



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**RIDUZIONE ELETTROCATALITICA DELLA CO<sub>2</sub> AD ACIDO FORMICO**

**Relatore:** Prof. Abdirisak Ahmed Isse

**Laureando:** Mattia Fabbro

1196417

Anno Accademico 2021/2022



## Sommario

<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	<b>5</b>
<b>2. BIOSSIDO DI CARBONIO</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1 PROBLEMATICHE AMBIENTALI</b> .....	<b>8</b>
<b>3. BIOSSIDO DI CARBONIO COME RISORSA</b> .....	<b>9</b>
<b>3.1 FISSAZIONE CHIMICA</b> .....	<b>10</b>
<b>3.2 FOTOCATALISI</b> .....	<b>10</b>
<b>3.3 FOTOLETTORIDUZIONE</b> .....	<b>11</b>
<b>3.4 TERMOCATALISI</b> .....	<b>11</b>
<b>3.5 CATALISI BIOCHIMICA</b> .....	<b>11</b>
<b>4. RIDUZIONE ELETTROCATALITICA DELLA CO<sub>2</sub> AD ACIDO FORMICO</b> .....	<b>12</b>
<b>4.1 CATALIZZATORI</b> .....	<b>13</b>
4.1.1 SISTEMI STAGNO CATALIZZATI.....	14
<b>4.2 ELETTRODI</b> .....	<b>16</b>
<b>4.3 SOLUZIONI ELETTROLITICHE</b> .....	<b>19</b>
4.3.1 SOLUZIONI ELETTROLITICHE ACQUOSE .....	19
4.3.2 SOLUZIONI ELETTROLITICHE NON ACQUOSE.....	20
4.3.3 PH .....	21
<b>4.4 INFLUENZA DI TEMPERATURA E PRESSIONE</b> .....	<b>21</b>
<b>4.5 MECCANISMO DI REAZIONE</b> .....	<b>22</b>
<b>5. CONCLUSIONI</b> .....	<b>24</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>25</b>

## ABSTRACT

Questo elaborato di tesi si propone di discutere l'impiego della riduzione elettrocatalitica del biossido di carbonio al fine di convertirlo in prodotti ad alto valore aggiunto, quale l'acido formico.

Inoltre, si propone di discutere una delle possibilità di riduzione delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera e di impiego industriale a zero impatto ambientale.

La riduzione elettrocatalitica sfrutta la capacità di opportuni elettrodi di abbassare notevolmente la sovratensione del processo elettrochimico per la conversione della CO<sub>2</sub> in prodotti chimici di maggior importanza. Prestando particolare attenzione alle adeguate condizioni operative ed all'utilizzo di solventi e catalizzatori adatti, si possono ottenere rese notevoli al fine dell'impiego industriale, con costi relativamente contenuti se paragonati ad altre metodologie di conversione del biossido di carbonio ad acido formico.

La tesi è organizzata in 4 capitoli. Nel primo capitolo viene introdotto in termini generali il problema della CO<sub>2</sub> a livello ambientale, il suo riutilizzo nella conversione elettrocatalitica ad acido formico, illustrandone le caratteristiche e l'importanza in ambito industriale di questo prodotto chimico.

Nel secondo capitolo vengono illustrate più nello specifico le sempre più alte concentrazioni della CO<sub>2</sub> nell'atmosfera, a partire dall'inizio dell'industrializzazione fino ad oggi, con le conseguenti criticità ed i cambiamenti climatici da essa provocati.

Nel terzo capitolo vengono illustrate le numerose alternative alla riduzione elettrochimica della CO<sub>2</sub> evidenziando gli eventuali vantaggi e svantaggi di ciascuna.

Infine, nel quarto capitolo viene trattata nello specifico la riduzione elettrocatalitica del biossido di carbonio ad acido formico, ponendo l'attenzione sui diversi catalizzatori, focalizzandosi in particolare su quelli a base di stagno, e sulle diverse tipologie di elettrodi, soluzioni elettrolitiche, parametri chimico-fisici e meccanismi di reazione.

## 1. INTRODUZIONE

La CO<sub>2</sub> rappresenta oggi giorno uno dei più grandi problemi ambientali per il pianeta Terra. La quantità di anidride carbonica presente nell'atmosfera terrestre ha raggiunto il livello più alto degli ultimi 800 000 anni. Sebbene le quantità di biossido di carbonio presenti nell'atmosfera siano aumentate e calate ciclicamente nelle diverse ere geologiche, non era mai stata superata la soglia di 300 ppm, valore che dalla metà del 1700, in concomitanza con l'inizio della prima rivoluzione industriale, è stato ampiamente superato. [1]

L'eccessiva presenza della CO<sub>2</sub> nell'atmosfera rappresenta una minaccia sotto diversi aspetti per il pianeta Terra causando il cosiddetto effetto serra, che è fonte di molteplici mutamenti e problematiche ambientali dell'epoca moderna, definiti anche come cambiamenti climatici.

L'aumento delle concentrazioni di biossido di carbonio nell'atmosfera è dovuto principalmente all'attività dell'uomo, in particolare come conseguenza dell'utilizzo di combustibili fossili per la produzione di energia elettrica.

La sfida dei prossimi anni è sicuramente quella di ridurre le emissioni dei gas serra, come l'anidride carbonica ma anche il loro riutilizzo e valorizzazione da prodotto di scarto. Uno dei modi per convertire e riutilizzare il biossido di carbonio è la riduzione per via elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> ad acido formico, che come vedremo rappresenta un'opportunità sotto diversi aspetti sia ambientali che industriali.

L'acido formico è un reagente molto importante dal punto di vista dell'industria chimica, esso infatti è ampiamente impiegato nell'agricoltura, nell'industria farmaceutica e del cibo, nell'industria della gomma ed in quella delle fibre e dei tessuti. Inoltre, l'acido formico ha la capacità di contenere una quantità di idrogeno 580 volte maggiore rispetto allo stesso volume di idrogeno gassoso e può essere quindi impiegato in numerose reazioni chimiche come vettore di idrogeno. [2]

Per produrre acido formico possono essere impiegate le cosiddette metodologie classiche, che però presentano problematiche di carattere sia ambientale che economico. Le tecniche di reazione classiche (idrolisi del metil formiato, ossidazione di

idrocarburi, ecc.) presentano molto spesso basse velocità di reazione, alti dispendi energetici associati ad alti costi, e problematiche ambientali dovute all'utilizzo talvolta di reagenti ad elevato impatto ambientale [3].

Come dimostrato da una ricerca condotta nel 1994 l'anidride carbonica può essere convertita ad acido formico tramite conversione elettrochimica [4]. Data l'abbondanza in natura del biossido di carbonio, considerando inoltre che è ottenibile a costo zero e che la riduzione della sua quantità nell'atmosfera è una delle sfide della società moderna, poterne ricavare in grandi quantità un prodotto richiesto industrialmente come l'acido formico è un obiettivo che porterebbe grandi benefici sotto diversi aspetti, in primis ambientali ed industriali.

La conversione elettrocatalitica è una tecnica sulla quale negli ultimi anni si sono concentrate numerose ricerche per i vantaggi che questa metodologia porta con sé:

1. Il processo richiede condizioni blande (es. temperatura ambiente)
2. I prodotti possono essere ottenuti selettivamente mutando le condizioni operative
3. L'energia richiesta per il processo può essere ottenuta da fonti rinnovabili
4. L'impatto ambientale utilizzando la  $CO_2$  è inferiore rispetto ai processi tradizionali [2]

La cella elettrochimica è formata da un catodo ed un anodo, immersi in una soluzione che può essere acquosa oppure organica e separati da una membrana selettiva. Lo scopo degli studi effettuati su questa tecnica mira a determinare le condizioni di utilizzo migliori di temperatura, pressione, densità di corrente (J) ed a sviluppare la tipologia di catalizzatore, elettrodo e soluzione elettrolitica più efficienti in termini ambientali, di resa di reazione, efficienza faradica (FE), durata chimica e costi.

E' stato osservato che l'utilizzo di catodi a base di stagno costituisce un ottimo compromesso al fine di raggiungere la maggior parte degli obiettivi fissati, perciò la trattazione della conversione elettrocatalitica del biossido di carbonio ad acido formico sarà incentrata principalmente nell'utilizzo di questa tipologia di elettrodi.

## 2. BIOSSIDO DI CARBONIO

Il biossido di carbonio presente in quantità elevate nell'atmosfera rappresenta una minaccia ambientale per il pianeta Terra.

Negli ultimi anni numerosi studi condotti hanno evidenziato un aumento delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera, facendo registrare una quantità di 412.5 ppm nel 2020 rispetto alle 369 ppm del 2000 (Fig. 1). Per ritrovare le quantità odierne di anidride carbonica bisogna ritornare indietro di 3 milioni di anni. [1]

Carbon dioxide emissions and atmospheric concentration (1750-2020)

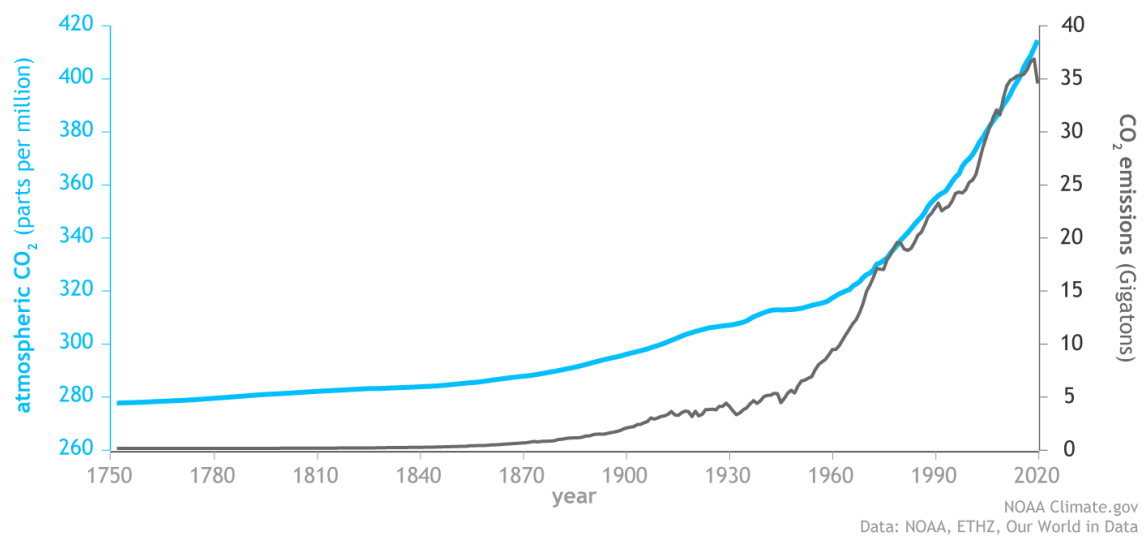


Fig. 1. Emissione di CO<sub>2</sub> e la sua concentrazione atmosferica nel periodo 1750 – 2020.

Questo aumento da considerarsi oramai quasi incontrollato, si iniziò ad osservare in seguito alla prima rivoluzione industriale quando la richiesta di energia crebbe considerevolmente, fino ai giorni nostri in cui lo sviluppo industriale ha portato a richiedere quantità di energia sempre maggiori. Le così alte quantità di biossido di carbonio presenti tutt'oggi nell'atmosfera sono dovute essenzialmente all'utilizzo dei combustibili fossili che sin dall'inizio della rivoluzione industriale vengono bruciati ed utilizzati per la produzione di energia elettrica.

L'incremento annuo di anidride carbonica, considerando il periodo temporale dal 2009 al 2018, è pari a 2.3 ppm mentre negli anni '60 era di 0.6 ppm. Considerando gli ultimi 60 anni l'incremento annuo è 100 volte maggiore rispetto all' incremento naturale successivo alla prima era glaciale compreso tra 11000-17000 anni fa. [1] Questo perché

ogni anno l'uomo immette nell'atmosfera più biossido di carbonio di quello che le piante, tramite la fotosintesi, sono in grado di assorbire.

Le attività antropologiche, che influiscono particolarmente su questo aumento sconsiderato, sono quelle che bruciano combustibili quali il carbone, il metano ed il petrolio. Le attività industriali, i trasporti, le centrali termoelettriche, le attività agricole e zootecniche e la distruzione delle foreste sono tutti fattori che causano un aumento delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera.

## **2.1 PROBLEMATICHE AMBIENTALI**

L'effetto serra è un fenomeno naturale da cui dipende la temperatura della superficie terrestre, dovuto alla presenza nell'atmosfera dei cosiddetti gas serra (anidride carbonica, metano, ossido nitroso, ozono e clorofluorocarburi). Il fenomeno è così chiamato per similitudine con quanto avviene nelle serre, cioè il mantenimento del calore ambientale. Questo fenomeno non è però da considerarsi solamente come un fenomeno antropologico, bensì è un fenomeno naturale che ha come conseguenza il mantenimento delle temperature medie globali intorno ai 15 °C. Si calcola infatti che in assenza dei gas serra la temperatura media globale sarebbe di circa -18 °C. [5]

Il problema legato a quantità eccessive di biossido di carbonio presenti nell'atmosfera è dovuto al fatto che la CO<sub>2</sub> assorbe le radiazioni infrarosse incidenti sulla Terra e da essa riflesse sia di giorno che di notte. Perciò contribuisce al rilascio dell'energia assorbita sottoforma di radiazioni trasformandola in calore con conseguente aumento delle temperature medie globali.

Una maggiore concentrazione atmosferica dei gas serra, ed in particolare dell'anidride carbonica, comporta quindi che vi sia una maggiore quantità di energia termica trattenuta ed irradiata nuovamente.

Essendo l'aumento delle quantità di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera responsabile dei due terzi dello sbilanciamento energetico globale, senza una diminuzione degli attuali livelli di gas serra, è stato calcolato che ci dovrebbe essere un aumento della temperatura planetaria globale compreso tra 1 °C e 3,5 °C nei prossimi decenni, anche se esistono previsioni di



incremento ancora maggiore. Tale aumento potrebbe provocare alterazioni climatiche, diminuzione dei ghiacciai, aumento dei livelli dei mari ed altri mutamenti talvolta imprevedibili. [5]

Un altro problema causato dalla  $\text{CO}_2$  è la sua dissoluzione negli oceani. Infatti, essa aumentando la sua concentrazione nell'atmosfera, aumenta la sua pressione parziale favorendone la solubilizzazione ed aumentandone la concentrazione disciolta negli oceani. L'anidride carbonica quindi reagendo con l'acqua porta alla formazione di acido carbonico, abbassando conseguentemente il pH degli oceani. Questo processo di acidificazione causa scompensi ambientali di grosso rilievo per le specie marine come per esempio l'indebolimento del guscio dei crostacei e dei molluschi. Dall'inizio della rivoluzione industriale ad oggi il pH superficiale degli oceani è diminuito da 8,21 ad 8,10 e considerando che il pH viene espresso in scala logaritmica in base dieci questa variazione è equivalente ad una acidificazione del 28,8 %. [1]

### **3. BIOSSIDO DI CARBONIO COME RISORSA**

Il biossido di carbonio, data la sua elevata disponibilità e di conseguenza il suo basso costo può essere utilizzato per ottenere reagenti chimici di importante utilizzo industriale come monossido di carbonio, acido formico, etanolo, metano ed etilene.

Varie tecniche, tra cui la riduzione elettrocatalitica che vedremo successivamente, permettono di convertire il carbonio inorganico dell'anidride carbonica in prodotti organici ad alto valore aggiunto. Metodologie di conversione della  $\text{CO}_2$  a prodotti di maggior importanza come la fissazione chimica, la fotocatalisi, la fotoelettrocatalisi, la termocatalisi, la biocatalisi oltre alla conversione elettrocatalitica sono sempre più oggetto di studio dalla comunità scientifica moderna per i vantaggi che porterebbero sia in termini ambientali che in ambito industriale. [6]

### **3.1 FISSAZIONE CHIMICA**

La fissazione chimica per la conversione del biossido di carbonio in modo efficiente è diventata una delle nuove frontiere per raggiungere l'obiettivo della neutralità carbonica. Tradizionalmente nella fissazione chimica del biossido di carbonio sono sempre state utilizzate ammine acquose adsorbenti per catturare la CO<sub>2</sub> dai gas. Lo sviluppo di nuovi catalizzatori come i catalizzatori atomici di nichel ha evidenziato un'elevata resa di conversione pari a circa il 99% e selettività del 100%, tuttavia l'elevato dispendio energetico e la corrosione delle apparecchiature ne limita ampiamente l'utilizzo. [7]

### **3.2 FOTOCATALISI**

La fotocatalisi è un processo molto interessante in quanto permette di convertire l'anidride carbonica tramite l'utilizzo di energia solare pulita ed inesauribile.

Il processo può essere suddiviso in tre passaggi:

- 1- Adsorbimento di CO<sub>2</sub> sui fotocatalizzatori
- 2- Separazione elettrone-lacuna fotogenerata
- 3- Conversione della CO<sub>2</sub> superficiale

I prodotti ottenibili come CO, HCOOH, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> variano a seconda della struttura della banda dei fotocatalizzatori. Inoltre, questa tecnica permette di incorporare il biossido di carbonio in molecole organiche per ottenere carbonati, carbossilati, e carbammati. [8]

Il limite di questa tecnica purtroppo però è la bassa efficienza fotocatalitica. [6] Diverse membrane fotocatalitiche sono state sviluppate con l'obiettivo di aumentare l'efficienza, la stabilità ed il riciclo. [9]

### **3.3 FOTOLETTORRIDUZIONE**

La fotoelettrolisi della  $\text{CO}_2$  è una tecnica di conversione che utilizza semiconduttori come fotoelettrodi per produrre  $\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ed altre sostanze. I semiconduttori di tipo p sono utilizzati come fotocatodi per la riduzione del biossido di carbonio, mentre quelli di tipo n come fotoanodi per l'ossidazione dell'acqua. [10] La selettività rispetto ai prodotti può essere indirizzata grazie alla giusta combinazione dei materiali anodici e catodici. [11]

La ricerca sulla fotoelettrolisi è agli inizi ed uno dei limiti tecnici ed applicativi che presenta è l'elevata fotocorrosione dei materiali. [6]

### **3.4 TERMOCATALISI**

La termocatalisi per la conversione della  $\text{CO}_2$  è stata studiata per circa trent'anni ma dato l'elevato dispendio energetico e di costi non è mai stata implementata in ambito industriale. La termocatalisi consiste nell'attivare termicamente il biossido di carbonio in fase gas e successivamente ridurlo in un reattore catalitico. [6]

Alcuni studi hanno evidenziato come l'utilizzo di membrane porose catalitiche a base di nichel, utilizzando come carica  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  in rapporto 1:1, con tempo di residenza di 120 ms a 1023 K, ha portato ad una produzione di  $5.68 \times 10^{-2} \text{ N m}^3 \text{ h}^{-1}$  di syngas con un rapporto molare  $\text{H}_2/\text{CO}$  di 1.8. [12]

### **3.5 CATALISI BIOCHIMICA**

La catalisi biochimica per la conversione della  $\text{CO}_2$  utilizza enzimi biochimici. L'eccellente attività e selettività degli enzimi permette di realizzare la conversione della  $\text{CO}_2$  in condizioni di lavoro medie come temperatura ambiente e pressione atmosferica.

Uno dei limiti di questa tecnica è che gli enzimi sono vulnerabili e facilmente denaturabili. [6]

#### 4. RIDUZIONE ELETTROCATALITICA DELLA CO<sub>2</sub> AD ACIDO FORMICO

La conversione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> ad acido formico porta con sé numerosi vantaggi. Presenta infatti parametri di reazione flessibili, è un processo a basso impatto ambientale e può essere implementato su larga scala. Permette di poter utilizzare energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili, per convertire il biossido di carbonio in acido formico. Presenta inoltre un ampio range di temperatura di lavoro, che può variare da temperatura ambiente a centinaia di gradi.

Nonostante i vantaggi sopraelencati, non è però un processo semplice da condurre per svariate ragioni, tra cui: la competitività con la HER (Hydrogen Evolution Reaction) e la selettività rispetto alla formazione dei prodotti desiderati. Per ovviare al secondo problema è stato necessario ed è tuttora richiesto lo sviluppo e l'utilizzo di catalizzatori appropriati. [13]

La riduzione elettrocatalitica è una tecnica di reazione multistep ad accoppiamento protonico, che coinvolge un elettrolita, una membrana protonica selettiva ed un catodo con proprietà catalitica per il processo di riduzione. La membrana permette solamente agli ioni di passare ed evita il mescolamento tra le soluzioni dei compartimenti anodico e catodico mantenendo comunque il contatto elettrico. [14]

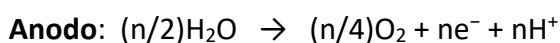
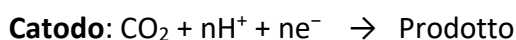
Il biossido di carbonio assieme ad un elettrolita adatto viene introdotto nel compartimento catodico, nel quale ha luogo la riduzione della CO<sub>2</sub> una volta che un elevato voltaggio viene applicato agli elettrodi. All'anodo ha luogo l'ossidazione dell'acqua, dove si generano protoni che migrano al catodo e partecipano al processo catodico portando alla formazione di diversi prodotti e di idrogeno molecolare. [15]

Come viene mostrato nella *Tabella 1*, la riduzione del biossido di carbonio può portare alla formazione di prodotti diversi tra loro.

**Tabella 1.** Esempi di reazioni di riduzione della CO<sub>2</sub> con corrispondenti potenziali standard di riduzione a pH = 7.

Reazione	Prodotto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$E^\circ$ vs. NHE (V)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	-1.90	-
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$	HCOOH	-427	-0.61	-361
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	CO	-110	-0.53	-137
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	CH <sub>2</sub> O	-109	-0.48	-102
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	CH <sub>3</sub> OH	-239	-0.38	-166
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	CH <sub>4</sub>	-74	-0.24	-51
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	H <sub>2</sub>	-	-0.41	0

Le reazioni generali al catodo e all'anodo per l'elettroriduzione catalitica del biossido di carbonio sono:



Le prestazioni della riduzione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> ad acido formico sono determinate principalmente dall'efficienza faradica, densità di corrente, selettività, resa e velocità di reazione. [14]

Vedremo nei paragrafi successivi che il processo è fortemente influenzato da diversi fattori come il tipo di catalizzatore utilizzato, la geometria degli elettrodi, il tipo di elettroliti e vari parametri chimico-fisici quali per esempio temperatura e pressione.

#### 4.1 CATALIZZATORI

La riduzione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> per via elettrocatalitica richiede appunto l'utilizzo di catalizzatori specifici per la buona riuscita della reazione.

Il catalizzatore, che è presente nel catodo, serve ad accelerare il processo di riduzione, influenzando la velocità di reazione totale agendo sui siti attivi favorendo l'adsorbimento dei reagenti. Esso svolge un ruolo fondamentale perché la fase iniziale della conversione richiede l'attivazione della molecola di CO<sub>2</sub>, data la sua elevata stabilità denotata anche dall'alto potenziale redox negativo di -1,9 V (vs. NHE) per la formazione dell'intermedio radicale CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>. I catalizzatori operano quindi formando un legame chimico con la CO<sub>2</sub> stabilizzando il radicale CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> e determinando un potenziale redox meno negativo. [16]

Sono stati studiati diversi tipi di catalizzatori che possono essere classificati in base alla composizione in metallici, metallorganici, composti di metalli e carbonio.

Nella *Tabella 2* sono elencati i principali catalizzatori in fase omogenea attivi rispetto alla riduzione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> ad acido formico, in relazione all'efficienza faradica, alla densità di corrente ed al tipo di elettrolita. [13]

#### 4.1.1 SISTEMI STAGNO CATALIZZATI

Gli elementi metallici tra cui piombo (Pb), stagno (Sn), rame (Cu), indio (In), zinco (Zn) e bismuto (Bi) sono catalizzatori ben noti per la riduzione della CO<sub>2</sub>. Oltre ad avere elevata sovratensione per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), tali catalizzatori metallici permettono la stabilizzazione dell'intermedio di reazione. [17]

Numerosi sono i fattori che influenzano la reazione e la sua buona riuscita. Lo scopo delle ricerche eseguite in tale ambito è di osservare e trovare il catalizzatore migliore in termini di efficienza, selettività e velocità di reazione.

Tra i catalizzatori metallici il catalizzatore che si è rivelato più promettente e che ha portato a risultati piuttosto soddisfacenti è il catalizzatore a base di stagno.

Lo stagno presenta ottime caratteristiche ambientali ed economiche come la bassa tossicità, il basso costo e l'abbondanza in natura. Inoltre, è selettivo e parecchio attivo rispetto alla catalisi elettrochimica della CO<sub>2</sub> ad acido formico. [4]

**Tabella 2.** Confronto tra diversi catalizzatori a base metallica per la riduzione della CO<sub>2</sub> ad acido formico/formiato.

Catalizzatore	Elettrolita	$E_{app}$ vs RHE <sup>a</sup> (V)	FE (%) <sup>b</sup>	$j$ (mA·cm <sup>2</sup> )
Lega Pd–Sn	0.5 M KHCO <sub>3</sub>	-0.26	≈100	-
Lega Pd <sub>15</sub> M <sub>85</sub> (Co, Ni)	1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.4	≈100	>20
Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> nanostrati	0.5 M NaHCO <sub>3</sub>	-1.1	≈100	18
Nanotubi Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 M KHCO <sub>3</sub>	-1.05	≈100	60
Elettrodo Bi/Cu	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-0.8	91.3	3,08
BiO <sub>x</sub> /C	0.5 M NaHCO <sub>3</sub>	-1.13	96	12,5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NGQDs	0.5 M KHCO <sub>3</sub>	-0.9	≈100	29,3
Elettrodo Sn/SnO <sub>x</sub>	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.2	89.6	11,2
OE-Sn <sup>c</sup>	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.1	85	6
Elettrodo Sn/SnO <sub>x</sub>	0.5 M NaHCO <sub>3</sub>	-0.7	≈100	7,9
Nanocristalli di ossido di Sn	0.1 M NaHCO <sub>3</sub>	-0.36	93.6	10,2
Sn(S)	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-0.75	93	55
Elettrodo solido di In	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.06	95%	5
Elettrodo di In anodizzato	0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.75	≈83	-
In(S)	0.5 M KHCO <sub>3</sub>	-0.98	93	84
Film derivati da ossidi di Pb	0.5 M NaHCO <sub>3</sub>	-1.0	≈100	15
Elettrodo ai nanostrati di Pb	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.0	94.1	-
Lega PbSn	[EMIM][OTf] : MeCN : H <sub>2</sub> O (81 : 14 : 5)	-1.95	94	60
Lega CuSn <sub>3</sub>	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-0.5	95	33
GDE-In <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub>	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.2	≈92	15
Leghe in nano scala In-Sn	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.2	78.6	9,6
Bi–Sn/CF	0.5 M KHCO <sub>3</sub>	-1.14	96	-

<sup>a</sup>Potenziale applicato. <sup>b</sup>Efficienza faradica. <sup>c</sup>Lamina di Sn ricoperto da uno strato di ossido.

A titolo esemplificativo, alcune ricerche hanno osservato la riduzione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> utilizzando un elettrodo a diffusione di gas (GDE) rivestito con Sn, notando una sostanziale influenza dello Sn sia sulla velocità che sull'efficienza della reazione. In particolare, è stata ottenuta un'efficienza del 70% ed una velocità pari a  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . [18]

Al fine della buona riuscita del processo è necessario controllare inoltre anche le dimensioni delle particelle di Sn. Infatti, è stato osservato che particelle delle dimensioni di 150 nm sono più efficienti rispetto a particelle di qualsiasi altra dimensione. [18]

Anche la quantità di Sn presente sull'elettrodo è un fattore che influenza il processo. È stato osservato che minori sono le quantità di catalizzatore presenti sull'elettrodo, maggiore è l'efficienza faradica relativamente alla formazione del prodotto di reazione  $\text{HCOO}^-$ . Quantità ottimali sono da considerarsi comprese tra 0.1-0.75  $\text{mg/cm}^2$  di catalizzatore. [19]

Un'ulteriore caratteristica che è stata osservata portare risultati migliori in termini di efficienza faradica e di densità di corrente è la presenza di Sn sia allo stato metallico come  $\text{Sn}^0$ , sia come ossido di stagno  $\text{SnO}_x$  sulla superficie dell'elettrodo. [20]

L'impiego di elevati potenziali elettrodici e densità di corrente troppo basse ne hanno invece ostacolato lo sviluppo. [4] Inoltre, anche la stabilità dell'elettrodo nel tempo è una caratteristica da tenere in considerazione e fattori come la degradazione catodica della superficie catalitica, la deposizione di specie non catalitiche come gli intermedi di reazione e la deposizione di specie metalliche provenienti dall'elettrolita, sono aspetti da tenere in considerazione al fine di allungare la vita dell'elettrodo. [21]

## 4.2 ELETTRODI

Diverse tipologie di elettrodi sono state studiate durante gli anni, cercando di trovare l'elettrodo che avesse la miglior selettività. Le tipologie di elettrodi si distinguono in base alla loro composizione e funzionamento.

L'**elettrodo di base** consiste in un substrato ed in uno strato di catalizzatore depositato superficialmente. Come già detto nel paragrafo 4.1, una funzione primaria che deve avere l'elettrodo è che dev'essere particolarmente selettivo rispetto alla reazione di formazione dell'acido formico, caratteristica che non è solamente attribuibile al tipo di catalizzatore, bensì anche alla tipologia di elettrodo.



Un'ulteriore caratteristica che deve avere è quella di riuscire ad adsorbire la CO<sub>2</sub> sulla propria superficie e permettere che essa reagisca con un sito attivo del catalizzatore. Inoltre, deve poter trasferire l'acido formico formatosi alla soluzione elettrolitica, permettendo comunque con facilità il trasferimento elettronico e protonico all'interno del sistema elettrochimico.

Gli **elettrodi metallici** sono tra i più selettivi rispetto alla reazione di formazione dell'acido formico, e sono formati appunto da metalli quali per esempio Pb, Hg, In, Sn, Cd. L'impiego di metalli come elettrodi è dovuto al fatto che essi coordinano molto bene il carbonio della molecola di biossido di carbonio. La formazione del legame avviene attraverso il trasferimento di elettroni dalla CO<sub>2</sub> agli orbitali metallici non occupati come donazione, susseguita da una retrodonazione dagli orbitali metallici occupati all'orbitale più basso non riempito della CO<sub>2</sub>. La retrodonazione dagli orbitali d di un atomo metallico all'orbitale di antilegame  $\pi^*$  della CO<sub>2</sub> stabilizza il legame di coordinazione.[14]

Una delle problematiche degli elettrodi metallici è che nonostante abbiano un'ottima efficienza faradica, presentano un limite sulla velocità di produzione dell'acido. Per contrastare questo problema è possibile aumentare la densità di corrente al fine di aumentare la produttività senza compromettere l'efficienza faradica della reazione. Tuttavia l'aumento della densità di corrente è a sua volta limitato dalla scarsa solubilità della CO<sub>2</sub> nella soluzione elettrolitica acquosa. Inoltre, a densità di corrente elevate aumenta purtroppo anche la competitività della reazione di formazione dell'idrogeno. Questo aspetto comporta che le quantità, in valore assoluto, di acido formico ottenibili per un impiego di tale metodologia in ambito industriale non siano ancora soddisfacenti.

Gli **elettrodi a diffusione gassosa** (GDE) sono una delle alternative più valide in questo ambito. Le velocità del processo sono maggiori rispetto agli elettrodi piatti convenzionali poiché l'area effettiva è maggiore. Questi elettrodi, infatti, sono formati da uno strato poroso di catalizzatore e uno strato di carbonio idrofobo noto come mezzo di diffusione (Fig.2). Lo strato di carbonio idrofobo incorpora uno strato macroporoso ed uno microporoso di diffusione del gas, che vengono utilizzati esclusivamente per fornire supporto meccanico allo strato, sempre poroso, di catalizzatore. Inoltre, data la sua porosità permette la diffusione della CO<sub>2</sub> nello strato di catalizzatore, nonché la conduttività elettronica dal collettore di corrente e dal circuito esterno alla superficie

catalitica. Il potenziale di un GDE è fortemente influenzato da diversi fattori quali l'equilibrio tra fenomeni di trasporto e la cinetica di reazione. [22]

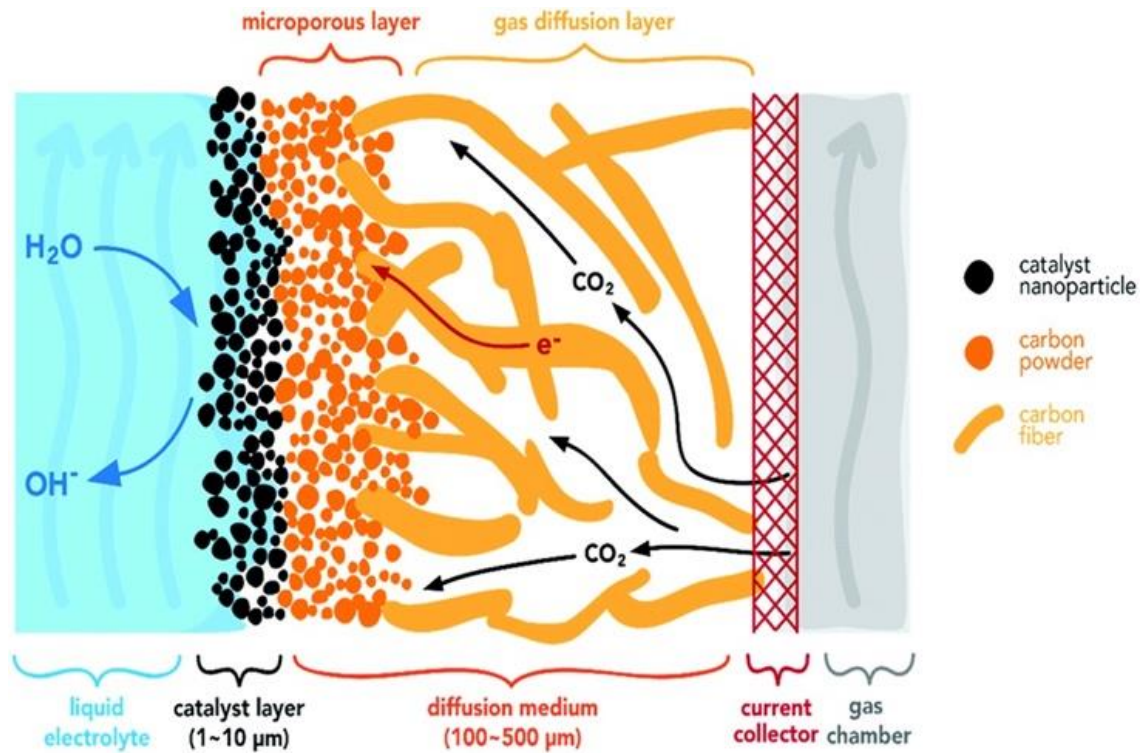


Fig. 2. Una rappresentazione schematica di elettrodi a diffusione di gas [22].

Questa tipologia di elettrodi permette di ottenere efficienze faradiche e densità di corrente molto elevate. Oltre a questi due aspetti fondamentali bisogna però anche considerare la sovratensione necessaria per eseguire la reazione a velocità ragionevoli. L'ottimizzazione del catalizzatore e la riduzione delle resistenze al trasferimento elettronico ed al trasporto di massa all'interno dell'elettrodo, sono quindi aspetti di vitale importanza in cui la ricerca si sta focalizzando al fine di evitare un eccessivo aumento della sovratensione di reazione che porterebbe alla formazione di prodotti indesiderati oltre ad un eccessivo dispendio energetico..

## 4.3 SOLUZIONI ELETTROLITICHE

### 4.3.1 SOLUZIONI ELETTROLITICHE ACQUOSE

L'elettrolita gioca un ruolo cruciale che influenza l'esito della riduzione elettrocatalitica della  $\text{CO}_2$  ad acido formico. Le soluzioni elettrolitiche si suddividono in soluzioni elettrolitiche acquose e non acquose.

La concentrazione, la composizione, il pH e le specie cationiche dell'elettrolita acquoso sono fattori essenziali da considerare per un'adeguata riduzione elettrocatalitica. Inoltre, al fine di limitare la reazione di evoluzione ad idrogeno (HER) l'utilizzo di un adeguato elettrolita è essenziale, in quanto permette di limitare la sovratensione da applicare.

Al fine di determinare l'influenza dell'elettrolita, sono stati effettuati alcuni studi sull'elettrodo di stagno (Sn) abbinato a quattro tipi di elettroliti diversi quali: il solfato acido di potassio ( $\text{KHSO}_4$ ), l'idrossido di potassio (KOH), il cloruro di potassio (KCl) ed il carbonato acido di potassio ( $\text{KHCO}_3$ ).

Il KCl ha dato la più alta efficienza faradica per la formazione di acido formico a -1,4 V (contro Ag/AgCl) a causa dell'elevata nucleofilicità degli ioni  $\text{Cl}^-$  presenti nell'elettrolita che ne hanno diminuito la sovratensione. Inoltre, anche il bicarbonato di potassio ( $\text{KHCO}_3$ ) è stato utilizzato per la riduzione della  $\text{CO}_2$  ad  $\text{HCOOH}$  in combinazione con diversi elettrodi metallici come Cu, Hg, Sn e Pd [23].

Il problema imputabile agli elettroliti acquosi però è la bassa solubilità della  $\text{CO}_2$ , la quale comporta una bassa efficienza del processo. Uno studio effettuato confrontando diversi elettroliti tra loro ha osservato che  $\text{KHCO}_3$  mostra un eccellente potenziale di riduzione che facilita la formazione di  $\text{HCOOH}$  con un FE del 78,5%, mentre il carbonato acido di sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) porta invece ad un'efficienza faradica del 64,7% a 2,5 V. Osservando sempre le efficienze faradiche, è stata inoltre osservata un'efficienza faradica insignificante utilizzando elettroliti come  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ed  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . [24]

Molto importante da considerare è la separazione dell'acido formico dall'acqua e dagli eventuali solventi organici presenti. L'acido formico infatti forma una miscela azeotropica con l'acqua che a pressione atmosferica è composta dal 77,6% wt di HCOOH. Aumentando la pressione aumenta conseguentemente anche la concentrazione di acido formico nella soluzione estratta. Tuttavia bisogna prestare attenzione all'aumentare della temperatura di ebollizione della miscela che potrebbe denaturare l'acido formico.

Attraverso l'utilizzo di un solvente organico utilizzato per estrarre l'acido formico presente in soluzione dalla cella elettrolitica, ed attraverso successiva distillazione azeotropica ad alta pressione, è stato studiato un processo che permette di ottenere HCOOH ad una concentrazione finale pari all' 85 %. [25]

#### 4.3.2 SOLUZIONI ELETTROLITICHE NON ACQUOSE

Elettroliti non acquosi come l'acetonitrile, la dimetilformammide ed il metanolo sono esempi di soluzioni elettrolitiche non acquose. Il vantaggio riconducibile al loro utilizzo risiede nella migliore solubilità del biossido di carbonio al loro interno rispetto alle soluzioni acquose, caratteristica osservata soprattutto nei liquidi ionici contenenti fluoro a causa della forte interazione con la CO<sub>2</sub>.

L'impiego di elettroliti organici come 1-butil-3-metilimidazolio-esafluorofosfato ed 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato in combinazione con Sn e Pb come catodo ha riportato un'efficienza faradica del 91,6% relativamente alla formazione di acido formico. [26]

Infine, sono state osservate anche miscele di elettroliti composte da una piccola quantità di acqua disciolta al loro interno. È stato osservato che una piccola quantità d'acqua disciolta all'interno di soluzioni elettrolitiche organiche favorisce l'efficienza faradica e la densità di corrente. Infatti, utilizzando elettrodi di Pb e Sn in miscele ternarie di elettroliti costituite da 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (14,7 wt%), H<sub>2</sub>O (11,7 wt %) e acetonitrile nell'elettrodo a base di PbO<sub>2</sub>, è stato possibile arrivare al 95% di efficienza faradica con densità di corrente del 40,8 mA cm<sup>-2</sup>. [27]

Quindi la presenza di acqua migliora significativamente la dissociazione del liquido ionico il che è vantaggioso per la riduzione della CO<sub>2</sub>.

### 4.3.3 pH

Riguardo il pH della soluzione elettrolitica è stato osservato che un pH alto porta ad una scarsa conversione di CO<sub>2</sub> ad acido formico. Anche se la massima efficienza faradica per la formazione di HCOOH è stata rilevata a pH 4 a 20°C, è stato notato che il pH ottimale della soluzione elettrolitica deve essere neutro.

Un inconveniente che si verifica durante la riduzione è il rilascio di ioni OH<sup>-</sup> al catodo che aumentano il pH dell'elettrolita nel suo intorno, diminuendo così la concentrazione di CO<sub>2</sub> disciolta nella soluzione elettrolitica, comportando una diminuzione dell'efficienza faradica complessiva del processo. [23]

## 4.4 INFLUENZA DI TEMPERATURA E PRESSIONE

È stato osservato che un aumento della pressione nella reazione di riduzione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> ad acido formico porta ad un miglioramento nelle rese di produzione. Studiando l'andamento della reazione ad una pressione della CO<sub>2</sub> di 20 atm, per tre diversi elettrodi metallici come Pb, Hg ed In, è stata osservata la formazione di acido formico con un'efficienza faradica superiore al 90%. L'aumento dell'efficienza faradica è dovuta ad un aumento che la pressione ha sulla densità di corrente. [28]

Anche l'effetto della temperatura sull'efficienza faradica e sulla densità di corrente è importante. In questo caso un aumento della temperatura causa una diminuzione dell'efficienza faradica, come anche dimostrato per elettrodi di In, Sn e Pb. Per l'elettrodo di In è stata osservata un'efficienza faradica di circa il 100% per la produzione di HCOOH tra i 20 ed i 60 °C e del 44,5% a 100 °C. Per l'elettrodo di Sn l'efficienza faradica relativamente alla formazione di HCOOH è del 99,2% a 20 °C. [29]

#### 4.5 MECCANISMO DI REAZIONE

La reazione di riduzione elettrocatalitica della  $\text{CO}_2$  ad acido formico non si basa su un meccanismo univoco bensì sono possibili diverse strade percorribili (Fig. 3).

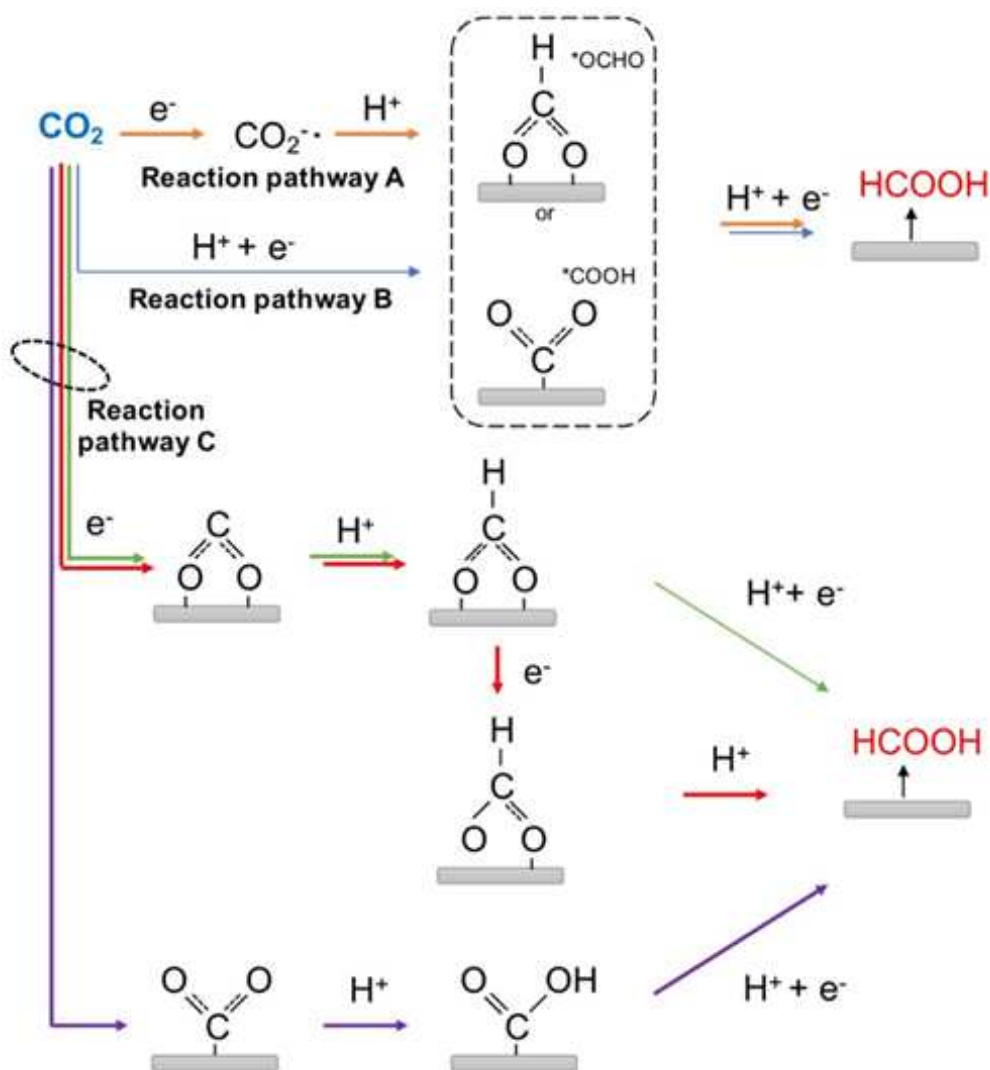


Fig. 3. Rappresentazione schematica dei possibili meccanismi di riduzione elettrocatalitica della  $\text{CO}_2$  ad acido formico [2]

Considerando un primo meccanismo di reazione (percorso A) è possibile suddividerlo in tre passaggi. Nel primo passaggio si forma il radicale anione  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  in soluzione grazie al trasferimento di un elettrone al biossido di carbonio. Il secondo passaggio consiste in un trasferimento protonico dall'acqua portando alla formazione di due possibili intermedi

adsorbiti via l'atomo di carbonio,  $*COOH$ , oppure via gli atomi di ossigeno,  $*OCHO$ . Infine, nel terzo ed ultimo step vi è un ultimo trasferimento protonico ed elettronico per formare acido formico.

Il secondo meccanismo di reazione ipotizzato coinvolge invece un trasferimento accoppiato protone-elettrone, il quale conduce anch'esso alla formazione dei possibili intermedi  $*COOH$  e  $*OCHO$  seguito poi da un secondo trasferimento accoppiato protone-elettrone che porta alla formazione di acido formico (percorso B).

Una terza tipologia di meccanismo di reazione proposto per elettrodi di Sn assume che nel primo passaggio si ha l'adsorbimento della  $CO_2$  sulla superficie elettrodica (percorso C). Nel secondo step si ha la riduzione catodica della  $CO_2$  a  $CO_2^{*-}$  adsorbito coinvolgendo così un primo trasferimento elettronico. Il radicale anione viene poi protonato per dare i soliti intermedi adsorbiti. Infine, si ha un'ulteriore riduzione catodica accoppiata ad (o seguita da) una protonazione ottenendo così acido formico. È stato appurato che il *rate-determining* step di questa reazione è il primo trasferimento elettronico alla  $CO_2$  adsorbita superficialmente per generare l'intermedio  $CO_2^{*-}$  adsorbito. Inoltre, come visto nel percorso A e B, è stato osservato che nel caso l'atomo legato fosse l'ossigeno, allora l'atomo di carbonio viene protonato per generare  $*OCHO$ . Nel caso invece fosse l'atomo di carbonio a legarsi alla superficie catalitica, allora un atomo di ossigeno viene protonato per formare  $*COOH$ . [30]

Il motivo per cui l'elettrodo di stagno è preferito data la sua buona selettività rispetto alla formazione di acido formico, risiede nel fatto che forma l'intermedio  $*OCHO$  grazie alla sua caratteristica di ossofilicità. È così favorita la formazione dell'intermedio  $*OCHO$  rispetto all'intermedio  $*COOH$ . Inoltre, è stato notato che i catalizzatori di Sn sono caratterizzati da un debole legame ad idrogeno sulla superficie metallica prevenendo così la HER ovvero la reazione di formazione di idrogeno molecolare. [30]

Purtroppo, però una particolarità di questa reazione è che si possono ottenere prodotti diversi e talvolta indesiderati provenienti da reazioni concorrenti. Infatti, una volta completato il trasferimento protonico è possibile ottenere acido formico/formiato ma anche altri sottoprodotti derivanti da reazioni parallele.

## 5. CONCLUSIONI

La ricerca sulla riduzione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> ad acido formico è ancora in una fase di sviluppo. Nonostante siano state sviluppate nuove tipologie di catalizzatori e condizioni operative ottimali per questo processo, non è ancora possibile impiegare tale tecnica in applicazioni in ambito industriale.

Come è stato osservato in questo elaborato di tesi, questa metodologia porta con sé dei limiti tecnologici quali tra i tanti: l'alto voltaggio che dev'essere impiegato, la bassa solubilità del biossido di carbonio e la bassa stabilità dei catodi nel tempo.

Questi limiti tecnici sono causa di una bassa quantità di CO<sub>2</sub> convertita e soprattutto di una non elevata resa di reazione relativamente alla quantità di acido formico che si ottiene.

Per essere impiegato in scala industriale tale processo dovrebbe infatti avere contemporaneamente densità di corrente maggiori di 100 mA\*cm<sup>-2</sup>, efficienze faradiche maggiore del 90% e le concentrazioni di acido formico ottenuto dovrebbero essere maggiori del 20 % wt in acqua.

Nonostante quindi le elevate potenzialità di questa tecnica, che permetterebbe di ottenere un reagente chimico di fondamentale importanza per l'industria, convertendo un prodotto di scarto presente in grande quantità nell'atmosfera quale il biossido di carbonio, allo stato attuale delle cose non è purtroppo ancora possibile impiegare tale metodologia in applicazioni industriali su larga scala.

In conclusione, la riduzione elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> ad acido formico rappresenta una grande opportunità per il futuro se migliorata per un impiego in ambito industriale.



## Bibliografia

- [1] <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> ; accesso in rete 20/07/2021
- [2] Proietto, F; Patel, U; Galia, A; Scialdone, O; *Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to formic acid using a Sn based electrode*, *Electrochim. Acta*, 2021, 389, 138753
- [3] Pérez-Fortes, M; Schöneberger, J C; Boulamanti, A; Harrison, G; Tzimas, E; *Formic acid synthesis using CO<sub>2</sub> as raw material: techno-economic and environmental evaluation and market potential*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016, 41, 16444–16462
- [4] Hori, Y; Wakabe, H; Tsukamoto, T; Koga, O; *Electrocatalytic process of CO selectively in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media*, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 1833–1839
- [5] [https://www.treccani.it/enciclopedia/effetto-serra\\_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/](https://www.treccani.it/enciclopedia/effetto-serra_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/) ; accesso in rete 20/07/2021.
- [6] Guo, Y; Qian, C; Wu, Y; Liu, J; Zhang, X; Wang, D; Zhao, Y; *Porous catalytic membranes for CO<sub>2</sub> conversion*, *J. Energy Chem.*, **2021**, 63, 74-86
- [7] Zhiqiang, Z; Feng, H; Yurui, X; Yuliang, L; *Loading Nickel Atoms on GDY for Efficient CO<sub>2</sub> Fixation and Conversion*, *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, 38, 92-98
- [8] Hao, L; Kang, L; Huang, H; Ye, L; Han, K; Yang, S; Yu, H; Batmunkh, M; Zhang, Y; Ma, T; *Surface-Halogenation-Induced Atomic-Site Activation and Local Charge Separation for Superb CO<sub>2</sub> Photoreduction*, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1900546
- [9] Brunetti, A; Pomilla, F R; Marci, G; Garcia-Lopez, E I; Fontananova, E; Palmisano, L; Barbieri, G; *CO<sub>2</sub> reduction by C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Nafion photocatalytic membrane reactor as a promising environmental pathway to solar fuels*, *Appl. Catal. B*, **2019**, 255, 117779
- [10] Sheu, J K; Liao, P H; Lee, Y C; Wang, H K; Lee, M L; *Photoelectrochemical Generation of Hydrogen and Formic Acid Using GaN Films Decorated with TiO<sub>2</sub>/Ag Nanoparticles Composite Structure as Photoelectrodes*, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 9591–9598
- [11] Pawar, A U; Kim, C W; Nguyen-Le, M-T; Kang, Y S; *General Review on the Components and Parameters of Photoelectrochemical System for CO<sub>2</sub> Reduction with in Situ Analysis*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7, 7431–7455

- [12] Ryi, S K; Lee, S W; Park, J W; Oh, D K; Park, J S; Kim, S S; *Combined steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane using catalytic nickel membrane for gas to liquid (GTL) process*, Catal. Today, **2014**, 236, 49–56
- [13] Ding, P; Zhao, H; Li, T; Luo, Y; Fan, G; Chen, G; Gao, S; Shi, X; Lu, S; Sun, X; *Metal-based electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to formic acid/formate*, J. Mater. Chem. A, **2020**, 8, 21947
- [14] Duarah, P; Haldar, D; Yadav, V; Mihir, K P; *Progress in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid: A review on current trends and future prospects*, J. Environ. Chem. Eng., **2021**, 9, 106394
- [15] Zhang, F; Zhang, H; Liu, Z; *Recent advances in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>*, Curr. Opin. Green Sustain. Chem., **2019**, 16, 77–84
- [16] Birdja, Y Y; Pérez-Gallent, E; Figueiredo, M C; Göttle, A J; Calle-Vallejo, F; Koper, M T M; *Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels*, Nat. Energy, **2019**, 4, 732–745
- [17] Irtem, E; Andreu, T; Parra, A; Hernández-Alonso, M D; García-Rodríguez, S; Riesco-García, J M; Penelas-Pérez, G; Morante, J R; *Low-energy formate production from CO<sub>2</sub> electroreduction using electrodeposited tin on GDE*, J. Mater. Chem. A, **2016**, 4, 13582–13588
- [18] Del Castillo, A; Alvarez-Guerra, M; Irabien, A; *Continuous electroreduction of CO<sub>2</sub> to formate using Sn gas diffusion electrodes*, AIChE J., **2014**, 60, 3557–3564
- [19] Del Castillo, A; Alvarez-Guerra, M; Solla-Gullón, J; Sáez, A; Montiel, V; Irabien, A; *Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate using particulate Sn electrodes: effect of metal loading and particle size*, Appl. Energy, **2015**, 157, 165–173
- [20] Chen, Y; 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*, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 1986–1989
- [21] Chiacchiarelli, L M; Zhai, Y; Frankel, G S; Agarwal, A S; Sridhar, N; *Cathodic degradation mechanisms of pure Sn electrocatalyst in a nitrogen atmosphere*, J. Appl. Electrochem., **2012**, 42, 21–29

- [22] Weng, L-C; Bell, A T; Weber, A Z; *Modeling gas-diffusion electrodes for CO<sub>2</sub> reduction*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2018**, 20, 16973–16984
- [23] Wang, Y; Liu, J; Wang, Y; Al-Enizi, A M; Zheng, G; *Tuning of CO<sub>2</sub> reduction selectivity on metal electrocatalysts*, Small, **2017**, 13, 1701809
- [24] Yadav, V; Purkait, M K; *Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to HCOOH using zinc and cobalt oxide as electrocatalysts*, New J. Chem., **2015**, 39, 7348–7354
- [25] Laitinen, A T; Parsana, V M; Jauhiainen, O; Huotari, M; van den Broeke, L J P; de Jong, W; Vlugt, T J H; Ramdin, M; *Liquid–liquid extraction of formic acid with 2-methyltetrahydrofuran: Experiments, process modeling, and economics*, Ind. Eng. Chem., **2021**, 60, 5588–5599
- [26] Zhu, Q; Ma, J; Kang, X; Sun, X; Liu, H; Hu, J; Liu, Z; Han, B; *Efficient reduction of CO<sub>2</sub> into formic acid on a lead or tin electrode using an ionic liquid catholyte mixture*, Angew. Chem., **2016**, 128, 9158–9162
- [27] Wu, H; Song, J; Xie, C; Hu, Y; Han, B; *Highly efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into formic acid over lead dioxide in an ionic liquid–catholyte mixture*, Green. Chem., **2018**, 20, 1765–1769
- [28] Todoroki, M; Hara, K; Kudo, A; Sakata, T; *Electrochemical reduction of high pressure CO<sub>2</sub> at Pb, Hg and In electrodes in an aqueous KHCO<sub>3</sub> solution*, J. Electroanal. Chem., **1995**, 394, 199–203
- [29] Mizuno, T; Ohta, K; Sasaki, A; Akai, T; Hirano, M; Kawabe, A; *Effect of temperature on electrochemical reduction of high-pressure CO<sub>2</sub> with In, Sn, and Pb electrodes*, Energy Sources, **1995**, 17, 503–508
- [30] Proietto, F; Galia, A; Scialdone, O; *Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to HCOOH at tin cathode: development of a theoretical model and comparison with experimental results*, ChemElectroChem, **2019**, 6, 162–172