

DOI: 10.17516/1998-2836-0322

EDN: XTDQRK

УДК 541.138; 544.653.3

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate in Acetylene Black Gas Diffusion Electrode with a Lead Catalyst

Gennady A. Kolyagin*,

Tatiana A. Kenova and Oxana P. Taran

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RA
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 04.10.2022, received in revised form 27.10.2022, accepted 01.11.2022

Abstract. The influence of methods for fabrication of gas diffusion electrodes (GDE) based on A437E acetylene black on the electrochemical CO₂ reduction formate was studied. A technique was developed for supporting a lead catalyst to carbon-graphite material. The electrochemical characteristics of the electrodes were studied by cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and preparative potentiostatic electrolysis. The electrodes sintered under pressure was shown to have a more stable three-phase boundary, which prevents the electrodes from getting wet and, accordingly, improves the CO₂ electroreduction process parameters. On these electrodes the potassium formate solutions with a concentration of up to 14 g/l at –1.9 V with 80–90 % current efficiency were produced.

Keywords: carbon dioxide, formic acid, formate, electrocatalytic reduction, gas diffusion electrode, electrochemical impedance spectroscopy.

Acknowledgment. The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS (project 0287–2021–0012) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: kolyagin@icct.ru

Citation: Kolyagin, G.A., Kenova, T.A., Taran, O.P. Electrochemical reduction of carbon dioxide to formate in acetylene black gas diffusion electrode with a lead catalyst. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(4), 601–611. DOI: 10.17516/1998-2836-0322



Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в сажевом газодиффузионном электроде со свинцовым катализатором

Г. А. Колягин*, Т. А. Кенова, О. П. Таран

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Исследовано влияние способов изготовления газодиффузионных электродов (ГДЭ) на основе ацетиленовой сажи А437Э на процесс электрохимического восстановления CO_2 до формиата. Разработана методика нанесения свинцового катализатора на углеграфитовый материал. Электрохимические характеристики электродов исследованы методами циклической и линейной вольтамперометрии, электрохимического импеданса и препаративного потенциостатического электролиза. Показано, что электроды, спеченные под давлением, обладают более устойчивой трехфазной границей, что препятствует промоканию электродов и, соответственно, способствует повышению показателей процесса электровосстановления CO_2 . На данных электродах получены растворы формиата калия с концентрацией до 14 г/л при потенциале – 1,9 В с выходом по току 80–90 %.

Ключевые слова: диоксид углерода, муравьиная кислота, формиат, электрокаталитическое восстановление, газодиффузионный электрод, спектроскопия электрохимического импеданса.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания для Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Колягин, Г. А. Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в сажевом газодиффузионном электроде со свинцовым катализатором / Г. А. Колягин, Т. А. Кенова, О. П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(4). С. 601–611. DOI: 10.17516/1998-2836-0322

Введение

Повышение концентрации двуокиси углерода в атмосфере, вызванное деятельностью человека, негативно сказывается на климате Земли, поэтому в настоящее время большое внимание уделяется исследованиям по снижению выбросов CO_2 в атмосферу и использованию двуокиси углерода в различных областях производства, в частности, для производства

ценных продуктов. Одним из перспективных подходов к утилизации CO_2 является его электрокаталитическое восстановление с использованием возобновляемых источников энергии (солнце, ветер и т.п.) в такие продукты как, например, формиат (муравьиная кислота), метанол, этилен, окись углерода [1, 2]. Перспективность этого подхода обусловлена тем, что, согласно прогнозам, стоимость электроэнергии, получаемой с помощью возобновляемых источников, будет снижаться по мере совершенствования технологий. Поэтому исследования, направленные на разработку высокоэффективного процесса электровосстановления CO_2 , являются актуальными.

Перспективными продуктами восстановления CO_2 являются муравьиная кислота и её соли. Для получения этих продуктов CO_2 необходимо восстановить, используя всего 2 электрона, что является значительным преимуществом рассматриваемого процесса перед восстановлением двуокиси углерода до метанола, метана или этилена [3]. Восстановление CO_2 до формиата протекает по реакции:



Главным конкурирующим процессом является выделение водорода по реакции:



Муравьиная кислота (формиат) является очень ценным и безвредным для окружающей среды сырьем для многих промышленных процессов. Формиат – это один из наиболее интересных продуктов с точки зрения обратимого накопления энергии, поскольку он стабилен, нетоксичен, не вызывает коррозии и может быть использован в топливных элементах для выработки электроэнергии [4].

Хорошо известно, что восстанавливают CO_2 до ионов формиата в щелочной среде металлы с высоким перенапряжением выделения водорода, такие как Pb, Sn, Bi, Hg, In и т.п. [2, 3]. Примечательно, что электроды с нанесёнными на углеродную основу наночастицами Pb обладают большей активностью по сравнению с электродами, содержащими Bi и Sn [5]. Электрокатализаторы на основе свинца обладают превосходной селективностью в отношении образования формиатов [3, 6–8].

Однако низкая растворимость диоксида углерода в водных растворах не позволяет получать высокие выходы формиатов в электрохимических ячейках с плоскими электродами. Для устранения ограничений по массопереносу реагента используют газодиффузионные электроды (ГДЭ) [1–3, 9]. Моделирование ГДЭ показывает, что путь диффузии газа к поверхности электрода из соседней газовой фазы составляет около 50 нм для ГДЭ и не менее 50 мкм для плоских электродов через пограничный слой электролита [1]. ГДЭ позволяют значительно увеличить выход формиата по току и производительность электролизёров. К сожалению, в подавляющем большинстве работ исследования свинцовых катализаторов проводили на плоских электродах [6–8], характеристики которых могут значительно отличаться от характеристик ГДЭ. Для увеличения рабочей поверхности электродов часто используют углеродные материалы с нанесёнными на них различными методами катализаторами. Например, в работе [5] на свинцовом катализаторе, осаждённом на саже Vulcan XC 72R, приведён синтез формиата в ГДЭ при плотности тока 35 mA/cm^2 в течение 3 часов с выходом по току 30 %.

Одним из важных факторов, ограничивающих использование ГДЭ, является заполнение их порового пространства водным электролитом, что резко снижает характеристики процесса восстановления CO_2 [9, 10]. Поэтому актуальным является не только разработка новых электрокатализаторов, но и исследование, направленное на улучшение технологии изготовления электродной массы и самих электродов с целью увеличения времени их работы.

Целью данной работы было установление влияния методов нанесения свинца на ацетиленовую сажу А437Э и способов изготовления гидрофобизированных ГДЭов на их смачиваемость и процесс электровосстановления CO_2 до формиатов.

Материалы и методы

Для изготовления электродной массы использовали ацетиленовую сажу А437Э, суспензию политетрафторэтилена (фторопласт 4Д, **ФТ**) и ацетат свинца марки о.с.ч. Использование ацетиленовой сажи обусловлено её большей гидрофобностью по сравнению с другими марками саж. Технология изготовления массы аналогична приведённой в [10, 11]. Электродную массу готовили совместной коагуляцией водных суспензий ФТ и сажи. В отфильтрованную и промытую массу с небольшим количеством воды добавляли ацетат свинца (9 % от веса массы), перемешивали и оставляли на 16 ч. Затем отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды, сушили, размалывали на ножевой мельнице и прогревали на воздухе при 250 °С в течение 1 часа. Из этой массы в пресс-форме изготавливали электроды в виде плоских дисков толщиной 0,5 мм, общей пористостью около 60 об.% на основе покрытой оловом медной сетки толщиной 0,15 мм. Электроды спекали при 360 °С в течение 10 мин между пластинами из нержавеющей стали под давлением 0,2 кг/см² или без давления. Охлаждение электродов проводили на воздухе под нагрузкой или без нагрузки. Отметим, что при 280 °С ацетат свинца разлагается до РЬ О.

Эксперименты по электровосстановлению CO_2 проводили в стеклянной ячейке-электролизере фильтр-прессного типа при 20–25 °С. Электрод, помещенный в обойму из фторопласта, разделял газовую и католитную камеры так, что его фронтальная сторона контактировала с электролитом, а с тыльной стороны продувался аргон или двуокись углерода под давлением 400 мм. вод. ст. (4 кПа). Избыток газов отводился в атмосферу. Все характеристики электрода рассчитывали на единицу видимой фронтальной поверхности (5 см²). Потенциал электрода контролировали на его фронтальной стороне относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭВЛ-1М1). В качестве католита использовали 0,5 М водный раствор KHCO_3 , анолита – тот же раствор или 1 М H_2SO_4 . Католит (26 мл) и анолит разделяли катионообменной мембраной МФ-4СК-100. Противоелектрод – платиновая пластина. Электролиз проводили в потенциостатическом режиме в течение 15–60 мин, затем меняли электролит в катодной камере на его новую порцию и продолжали электролиз. Поляризационные кривые регистрировали при скорости развёртки потенциала 4 мВ/сек.

Для определения концентрации формиата применяли стандартный метод обратного титрования перманганатом калия. Формиат окисляли точным количеством перманганата, а его избыток восстанавливали щавелевой кислотой [12]. Выход по току рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = [(C \times V \times 53.6) / (M \times Q)] \times 100 \%,$$

где: ВТ- выход по току формиата (%), С – концентрация формиата в католите (г/л), V – объём католита (л), 53.6 – количество электричества, необходимое для получения одного моля формиата (А·ч), М – молекулярная масса формиата (45 г), Q – количество электричества, пропущенного через электролизёр (А·ч).

Для определения электрической емкости электродов периодически регистрировали циклические вольтамперные зависимости при скорости развертки потенциала 5–20 мВ/с в 0,5 М КНСО₃ в диапазоне 0.0–0.14 В. Ток заряжения двойного слоя вычисляли как ½ абсолютного значения тока при потенциале –0.075 В между кривыми, полученными при прямой и обратной развертке потенциала. Далее по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости плотности тока заряжения от скорости изменения потенциала определяли емкость на единицу площади габаритной поверхности электрода в мФ/см² [10].

Измерения электрохимического импеданса проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата/гальваностата/FRA BIOLOGIC VSP-300 (Bio-Logic SAS, Clarix, France). Спектры записывали в гальваностатическом режиме при токе 250 мА с амплитудой 50 мА в диапазоне частот 10 кГц–10 мГц. Измерения проводили при подаче с тыльной стороны электрода аргона или СО₂ до и после 10 мин электролиза.

Результаты и обсуждения

Ранее нами показано, что на ГДЭ на основе ацетиленовой сажи А437Э с 40 мас.% ФТ, спечённых под давлением с площадью поверхности сажи 45 м²/г (отнесённой к весу электродной массы), достигаются лучшие показатели процесса электровосстановления кислорода благодаря хорошей устойчивости электрода к смачиванию [11]. Для изучаемого в настоящей работе процесса электровосстановления СО₂ на таких же электродах из чистой сажи без свинца при потенциале –1.9 в электролите обнаружен формиат только в следовых количествах. Далее мы использовали электроды, полученные под давлением и содержащие катализатор – свинец, нанесенный по методике, описанной в методической части.

До проведения препаративного электролиза зарегистрированы поляризационные кривые (рис. 1), полученные в атмосфере аргона (кривая 2) и в присутствии СО₂ (кривая 1). В первом случае протекает катодный процесс выделения водорода из воды (уравнение 2), а во втором с этим процессом конкурирует катодное восстановление СО₂ (уравнение 1). Активность используемого катода в присутствии СО₂ выше, чем при выделении водорода, а кривая 3 показывает высокую эффективность катодного процесса по реакции 2.

Далее изучен препаративный электролиз в области потенциалов –1.5–(–)2.0 В. Наилучшие результаты получены при –1.9 В. На рис. 2 приведены зависимости плотности тока и выхода по току (ВТ) формиата от количества пропущенного электричества при периодической замене электролита. Общее время электролиза 6 часов. Обычно в литературе не указывают на нарабатываемую концентрацию формиата, но это очень важная величина, так как она влияет на трудозатраты по концентрированию и выделению конечного продукта. В [13] получены растворы формиата в щёлочи в пределах 2 г/л. Нарбатываемая концентрация формиата, зависящая от ВТ, времени и плотности тока, находилась в диапазоне значений от 2 до 14 г/л. Наибольшая концентрация формиата получена после 40 минут электролиза при плотности тока 130 мА/см² и ВТ 80 %.

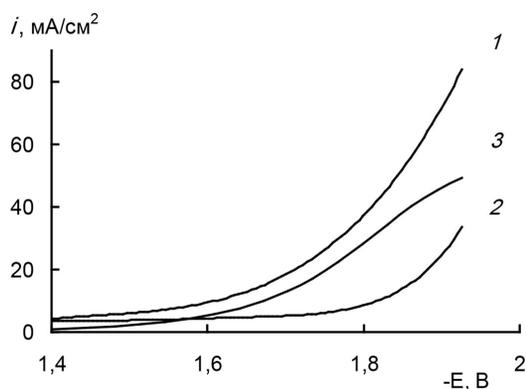


Рис. 1. Поляризационные кривые в присутствии: 1 – CO_2 ; 2 – аргона; 3 – кривая восстановления CO_2 , полученная вычитанием кривой 2 из кривой 1

Fig. 1. Polarization curves, in the presence of: 1 – CO_2 ; 2 – argon; 3 – CO_2 recovery curve calculated by subtracting curve 2 from curve 1

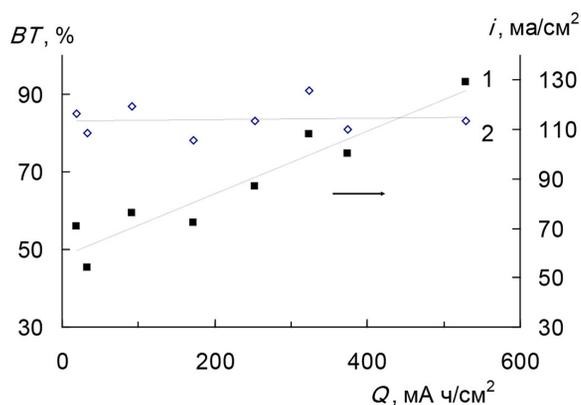


Рис. 2. Зависимость плотности тока – 1 и выхода по току формиата – 2 от количества пропущенного электричества при -1.9 V

Fig. 2. Dependence of the current density – 1 and the current efficiency of formate – 2 on the amount of electricity passed at -1.9 V

Одним из важных для параметров, влияющих на срок эксплуатации ГДЭ, является его смачиваемость. Под действием тока при высоких потенциалах происходит увеличение смачиваемости электрода [10], что приводит к его затоплению и отрицательно сказывается на выходе по току конечного продукта [9, 13]. Это явление обусловлено снижением поверхностной энергии границы раздела жидкость/твёрдое тело. Одним из методов, позволяющих определить изменения смачиваемости ГДЭ, является определение ёмкости двойного слоя методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) [10, 14]. Повышение смачиваемости приводит к увеличению ёмкости. Сравнение ёмкостей работающих и исходных ГДЭ с одинаковой морфологией позволяет определить изменения гидрофильно-гидрофобных свойств и прогнозировать затопление и отказ в работе ГДЭ.

На рис. 3 показана зависимость ёмкости его двойного слоя от прошедшего через электрод количества электричества. В начале процесса ёмкость резко линейно возрастает от 0.7

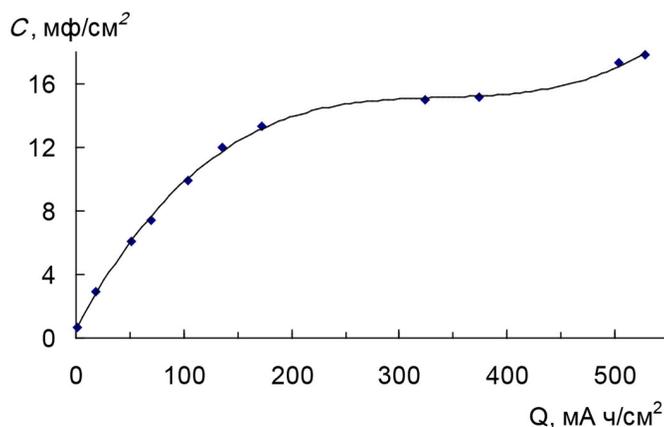


Рис. 3. Влияние прошедшего через электрод количества электричества (Q) на его ёмкость (C)

Fig. 3. The influence of the amount of electricity passed through the electrode (Q) on its capacitance (C)

до 15 мФ/см². Затем зависимость выходит на плато и снова начинает немного увеличиваться, достигая 18 мФ/см² в последней порции электролита. Так как ёмкость двойного слоя возрастает, соответствующая ей смоченная электролитом поверхность увеличивается. Например, в [14] при электровосстановлении CO₂ до СО на серебряном ГДЭ наблюдается увеличение электрохимической ёмкости со временем, что отрицательно влияет на выход по току. Такая же зависимость приведена в [13] при электросинтезе формиата на оловянном катализаторе, нанесённом на ацетиленовую сажу. Полученные нами значения ёмкости значительно превосходят ёмкость плоских пористых электродов. Например, ёмкость электродов из многостенных нанотрубок со свинцом составляет 0,86–1,5 мФ/см² [6]. Поскольку ёмкость пропорциональна площади смоченной поверхности электрода, то для используемых нами ГД электродах величина рабочей поверхности может быть в 10 раз выше, чем для электродов, описанных в литературе.

В нашем случае в данном диапазоне времени работы электрода с увеличением ёмкости происходит увеличение габаритной плотности тока, так как увеличивается участвующая в процессе восстановления поверхность, но выход по току остаётся постоянным. Это показывает, что происходит затопление мелких гидрофильных пор с большой поверхностью, но небольшим общим объемом. В результате объём пор, по которым идёт доставка газа к работающей поверхности, уменьшается незначительно, что не влияет на концентрацию CO₂ в зоне реакции, а значит, и на селективность процесса. К такому же выводу пришли авторы работы [13] при электросинтезе формиата.

Так как окись свинца перед экспериментами специально не восстанавливали до металла, то можно сделать вывод, что PbO может участвовать в процессе восстановления CO₂, как и металлический свинец. В обзоре [9] отмечается, что наличие частиц оксидов свинца улучшает характеристики свинцовых электродов, поскольку увеличивает перенапряжение выделения водорода [7]. Образующийся на поверхности свинца его основной карбонат способствует повышению селективности свинцовых катализаторов (ВТ формиата 97 %) [8].

Электроды, спечённые без давления, работают гораздо хуже, чем спечённые под нагрузкой, что связано с быстрым промоканием электродов. Под давлением уменьшается количество

гидрофобных пор большого диаметра и увеличивается количество гидрофобных пор меньшего диаметра, что объясняется процессом рекристаллизации фторопласта за счёт расширения массы (на 17–19 %) фторопласта в замкнутом объёме при нагревании пористого изделия [15]. Мелкие поры более эффективно отталкивают воду, что дает возможность противостоять проникновению жидкости в процессе электросмачивания [9]. Увеличение доли пор меньшего диаметра увеличивает границу раздела газ – электролит. Всё это способствует более медленному затоплению электродов, спечённых с нагрузкой.

Увеличение содержания металла в электродной массе также отрицательно влияет на работу электродов, так как окись свинца хорошо смачивается водой и нивелирует гидрофобные свойства ацетиленовой сажи. Следовательно, если не отфильтровывать и не промывать электродную массу или осаждать свинец в виде нерастворимых в воде карбоната или гидроксида, которые при спекании электродов разлагаются до окиси свинца, то получаются хорошо смачиваемые электроды с уменьшенными выходами по току. Так, например, электрод, спечённый без нагрузки на воздухе, без промывки электродной массы водой, показал в первые 15 минут электролиза ВТ формиата по току 34 % и ёмкость 37 мФ/см² (что в два раза выше максимального значения на рис. 3). Увеличение поверхности сажи в электродной массе с 45 до 64 м²/г за счёт уменьшения концентрации ФТ до 20 вес.% [11] приводит также к быстрому затоплению электродов.

Увеличение гидрофильной пористости электродов и, следовательно, замедление диффузионного транспорта ионов гидроксидов из электрода приводят к росту концентрации OH^- в поровом объёме, что может вызвать выпадение кристаллов карбонатов, которые закупоривают гидрофильные каналы и разрушают электрод [9, 14]. В нашем случае мы наблюдали отслоение с фронтальной стороны части электродной массы толщиной 0.12 мм. Можно предположить, что именно на эту величину происходит проникновение зоны реакции вглубь электрода. Для сравнения, в [13] показано, что проникновение электрохимического процесса получения формиата в щёлочи вглубь электрода, в зависимости от плотности тока, составило 0,54–0,053 мм.

Измерение электрохимического импеданса широко используется для исследования процессов на границе электрод/электролит, в частности, для процесса электровосстановления CO_2 до формиата [16, 17]. При электровосстановлении CO_2 определение механизма и кинетических параметров конкретно для этой реакции затруднено, поскольку одновременно протекает конкурирующий процесс выделения водорода. Тем не менее величины поляризационного сопротивления, полученные из диаграммы Найквиста, могут быть использованы для сравнительной оценки работы электродов в данном электрохимическом процессе [18].

На рис. 4а, б представлены диаграммы импеданса Найквиста для ГДЭ с различной степенью гидрофилизации в зависимости от способа изготовления. Зависимость, полученная для Ag, характеризуется двумя особенностями: в высокочастотной области спектра наблюдается наклон в 45°, который определяется ионной и электрической проводимостью внутри пористого электрода, в диапазоне средних частот дуга характеризует процесс переноса заряда в реакции выделения водорода (РВВ), а её диаметр на реальной оси диаграммы равен сопротивлению переноса заряда. При пропускании через электрод CO_2 форма спектра сохраняется, при этом поляризационное сопротивление значительно увеличивается. Это означает, что в условиях, когда имеет место только РВВ, то есть в отсутствие газообразного CO_2 , сопротивление поляризации

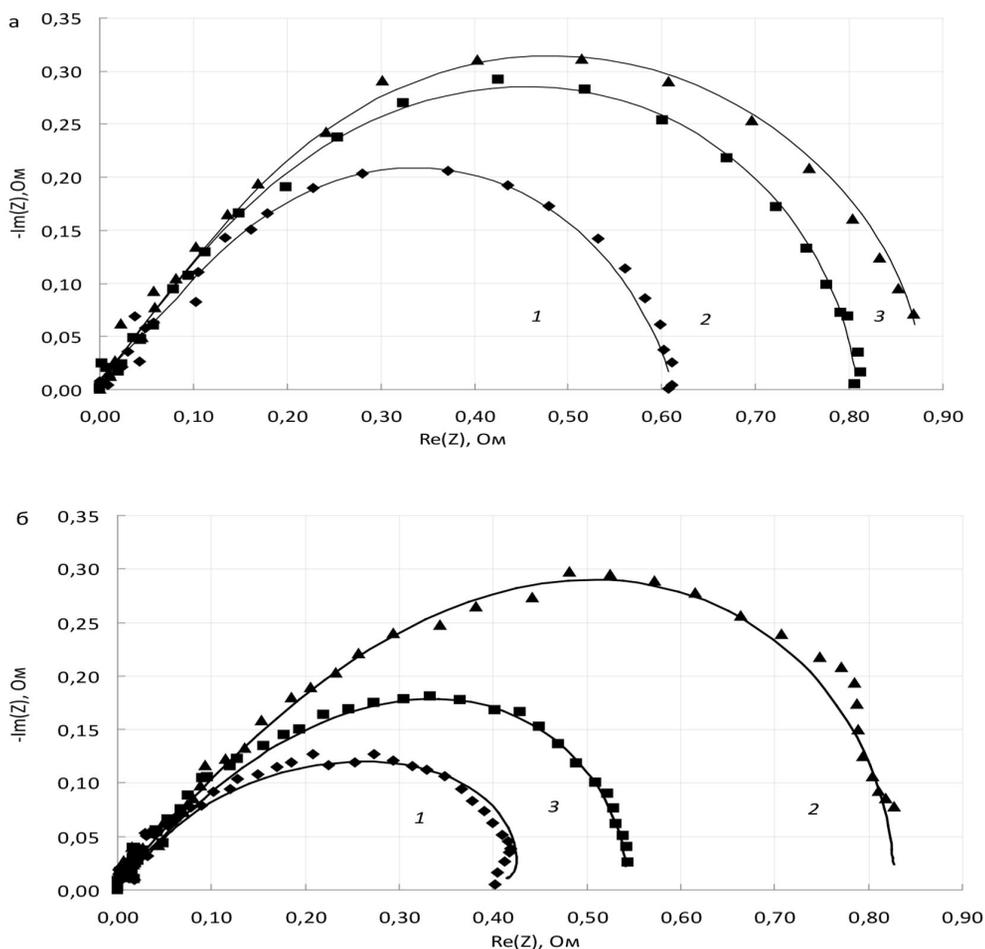


Рис. 4. Диаграммы импеданса Найквиста для ГДЭ из ацетиленовой сажи с Pb катализатором, спеченных под давлением а), без давления б). 1 – при подаче Ar; 2 – при подаче CO_2 ; 3 – после электролиза с CO_2

Fig. 4. Nyquist impedance diagrams for Pb-catalyzed acetylene black GDE sintered under pressure a), without pressure b). 1 – when Ar is supplied; 2 – when CO_2 is supplied; 3 – after electrolysis with CO_2

значительно меньше по сравнению со случаем, когда промежуточные продукты восстановления CO_2 способствуют переносу заряда [17]. Можно предположить, что наличие CO_2 внутри ГДЭ увеличивает сопротивление для РВВ, поскольку в противном случае конверсия CO_2 едва наблюдалась бы из-за более высокого поляризационного сопротивления.

Сравнение диаграмм Найквиста двух электродов показывает, что поляризационное сопротивление выше для электрода, спеченного под давлением, как в случае пропускания аргона, так и чистого CO_2 . После электролиза при пропускании CO_2 поляризационное сопротивление незначительно возрастает для этого электрода, тогда как электрод, спеченный без нагрузки, показывает существенно более низкие значения импеданса.

Отметим, что в ГДЭ габаритная скорость того или иного процесса зависит от внутренней поверхности, смоченной электролитом, и подвода к месту реакции реагентов. Для выделения водорода необходима только вода, которая имеется в избытке. Для получения формиата необходим эффективный транспорт CO_2 на смоченную поверхность, который зависит от не за-

нятого электролитом объёма электрода. В нашем случае электроды, спеченные без нагрузки, имеют большую смоченную поверхность, чем электроды, спеченные под нагрузкой. Учитывая, что в данном случае график на диаграмме Найквиста характеризует параллельно протекающие процессы восстановления CO_2 и водорода, то снижение поляризационного сопротивления при подаче CO_2 может свидетельствовать о преобладании конкурирующей реакции 1. Полученные данные согласуются с результатами измерения дифференциальной ёмкости двойного слоя электродов и выходом по току формиата.

Заключение

Проведено исследование влияния способов изготовления газодиффузионных электродов на основе ацетиленовой сажи А437Э с нанесенным свинцовым катализатором на их электрохимические характеристики в процессе электрохимического восстановления CO_2 до формиата. Разработана новая методика нанесения свинцового катализатора на углеграфитовый материал, не требующая специального электроосаждения свинца, длительного нагревания катализатора в инертной атмосфере, специального восстановления в растворе или в атмосфере водорода. Сделано предположение о каталитическом действии оксида свинца, образующемся при термическом разложении исходного ацетата свинца, на целевую реакцию синтеза формиата при одновременном ингибировании им конкурирующей реакции выделения водорода из воды.

Электрохимические характеристики электродов изучены методами циклической и линейной вольтамперометрии, электрохимического импеданса и препаративного потенциостатического электролиза. Показано, что электроды, спеченные под давлением, характеризуются большей стабильностью емкости двойного электрического слоя, что свидетельствует о более устойчивой трехфазной границе, меньшей смачиваемости электродной массы и повышении показателей процесса электровосстановления CO_2 , а также увеличении времени работы электродов.

На ГДЭ, приготовленных под давлением и содержащих каталитические количества свинца при потенциале $-1,9$ В, получены растворы формиата калия с концентрацией 2–14 г/л и выходом по току 80–90 %. Увеличение концентрации свинца в электродной массе способствует увеличению скорости затопления электрода, что отрицательно сказывается на выходах формиата по току.

Список литературы / References

1. Rabiee H., Ge L., Zhang X., Hu S., Li M., Yuan Z. Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review. *Energy Environ. Sci.* 2021. 14, 1959–2008.
2. Kornienko V.L., Kolyagin G.A., Taran O.P. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid on Sn- and Bi-based gas-diffusion electrodes in aqueous media (a Review), *Russ. J. of Electrochem.* 2022. 58, 647–657.
3. Yang Z., Oropeza F.E. Zhang K. H. L. P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selective reduction of CO_2 to formate. *APL Mater.* 2020. 8, 060901.
4. Chatterjee S., Dutta I., Lum Y., Lai Z., Huang K-W. Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: power to formic acid. *Energy Environ. Sci.* 2021. 14, 1194–1246.

5. Kumawat A. S., Sarkar A. Comparative study of carbon supported Pb, Bi and Sn catalysts for electroreduction of carbon dioxide. *J. of The Electrochemical Society* 2017. 164, H1112–H1120.
6. Xing Y., Cui M., Fan P., Ren J., Zhang C., Li N., Wen X., Ji X. Efficient and selective electrochemical reduction of CO₂ to formate on 3D porous structured multi-walled carbon nanotubes supported Pb nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 2019. 237, 121826.
7. Lee C. H., Kanan M. W. Controlling H⁺ vs CO₂ reduction selectivity on Pb electrodes. *ACS Catal.* 2015. 5, 465–469.
8. Wang D., Dong S., Wen L., Yu W., He Z., Guo Q., Lu X., Wang L., Song S., Ma J., Highly selective electrocatalytic reduction of CO₂ to HCOOH over an in situ derived hydrocerussite thin film on a Pb substrate. *Chemosphere* 2022. 291, 132889.
9. Li M., Idros M. N., Wu Y., Burdyny T., Garg S., Zhao X. S., Wang G., Rufford T. E. The role of electrode wettability in electrochemical reduction of carbon dioxide. *J. Mater. Chem. A* 2021. 9, 19369–19409.
10. Kolyagin G. A., Kornienko V. L. Effect of electric current on the wettability of carbon-containing gas diffusion electrodes by aqueous solutions and the change in their capacitance characteristics. *Russ. J. Electrochem.* 2018. 54, 1288–1293.
11. Kolyagin G. A., Kornienko V. L. The effect of polytetrafluoroethylene content in porous carbon materials on their structural and electrochemical characteristics by the example of oxygen reduction to hydrogen peroxide. *Russ. J. Electrochem.* 2020. 56, 485–491.
12. Бауэр К. Анализ органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 488 [Bauer K. Analysis of organic compounds M.: Publishing house of foreign literature, 1953. 488 (in Russ.)]
13. Bienen F., Löwe A., Hildebrand J., Hertle S., Schonvogel D., Kopljar D., Wagner N., Klemm E., Friedrich K. A. Degradation study on tin- and bismuth-based gas-diffusion electrodes during electrochemical CO₂ reduction in highly alkaline media. *J. of Energy Chemistry* 2021. 62, 367–376.
14. Leonard Mc L. E., Clarke L. E., Forner-Cuenca A., Brown S. M., Brushett F. R. Investigating electrode flooding in a flowing electrolyte, gas-fed carbon dioxide electrolyzer, *ChemSusChem* 2020. 13, 400–411.
15. Пугачёв А. К., Росляков О. А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987. 168 с. [Pugachev A. K., Roslyakov O. A. Processing of fluoroplastics into products. L.: Chemistry, 1987. 168 (in Russ.)]
16. Bienen F., Kopljar D., Geiger S., Wagner N., Friedrich K. A. Investigation of CO₂ electrolysis on tin foil by electrochemical impedance spectroscopy. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. 8, 5192–5199.
17. Bienen F., Kopljar D., Löwe A., Geiger S., Wagner N., Klemm E., Friedrich K. A. Revealing Mechanistic Processes in Gas-Diffusion Electrodes During CO₂ Reduction via Impedance Spectroscopy. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. 8, 13759–13768.
18. Wang Q., Dong H., Yu H., Yu H. Enhanced performance of gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate by adding polytetrafluoroethylene into catalyst layer. *J. Power Sources* 2015. 279, 1–5.