроосаждение  $\text{Vi}$  проводили с использованием импульсов тока или непрерывно. Импульсное осаждение висмута дает лучшие результаты. В этом случае, висмут осаждается в виде более тонких листов и ближе к выходу поры в электролит. Полученные нанолиты  $\text{Vi}/\text{Vi}_2\text{O}_3$  имели толщину  $\sim 20$  нм. Диоксид углерода пропускали через поры с нанолитами  $\text{Vi}/\text{Vi}_2\text{O}_3$  в электролит со скоростью 20  $\text{ml}/\text{min}$ . Самую высокую пар-

циальную плотность тока, более 100 мА/см<sup>2</sup> с ВТ около 85%, наблюдали в 0.5 М растворе бикарбоната калия при полном окислении висмута.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании совокупности систематизированных нами результатов можно сделать вывод о том, что наиболее эффективными электрокатализаторами для электрокаталитического восстановления CO<sub>2</sub> в муравьиную кислоту в водных растворах электролитов являются Sn и Bi в наноразмерном состоянии на углеродистой подложке и газодиффузионные электроды на их основе (Sn–ГДЭ) и (Bi–ГДЭ). Газодиффузионные электроды позволили решить проблему массопереноса слаборастворимого субстрата CO<sub>2</sub> на поверхность 3-фазного контакта катализатор–электролит–CO<sub>2</sub> и поднять плотность тока до 800 мА/см<sup>2</sup> для Sn–ГДЭ с фарадеевской эффективностью по целевому продукту, близкой к 80% и 930 мА/см<sup>2</sup> для Bi–ГДЭ с выходом по току 93%. Необходимо отметить, что проводятся дальнейшие исследования интенсификации этого процесса для снижения капитальных затрат и повышения его гибкости, необходимой для сглаживания пиков колебаний возобновляемой энергии. Например, в [29] рассмотрена возможность оптимизации параметров протекания процесса электрокаталитического восстановления CO<sub>2</sub> до формиата с плотностью тока до 1.8 А/см<sup>2</sup> при использовании однослойного ГДЭ на основе наночастиц оксида олова. Индивидуально оптимизированы отдельные параметры процесса: тип катиона электролита, количественное содержание катализатора и степень гидрофобности электрода. Авторы приходят к выводу, что объединение оптимизированных параметров позволит поддерживать фарадеевскую эффективность свыше 70% до достижения этой плотности тока.

Наиболее оптимальными конструкциями для проведения процесса являются проточные ячейки – реакторы фильтр-пресного типа с катионообменной мембраной. Продемонстрирована высокая эффективность схемы CO<sub>2</sub> → HCOOH → → электроэнергия в низкотемпературном тепловом элементе.

Установлено, что для получения лучших характеристик и максимальной эффективности процесса электрокаталитического синтеза муравьиной кислоты из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O необходимо обеспечить высокую селективность электрокатализаторов с фарадеевской эффективностью, близкой к 100% при низком перенапряжении с высокой габаритной плотностью тока и долговременной стабильностью. Признано, что оптимизация активности и стабильности без ущерба для селективности электрокатализаторов является одной

из самых больших проблем, которые необходимо решить для практической реализации этого процесса. Следует отметить, что электрокатализаторы должны быть сравнительно дешевыми для крупномасштабного промышленного применения. С этой точки зрения, металлы Sn и Bi вполне удовлетворяют этим требованиям. ГДЭ на их основе демонстрируют близкие результаты по эффективности, и выбор в пользу того или другого металла покажут дальнейшие исследования ресурса их стабильной работы и возможности регенерации при значительном снижении активности. Проведенные исследования деградации ГДЭ на основе SnO<sub>2</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сильно щелочной среде с учетом влияния двух факторов – растворение катализатора и промокание электродов – выявили некоторые преимущества ГДЭ на основе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lim, R.J., Xie, M., Sk, M.A., Lee, J.M., Fisher, A., Wang, X., and Lim, K.H., A review on the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts, *Catal. Today*, 2014, vol. 233, p. 169.
2. Liu, H., Zhu, Y., Ma, J., Zhang, Z., and Hu, W., Recent Advances in Atomic – Level Engineering of Nanostructured Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction, *Advanced Functional Mater.*, 2020, vol. 30, p. 1910534.
3. Du, D., Lan, R., Humphreys, J., and Tao, S., Progress in inorganic cathode catalysts for electrochemical conversion of carbon dioxide into formate or formic acid, *J. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 47, p. 661.
4. *Carbon dioxide as chemical feedstock*. Ed. Michele Aresta, Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 414 p.
5. Hori, Y., Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on metal electrodes, In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. Vayenas, C.G., White, R.E., and Gamboa-Aldeco, M.E., vol. 42. N.Y.: Springer, 2008, p. 89–189.
6. Malkhandi, S. and Siang, Y.B., Electrochemical conversion of carbon dioxide to high value chemicals using gas diffusion electrodes, *Curr. Opinion in Chem. Eng.*, 2019, vol. 26, p. 112.
7. Anastas, P.T. and Warner, J.C., *Green Chemistry: Theory and practice*, London: Oxford University Press, 1998, 144 p.

8. Li, L., Huang, Y., and Li, Y., Carbonaceous materials for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction, *Energy Chem.*, 2020, vol. 2, p. 100024.
9. Weekes, D.M., Salvatore, D.A., Reyes, A., Huang A., and Berlinguette, C.P., Electrolytic CO<sub>2</sub> reduction in a flow cell, *Acc. Chem. Res.*, 2018, vol. 51, p. 910.
10. Burdyny, T. and Smith, W.A., CO<sub>2</sub> reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially – relevant conditions, *Energy Environ. Sci.*, 2019, vol. 12, p. 1442.
11. Higgins, D., Hahn, C., Xiang, C., Jaramillo, T.F., and Weber, A.Z., Gas-diffusion electrodes for carbon dioxide reduction : a new paradigm, *ACS Energy Lett.*, 2019, vol. 4, p. 317.
12. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Корниенко, Г.В., Парфенов, В.А., Пономаренко, И.В. Электросинтез H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub> в газодиффузионном электроде на основе мезоструктурированного углерода CMK-3. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 299. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., Kornienko, G.V., Parfenov, V.A., and Ponomarenko, I.V., Electrosynthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from O<sub>2</sub> in Gas Diffusion Electrodes Based on Mesostructured Carbon CMK-3, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 192.]
13. Chatterjee, S., Dutta, I., Lum, Y., Lai, Z., and Huang, K.-W., Enabling storage and utilization of Low-carbon electricity: power to formic acid, *Energy Environmental Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1194.
14. Irtem, E., Andreu, T., Parra, A., Hernander-Alonso, M.D., Garcia-Rodriguez, S., Riesco-Garcia, J.M., Penelas-Perez, G., and Morante, J.R., Low-energy formate production from CO<sub>2</sub> electroreduction using electrodeposited tin on GDE, *J. Mater. Chem. A.*, 2016, vol. 4, p. 13582.
15. Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullon, J., Saez, A., Montiel, V., and Irabien, A., Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: synthesis, characterization and use for continuous CO<sub>2</sub> electroreduction to formate, *J. Util. CO<sub>2</sub>*, 2017, vol. 18, p. 222.
16. Kopljar, D., Wagner, N., and Klemm, E., Transferring electrochemical CO<sub>2</sub> reduction from semi-batch into continuous operation mode using gas diffusion electrodes, *Chem. Eng. Technol.*, 2016, vol. 39, p. 2042.
17. Петрий, О.А. Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металлах (обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1. [Petrii, O.A., The progress in understanding the mechanisms of methanol and formic acid electrooxidation on platinum metals (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1.]
18. Finn, C., Schnittger, S., Yellowlees, L.J., and Love, J.B., Molecular approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 1392.
19. Agarw, A.S., Zhai, Y., Hill, D., and Sridhar, N., The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility, *Chem. Sus. Chem.*, 2011, vol. 4, p. 1301.
20. Subin, P., Wijaya, D.T., Jonggeol, D.T., Na, J., and Lee, C.W., Towards the Large-Scale Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 253.
21. Tan, X., Yu, C., Ren, Y., Song, C., Li, W., and Qiu, J., Recent advances in innovative strategies the CO<sub>2</sub> electroreduction reaction, *Energy Environmental Sci.*, 2021, vol. 14, p. 765.
22. Shaima, A. Al-Tamreh, Mohamed, H. Ibrahim, Muf-tah, H. El – Naas, Jan, Vaes, Deepak, Pant, Abdelbaki, Benamor, and Abdulkaren, Amhamed, Electroreduction of Carbon Dioxide into Formate: A Comprehensive Review, *ChemElectroChem.*, 2021, vol. 8, p. 3207.
23. Gao, D., Wei, P., Li, H., Lim, L., Wang, G., and Bao, X., Designing Electrolyzers for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2021, vol. 37, p. 2009021.
24. Bienen, F., Lowe, A., Hildebrandt, J., Hertle, S., Schonfogel, D., Kopljar, D., Wagner, N., Klemm, E., and Fridrich, K.A., Degradation study on tin- and bismuth-based gas-diffusion electrodes during electrochemical CO<sub>2</sub> reduction in highly alkaline media, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 62, p. 367.
25. Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, Shih., Smart, S., Zhu, Z., Wang, H., and Yuan, Z., Stand – Alone asymmetric hollow fiber gas-diffusion electrodes with distinguished brobze phases for high-efficiency CO<sub>2</sub> electrochemical reduction, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2021, vol. 298, p. 120538.
26. An, X., Li, S., Hao, X., Xie, Z., Du, X., Wang, Z., Hao, X., Abudula, A., and Guan, G., Common strategies for improving the performances of tin and bismuth-based catalysts in the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid formate, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2021, vol. 143, p. 110952.
27. Rablee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M., and Yuan, Z., Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value – added products: a review, *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1959.
28. Grigioni, Ivan, Laxmi, Kishore Sagar, Yuguang, C., Li, Geonhni, Lee, Yu, Yan, Koen, Bertens, Rui Kai, Miao, Xue, Wang, Jehad, Abed, Da Hye, Wong, F., Pelayo, Garcia de Arquer, Alexander, H., Ip David, Sinton, and Edvard, H. Sargent, CO<sub>2</sub> Electroreduction to Formate at a Partial Current Density of 930 mA cm<sup>-2</sup> with Inp Colloidal Quantum Dot Derived Catalysts, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, p. 79.
29. Lowe, A., Schmidt, M., Bienen, F., Kopljar, D., Wagner, N., and Klemm, E., Optimizing reaction and gas diffusion electrodes applied in CO<sub>2</sub> reduction reaction to formate to reach current densities up to 1.8 A cm<sup>-2</sup>, *ACS Sustainable Chem. Engineering*, 2021, vol. 9, p. 4213.
30. Byeong-Uk, Choi, Ying Chuan, Tan, Hakhyeon, Song, Kelvin, Berm Lee, and Jihun, Oh, System Design Considerations for Enhancing for Electroreduction of Formate from Simulated Flue Gas, *ACS Sustainable Chem Eng.*, 2021, vol. 9, p. 2348.
31. Duarte, M., Daems, N., Hereijgers, J., Arenas-Esteban, D., Bals, S., and Breugelmanns, T., Enhanced CO<sub>2</sub> electroreduction with metal–nitrogen-doped carbons

- in a continuous flow reactor, *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, vol. 50, p. 101583.
32. Prangan, D., Dibyajyoti, VSK Ya., and Mihir Kumar, P., Progress in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid: A review on current trends and future prospects, *J. Environmental Chem. Engineering*, 2021, vol. 9, p. 106394.
  33. Etienne, B. and Marc, R., Molecular Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> beyond two Electrons, *Trends in Chemistry*, 2021, vol. 3, p. 359.
  34. Senocrate, A. and Battaglia, C., Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction at room temperature status and perspectives, *J. Energy Storage*, 2021, vol. 36, p. 102373.
  35. Guan, Y., Liu, M., Rao, X., Liu, Yu., and Zhang J., Electrochemical reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>): bismuth-based electrocatalysts, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 13770.
  36. Zhang, S., Chen, C., Yu, H., and Li, F., Materials and System design for direct electrochemical CO<sub>2</sub> conversion in capture media, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 18785.
  37. Cheng, F., Zhang, X., Mu, K., Jio, M., Wang, Z., Limpachanangkul, P., Chalermsinwan, B., Gao, Y., Li, Y., Chen, Z., and Lin, L., Recent Progress of Sn – Based Derivative catalysts for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, p. 2000799.
  38. Wang, Q., Cai, Chao, Dai, M., Fu, J., Zhang, X., Li, H., Zhang, H., Chen, K., Lin, Y., Li, H., Hu, J., Miyauchi, M., and Liu, M., Recent Advances in Strategies for improving the Performance of CO<sub>2</sub> Reduction Reaction on Single Atom Catalysts, *Small Science*, 2021, vol. 1, p. 2000028.
  39. Thijs, B., Ronge, J., and Martens, J.A., Selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid in a gas phase reactor with by-product recirculation, *Sustainable Energy and Fuels*, 2021, vol. 5, p. 1867.
  40. Осетрова, Н.В., Захарян, А.В., Васильев, Ю.Б., Багоцкий, В.С. *Электрохимическое восстановление углекислого газа. В кн.: Электросинтез мономеров (Прогресс электрохимии органических соединений)*. М.: Наука, 1980. С. 220. [Osetrova, N.V., Zaharyan, A.V., Vasilev, Yu.B., and Bagotskij, V. S., Electrochemical reduction of carbon dioxide, *In Electrosynthesis monomerov (Advanced electrochemical of organic compounds)*, (in Russian), М.: Science, 1980, p. 220.]
  41. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Салтыков, Ю.В. *Электросинтез в гидрофобизированных электродах*, Новосибирск: Из-во СО РАН, 2011. 170 с. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., and Saltykov, Yu.V., *Electrosynthesis in Waterproofed Electrodes (in Russian)*, Novosibirsk: Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2011, 170 p.] ([http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_1781580#1](http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_1781580#1))
  42. Qian, Y., Liu, Y., Tang, H., and Lin, B.-L., Highly efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> to formate by nanorod@2D nanosheets SnO, *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, vol. 42, p. 101287.
  43. Sakaishi, K., Oaki, Y., Uchiyama, H., Hosono, E., Zhou, H., and Imai, H., Aqueous solution synthesis of SnO nanostructures with tuned optical absorption behavior and photoelectrochemical properties through morphological evolution, *Nanoscale*, 2020, vol. 2, p. 2424.
  44. Wang, Q., Wu, Y., Zhu, C., Xiong, R., Deng, Y., Wang, X., Wu, C., and Yu, H., Sn nanoparticles deposited onto a gas diffusion layer via impregnation-electroreduction for enhanced CO<sub>2</sub> electroreduction to formate, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 369, p. 137662.
  45. Lim, J., Kang, P.W., Jeon, S.S., and Lee, H., Electrochemically deposited Sn catalysts with dense tips on a gas diffusion electrode for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 9032.
  46. Li, M., Idros, M.N., Wu, Y., Garg, S., Gao, S., Lin, R., Rabiee, H., Li, Z., Ge, L., Rufford, T.E., Zhu, Z., Lid, L., and Wang, G., Unveiling the effects of dimensionality of tin oxide-derived catalysts on CO<sub>2</sub> reduction by using gas-diffusion electrodes, *React. Chem. Eng.*, 2021, vol. 6, p. 345.
  47. Löwe, A., Rieg, C., Hierlemann, T., Salas, N., Kopljar, D., Wagner, N., and Klemm, E., Influence of Temperature on the Performance of Gas Diffusion Electrodes in the CO<sub>2</sub> Reduction Reaction, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, p. 4497.
  48. Chen, Y., Vise, A., Klein, W.E., Cetinbas, F.C., Kariuki, N.N., Myers, D.J., Smith, W.A., Deutsch, T.G., and Neyerlin, K.C., A robust, scalable platform for the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to formate; identifying pathways to higher energy efficiencies, *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, p. 1825.
  49. Sen, S., Brown, S.M., Leonard, McL., and Brushett, F.R., Electroreduction of carbon dioxide to formate at high current densities using tin and tin oxide gas diffusion electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 49, p. 917.
  50. Wang, J., Zou, J., Hu, X., Ning, S., Wang, X., Kang, X., and Chen, S., Heterostructured intermetallic CuSn catalysts: high performance towards the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 27514.
  51. Bienen, F., Kopljar, D., Lowe, A., Aßmann, P., Stoll, M., Roßner, P., Wagner, N., Friedrich, A., and Klemm, E., Utilizing Formate as an Energy Carrier by Coupling CO<sub>2</sub> Electrolysis with Fuel Cell Devices, *Chem. Ing. Tech.*, 2019, vol. 91, p. 872.
  52. Xiang, H., Miller, H.A., Bellini, M., Christensen, H., Scott, K., Rasul, S., and Yu, E.H., Production of formate by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction and its application in energy storage, *Sustainable Energy and Fuels*, 2020, vol. 4, p. 277.
  53. Ma, W., Bu, J., Liu, Z., Yan, C., Yao, Y., Chang, N., Zhang, H., Wang, T., and Zhang, J., Monoclinic Scheelite Bismuth Vanadate Derived Bismuthene Nanosheets with Rapid Kinetics for Electrochemically Reducing Carbon Dioxide to Formate, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, p. 2006704.
  54. Fan, T., Ma, W., Xie, M., Liu, H., Zhang, Yang, S., Huang, P., Dong, Y., Chen, Z., and Yi, X, Achieving high current density for electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate on bismuth-based catalysts, *Cell Reports Phys. Sci.*, 2021, vol. 2, p. 100353.
  55. Yang, J., Wang, X., Qu, Y., Wang, X., Huo, H., Fan, Q., Wang, J., Yang, L.-M., and Wu, Y., Bi-dased metal-or-

- ganic framework Derived Leafy Bismuth Nanosheets for Carbon Dioxide Electroreduction, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 2001709.
56. Gong, Q., Ding, P., Xu, M., Zhu, X., Wang, M., Deng, J., Ma, Q., Han, N., Zhu, Y., Lu, J., Feng, Z., Li, Y., Zhou, W., and Li, Y., Structural defects on converted bismuth oxide nanotubes enable highly active electrocatalysis of carbon dioxide reduction, *Nature Commun.*, 2019, vol. 10, p. 2807.
57. Wang, Q., Zhu, C., Wu, C., and Yu, H., Direct synthesis of bismuth nanosheets on a gas diffusion layer as a high-performance cathode for a coupled electrochemical system capable of electroreduction of CO<sub>2</sub> to formate with simultaneous degradation of organic pollutants, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 319, p. 138.
58. Xing, Z., Hu, X., and Feng, X., Tuning the Microenvironment in Gas-Diffusion Electrodes Enables High-Rate CO<sub>2</sub> Electrolysis to Formate, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, p. 1694.
59. Diaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullon, J., Garcia-Cruz, L., Montiel, V., and Irabien, A., CO<sub>2</sub> electroreduction to formate: Continuous single-pass operation in a filter-press reactor at high current densities using Bi gas diffusion electrodes, *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, vol. 34, p. 12.
60. Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M., Smart, S., Zhu, Z., and Yuan, Z., Shape-tuned electrodeposition of bismuth-based nanosheets on flow-through hollow fiber gas diffusion electrode for high-efficiency CO<sub>2</sub> reduction to formate, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2021, vol. 286, p. 119945.