



**TURUN
YLIOPISTO**

Hyödyllisiä kemikaaleja hiilidioksidista sähkökemiallisesti

Materiaalikemian tutkimusryhmän
kandidaatintutkielma

Laatija(t):
Akseli Korkeamäki

19.5.2024
Turku

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Kandiditutkielma

Oppiaine: Kemia

Tekijä(t): Akseli Korkeamäki

Otsikko: Hyödyllisiä kemikaaleja hiilidioksidista sähkökemiallisesti

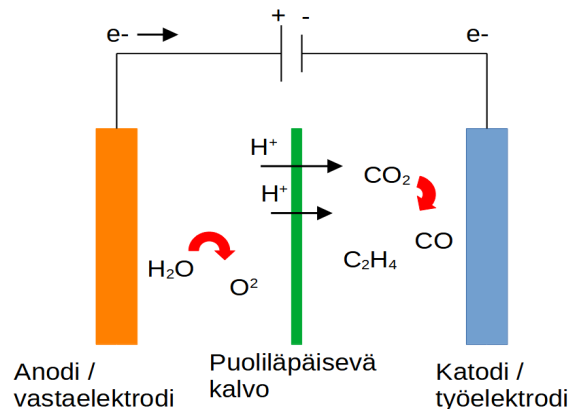
Ohjaaja(t): Yliopisto-opettaja Mikko Salomäki

Sivumäärä: 22 sivua

Päivämäärä: 19.5.2024

Hiilidioksidin sähkökemialliseen hyödyntämiseen on kasvavaa kiinnostusta uusiutuvan energian osuuden noustessa ja sen hinnan laskiessa. Suuri idea taustalla on ottaa hiilidioksidi talteen isoista päästölähteistä tai myös suoraan ilmasta, ja konvertoida se sitten useiksi hyödyllisiksi yhdisteiksi käyttäen uusiutuvaa energiaa. Jos hiilidioksidi konvertoidaan esimerkiksi etanoliksi ja poltetaan tuottamaan energiaa, voidaan hiilidioksidi ottaa jälleen talteen. Näin ylimääräistä hiilidioksidia ei pääse ilmakehään vaan se kiertää, mistä käytetään termiä syklinen hiilitalous (CCE, cyclic carbon economy).

Yhdisteitä, joihin hiilidioksidin sähkökemiallisella pelkistyksellä päästään, on useita. Grim et al. esittävät artikkelissaan yhteensä 20 eri yhdistettä [1]. Tässä tutkielmassa otetaan muutamia tärkeämpiä yhdisteitä suurennuslasin alle, kuten esimerkiksi hiilimonoksidi ja etyleeni, ja tarkastellaan tutkimuksen etenemistä ja uusia havaintoja. Muuttujia on paljon, kuten esimerkiksi elektrolyytti, elektrodin materiaalit, elektrodin pinnan muokkaus ja kennon suunnittelu. Näitä prosesseja voidaan arvioida kolmella eri parametrilla, joita ovat faradinen tehokkuus (FE, Faradaic efficiency), virrantiheys ja ylipotentialiaali. Nämä käytännössä kuvaavat selektiivisyyttä, nopeutta ja energiatehokkuutta.



Kuva 1. Yksinkertaistettu kuva havainnollistamaan sähkökemiallista prosessia

Avainsanat: sähkökemiallinen pelkistäminen, hiilineutraalius

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
2	Tärkeitä käsitteitä	2
3	Toimintaperiaate	2
3.1	Suora sähkökemiallinen	3
3.1.1	H-kenno	4
3.1.2	Virtauskenno (flow-cell)	4
3.1.3	MEA-kenno	5
3.2	Suora biosähkökemiallinen	5
3.3	Epäsuora biosähkökemiallinen	5
4	Mahdolliset yhdisteet	6
4.1	Hiilimonoksidi	7
4.2	Muurahaishappo/formiaatti	9
4.3	Etyleeni	12
4.4	Etikkahappo/asettaatti	14
4.4.1	Hiilidioksidin pelkistäminen	16
4.4.2	Hiilimonoksidin pelkistäminen	16
4.4.3	Biosähkökemiallinen tapa	17
4.4.4	Epäsuora biosähkökemiallinen tapa	18
5	Tulevaisuuden näkymä ja yhteenveto	18
	Lähteet	19

1 Johdanto

Fossiilisten polttoaineiden laaja-alainen ja kestämaton käyttö on aiheuttanut useita ongelmia niin paikallisesti kuin globaalisti. Voidaan puhua ja puhutaankin niin ilmastokriisistä kuin terveyskriisistäkin. Yksi pääsyölyllisistä on hiilidioksidi. Hiilidioksidia voidaan kuitenkin hyödyntää useilla tavoilla, kuten esimerkiksi lähtöaineena erinäisiin kemikaalien ja polttoaineiden synteeseihin. Hiilidioksidi on kuitenkin harmia aiheuttava sähkökemiallisen hyödyntämisen näkökulmastakin, sillä se on termodynaamisesti stabiili ja sen pelkistäminen vaatii paljon energiaa. R. Grim et. al esittävät laskelman perustuen pelkästään reaktion termodynamiikkaan ja olettaen energiatehokkuuden olevan 50 prosenttia. Tällöin hiilidioksidin pelkistäminen normaaleissa oloissa hiilimonoksidiksi (18,4 GJ / tonni) olisi verrattavissa tunnetusti energiaintensiiviseen teräksen valmistukseen (21 GJ / tonni).[1]

Tästä huolimatta ja suurilta osin uusiutuvan energian tuotannon määrän alati lisääntyessä sekä hinnan laskiessa hiilidioksidin sähkökemialliseen hyödyntämiseen on kasvavaa kiinnostusta. Etuja verrattuna tavallisiin, fossiilipohjaisiin menetelmiin, on useita. Näihin lukeutuu muun muassa valmistettujen tuotteiden pienentynyt hiilijalanjälki, ylimääräenergian käyttäminen pois kuormittamasta sähköverkkoa ja hiilidioksidin kaappaamisen kustannusten pienentyminen.[1] Laajempi idea taustalla on nimeltään syklinen hiilitalous. Tässä kaapattu hiilidioksidi hyödynnetään sähkökemiallisesti esimerkiksi polttoaineeksi, käytetään esimerkiksi energiatuotantoon ja hiilidioksidipäästöt napataan jälleen talteen. Näin ylimääräistä hiilidioksidia ei pääsisi ilmakehään, vaan se kiertäisi. Hiilidioksidin sähkökemiallinen hyödyntäminen voisi olla tärkeä osa kestävästä kehitystä. Myös normaalit olosuhteet lämpötilan ja paineen suhteen lisäävät mielenkiintoa prosessiin. Grim et al. tekevät artikkelissaan jaon kolmeen tapaan; suoraan sähkökemialliseen, suoraan biosähkökemialliseen ja epäsuoraan biosähkökemialliseen. Tässä tutkielmassa jokainen tapa tulee esille, mutta pääpaino on suorassa sähkökemiassa. Myös kirjallisuudessa tämä on tutkituin tapa.

Aloitin käymällä läpi tärkeät käsitteet ja prosessien yleiset toimintaperiaatteet. Tämän jälkeen siirrytään tarkastelemaan mahdollisia saatavia yhdisteitä ja tutkimuksen etenemistä ainekohtaisesti. Lopuksi tarkastellaan vielä tulevaisuuden näkymiä ja mahdollisia osa-alueita prosessien optimointiin. Pysin tutkielmassani löytämään vastauksia muun muassa siihen, mitä aineita hiilidioksidin sähkökemiallisella pelkistämällä saadaan sekä kuinka lähellä tai kaukana laajemmasta teollisesta hyödyntämisestä ollaan ainekohtaisesti. Tämän lisäksi lukija saa yleiskäsityksen sähkökemiallisista prosesseista.

2 Tärkeitä käsitteitä

Alkuun olisi syytä tehdä tutuksi käsitteet ja lyhenteet, joita tutkielmassa tullaan käyttämään. Sähkökemiallisia (ja suoria biosähkökemiallisia) prosesseja voidaan pääasiassa arvioida kolmella parametrilla. Näitä ovat faradaic efficiency (suomenkielinen vastine faradinen tehokkuus), joka yleensä lyhennetään FE, virrantiheys ja ylienergia. Muita tärkeitä termejä ovat elektrodin stabiilisuus, aktiiviset kohdat ja energiatehokkuus.

FE kuvaa elektronien suhdetta halutussa tuotteessa verrattuna prosessiin syötettyihin elektroneihin. Käytännössä se siis kuvaa selektiivisyyttä eli menivätkö elektronit haluttuun kohteeseen. Yksinkertaistettuna isompi luku on siis parempi (yläraja 100 %). Arviot tavoitearvosta teollisessa käytössä eroavat hieman 70 prosentista 90 prosenttiin.[2]

Virrantiheydellä tarkoitetaan elektronivirtaa per pinta-ala. Yksikkönä käytetään useimmiten mA cm^{-2} ja tunnuksena j . Käytännössä virrantiheys kuvaa reaktion nopeutta ja tässäkin suurempi luku on parempi. On syytä erottaa virrantiheys ja osittainen virrantiheys. Osittaisella virrantiheydellä tarkoitetaan tietyn yhdisteen virrantiheyttä, joka saadaan kertomalla virrantiheys sen yhdisteen FE:llä. Virrantiheyden tapauksessa tavoitearvot teolliseen käyttöön eroavat 200 mA cm^{-2} 300 mA cm^{-2} asti.[1], [2]

Ylienergia (η) on potentiaaliero käytetyn jännitteen ja kyseisen tuotteen pelkistymisen termodynaamisen tasapainopotentiaalivälillä. Ylienergia johtuu sisäisistä resistansseista, kuten massansiirrosta, ohmisesta vastuksesta ja aktivaatioenergiakynnyksistä. Tässä tapauksessa suurempi luku on huono asia. Potentiaali on syytä koittaa saada mahdollisimman pieneksi, sillä korkea potentiaali (ja samalla siis ylienergia) tarkoittaa huonoa energiatehokkuutta. Tuottavalle teolliselle käytölle tavoitearvoista löytyy muutamia arvioita, kuten esimerkiksi 0,5 V ylienergia[3] tai alle 1,8 V koko kennon potentiaali[4].

Elektrodien stabiilisuus tuntuu ainakin vielä olevan vähemmän huomionarvoinen asia tutkittaessa koko prosessia. Teollisessa käytössä elektrodin pitkäikäisyydelle on tarvetta ja arviot siitä heittelevät 30 000 tunnista[5] aina 80 000 tuntiin[4]. Näin pitkäikäisiä elektrodeja ei ole vielä demonstroitu kirjallisuudessa. Aktiivisilla kohdilla tarkoitetaan kohtia katalyytin pinnalla, johon hiilidioksidi adsorptoituu.

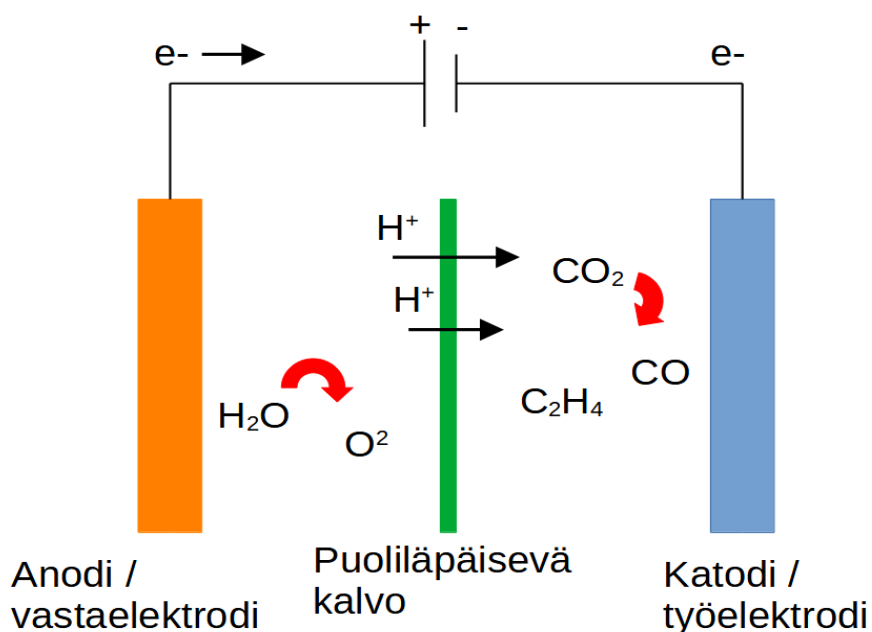
3 Toimintaperiaate

Perustan tutkielmani jaon Grim et al. [1] artikkeliin. He jakavat hiilidioksidin sähkökemiallisen hyödyntämisen kolmeen eri tapaan. Näitä ovat suora sähkökemiallinen, suora biosähkökemiallinen ja

epäsuora biosähkökemia. Käydään seuraavaksi läpi, miten nämä kolme tapaa toimivat ja miten ne eroavat toisistaan. Keskityn lähinnä suoraan sähkökemiaan, mutta käsittelem molemmat muut lyhyesti.

3.1 Suora sähkökemia

Alla kuvassa 1 on esitetty yksinkertaistettu toimintaperiaate. Yleisesti anodisella puolella tapahtuu OER, jossa vesi hajotetaan vedyksi ja hapeksi. Anodisen puolen elektrodia kutsutaan myös vastaelektrodiksi. Vety pääsee kulkeutumaan välissä olevan puoliläpäisevän kalvon lävitse. Kalvoja (kutsutaan myös mebraaneiksi) on muutamia erilaisia riippuen siitä, mitä ne päästävät lävitseen. Esimerkiksi AEM (anion exchange membrane) päästää lävitseen anioneja (kuten esimerkiksi OH^-) katodiselta puolelta anodiselle. Katodisella puolella hiilidioksidi reagoi elektrodin/katalyytin pinnalla vedyn ja ylimääräisten elektronien ollessa läsnä. Katodisella puolella voi myös tapahtua HER, jossa H^+ -ionit konvertoituvat vetykaasuksi. Tämä on ei-toivottu sivureaktio, johon voidaan vaikuttaa muun muassa työelektrodilla ja jännitteellä. Katodisen puolen elektrodia kutsutaan myös työelektrodiksi. Reaktion jännitettä tai sähkövirtaa kontrolloidaan ulkoisesti potentiostaatilla.



Kuva 1. Sähkökemiallisen pelkistämisen yleisperiaate yksinkertaistettuna

Toimintaan vaikuttaa useita eri asioita. Kirjallisuudessa eniten huomiota saa työelektrodi, sen materiaalit ja morfologia. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi hiilidioksidin syöttö, lämpötila, paine, jännite, elektrolyytti, pH, vastaelektrodi ja kennon tyyppi. Kennon tyypillä on

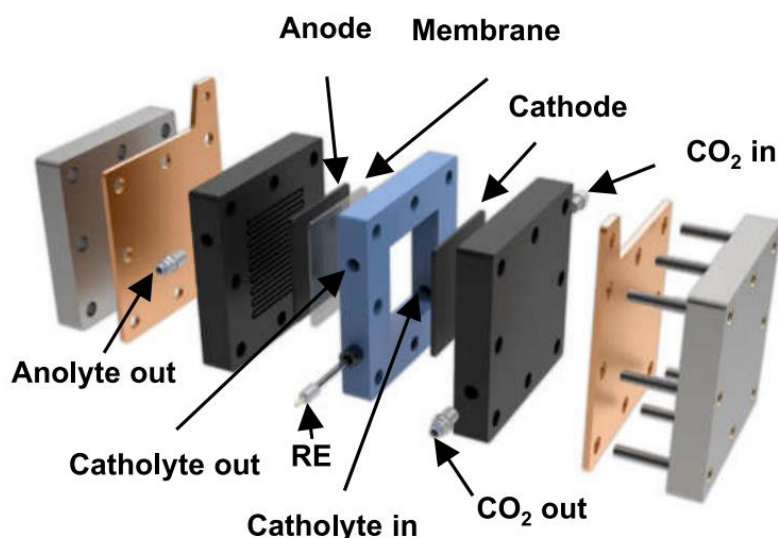
eniten vaikutusta työelektroodin lisäksi, joten katsotaan pikaisesti kolme kirjallisuudessa esiintyvää kennotyyppiä.

3.1.1 H-kenno

Helpoin ja yleisin kenno, jota kirjallisuudessa käytetään, on H-kenno. Kenno koostuu kahdesta osasta, anodisesta puolesta ja katodisesta puolesta, jotka muodostavat H-kirjaimen. Välissä on puoliläpäisevä kalvo. Elektrolyyttinä toimii usein jokin vesiliuos tai esimerkiksi ioninen neste, johon hiilidioksidia kuplitetaan. H-kennon suurin ongelma on huono virrantiheys. Tämä johtuu pääosin hiilidioksidin verrattain huonosta liukenemisesta ja massan siirrosta.

3.1.2 Virtauskenno (flow-cell)

Virtauskennoissa on useita eroja H-kennoon. Rakenne on pohjimmiltaan sama, eli katodinen ja anodinen puoli on erotettu puoliläpäisevällä kalvolla. Nimensä mukaisesti elektrolyytti kuitenkin virtaa, ja esimerkiksi hiilidioksidin tuonti systeemiin eroaa. Virtauskennoissa työelektrodina hyödynnetään kaasudiffusioelektrodia (GDE = gas diffusion electrode), joka koostuu huokoisesta materiaalista, jonka päälle katalyytti muodostetaan [5]. Kun hiilidioksidi syötetään systeemiin suoraan elektrodista, pienenee diffuusiomatka. Kaasudiffusioelektrodin avulla virtauskennoissa saavutetaan huomattavasti suurempi hiilidioksidikonsentraatio katalyytin pinnalla ja sitä kautta suurempia virrantiheyksiä.[6] Yksi virtauskennon ongelmista on kaasudiffusioelektrodin ”tulviminen” (flooding). Tällöin elektrolyyttiä pääsee elektrodiin tukkimaan hiilidioksidin pääsyn katalyytin pinnalle. Alla kuvassa 2 on esitetty kenno rakenne.



Kuva 2. Virtauskennon rakenne. Kuva Open acces-artikkelista. [7]

3.1.3 MEA-kenno

MEA-kennossa (membrane electrode assembly) pyritään välttämään elektrolyyttiliuosten välillä olevaa resistanssia poistamalla elektrolyyttiliuos katodiselta puolelta, jotta energiatahokkuutta saataisiin ylöspäin. Zhang et al. [8] kuvaavat rakennetta leiväksi, jossa polymeerielektrolyyttimembraani on anodin ja katodin välissä. Membraanin on tarkoitus johtaa ioneja liikkumaan ja estää tuotteiden liikkumista anodiselle puolelle. Anodisella puolella nestemäinen elektrolyytti kiertää huokoisessa rakenteessa. Myös MEA-kennoissa käytetään kaasudiffuusioelektrodeja. [8]

3.2 Suora biosähkökemia

Suorassa biosähkökemiallisessa tavassa pelkistyminen tapahtuukin mikro-organismeissa metallisen katalyytin sijasta. Samaan tapaan vastaelektrodin puolella tapahtuu veden elektrolyysi, mutta työelektrodin puolella on ns. biokatodi, johon on istutettu anaerobisia mikro-organismeja. Toimintaperiaate on muuten käytännössä identtinen. Suora biosähkökemia on verrattain uusi menetelmä, jolloin kirjallisuutta asiasta on huomattavasti vähemmän. Menetelmästä käytetään myös nimeä MES eli mikrobien sähkösynteesi. [1]

3.3 Epäsuora biosähkökemia

Epäsuorassa biosähkökemiallisessa tavassa prosessi on jaettu kahteen erilliseen osaan. Ensiksi tapahtuu veden elektrolyysi, josta saatu vety yhdessä hiilidioksidin kanssa ohjataan entsyymeille. Nämä entsyymit sitten muuntavat vedyn ja hiilidioksidin tuotteiksi tuottaen samalla myös lämpöä. Tällä tavalla on muutamia etuja, kuten esimerkiksi mahdollisilta proteiinien denaturoitumisilta vältytään, kun pidetään sähkövirta ja mikro-organismit erillään. Myöskin ekonomiselta kannalta on hyvä pitää elektrolyysi, joka on nopeampi ja vaihtelevien sähkönhintojen armoilla, erillään hitaammasta biologisesta prosessista. Teknisesti ottaen tässä tavassa hiilidioksidia ei hyödynnetä sähkökemiallisesti, vaan hiilidioksidi on vain osa prosessia sähkökemian kanssa.

4 Mahdolliset yhdisteet

Saatavat tuotteet voidaan jakaa kahteen luokkaan: yhden hiilen yhdisteisiin (C_1) ja monen hiilen yhdisteisiin (C_{2+}). Alla taulukossa 1. esitetty mahdolliset tuotteet ja tapa. Yhden hiilen yhdisteiden kanssa havaitaan parempia tuloksia, mutta monen hiilen yhdisteet ovat usein halutumpia ja arvokkaampia yhdisteitä. Kaikkia 20 yhdistettä ei voida käsitellä tässä tutkielmassa, joten olisi syytä nostaa muutamia yhdisteitä ylitse muiden. Näitä ovat esimerkiksi hiilimonoksidi, etyleeni ja muurahaishappo. Metanoli ja etanoli ovat todella hyödyllisiä ja haluttuja yhdisteitä, mutta jätän ne tästä tutkielmasta pois (näitä käsitellään tarkasti toisessa tutkielmassa). Kaikkia yhdisteitä ei myöskään saada edes jollain tasolla selektiivisesti tuotettua, ainakaan vielä. Esimerkiksi glyksaalia vain havaitaan joskus pieniä määriä [9]. Käydään seuraavaksi läpi tutkimusta koskien hiilimonoksidia, muurahaishappoa, etyleeniä ja etikkahappoa. Etikkahapon kohdalla tarkastellaan myös vaihtoehtoisia tapoja kuten hiilimonoksidin pelkistämistä ja biosähkökemiallisia menetelmiä.

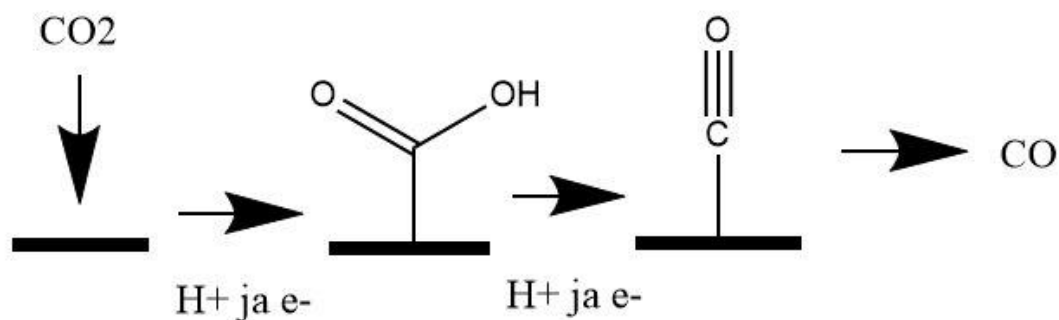
Taulukko 1. Yhdisteet, joita saadaan hiilidioksidin sähkökemiallisella pelkistämällä.

aine	tapa
hiilimonoksidi	sähkökemiallisella pelkistämällä
muurahaishappo	sähkökemiallisella pelkistämällä
hiilinanoputket	sähkökemiallisella pelkistämällä
metanoli	sähkökemiallisella pelkistämällä
metaani	sähkökemiallisella pelkistämällä, biosähkökemiallisella pelkistämällä
etikkahappo	sähkökemiallisella pelkistämällä, biosähkökemiallisella pelkistämällä
etyleeniglykoli	sähkökemiallisella pelkistämällä
asetaldehydi	sähkökemiallisella pelkistämällä
etanoli	sähkökemiallisella pelkistämällä, biosähkökemiallisella pelkistämällä
etyleeni	sähkökemiallisella pelkistämällä, biosähkökemiallisella pelkistämällä
asetoni	sähkökemiallisella pelkistämällä
propionaldehydi	sähkökemiallisella pelkistämällä
1-propanoli	sähkökemiallisella pelkistämällä
isopropanoli	biosähkökemiallisella pelkistämällä
oksalaatti	sähkökemiallisella pelkistämällä
glyksaali	sähkökemiallisella pelkistämällä

glykolialehydi	sähkökemia
hydroksiasetoni	sähkökemia
propionaatti	biosähkökemia
allyylialkoholi	sähkökemia

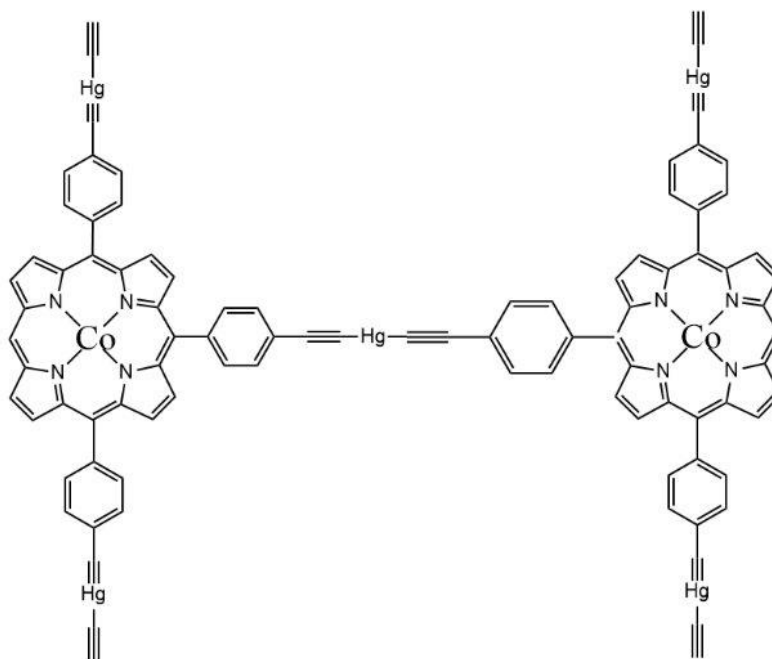
4.1 Hiilimonoksidi

Ensimmäiseksi otetaan käsittelyyn hiilimonoksidi. Hiilimonoksidia käytetään moniin tarkoituksiin esimerkiksi kemianteollisuudessa ja sitä tuotetaan suuret määrät vuosittain (150 MMT 2017)[1]. Reaktiopolkua hiilidioksidista hiilimonoksidiksi on melko yksinkertainen ja se on esitetty alla kuvassa 3. Kirjallisuutta hiilimonoksidiksi pelkistämisestä on todella paljon ja tulokset alkavat jo olla hyvällä tasolla. Tarkastellaan seuraavaksi muutamaa tutkimusta hieman tarkemmin.



Kuva 3. Esitetty reaktiopolkua hiilidioksidista hiilimonoksidiksi. [10]

Fang et al [11] tutkivat elohopealla muokattua grafyyniä, joka on linkattu metalloporfyriineillä (Hg-CoTPP). Kuva rakenteesta alla kuvassa 4.



Kuva 4. Katalyytin rakenne. Rakenne piirretty uudelleen pohjautuen viitteeseen [11].

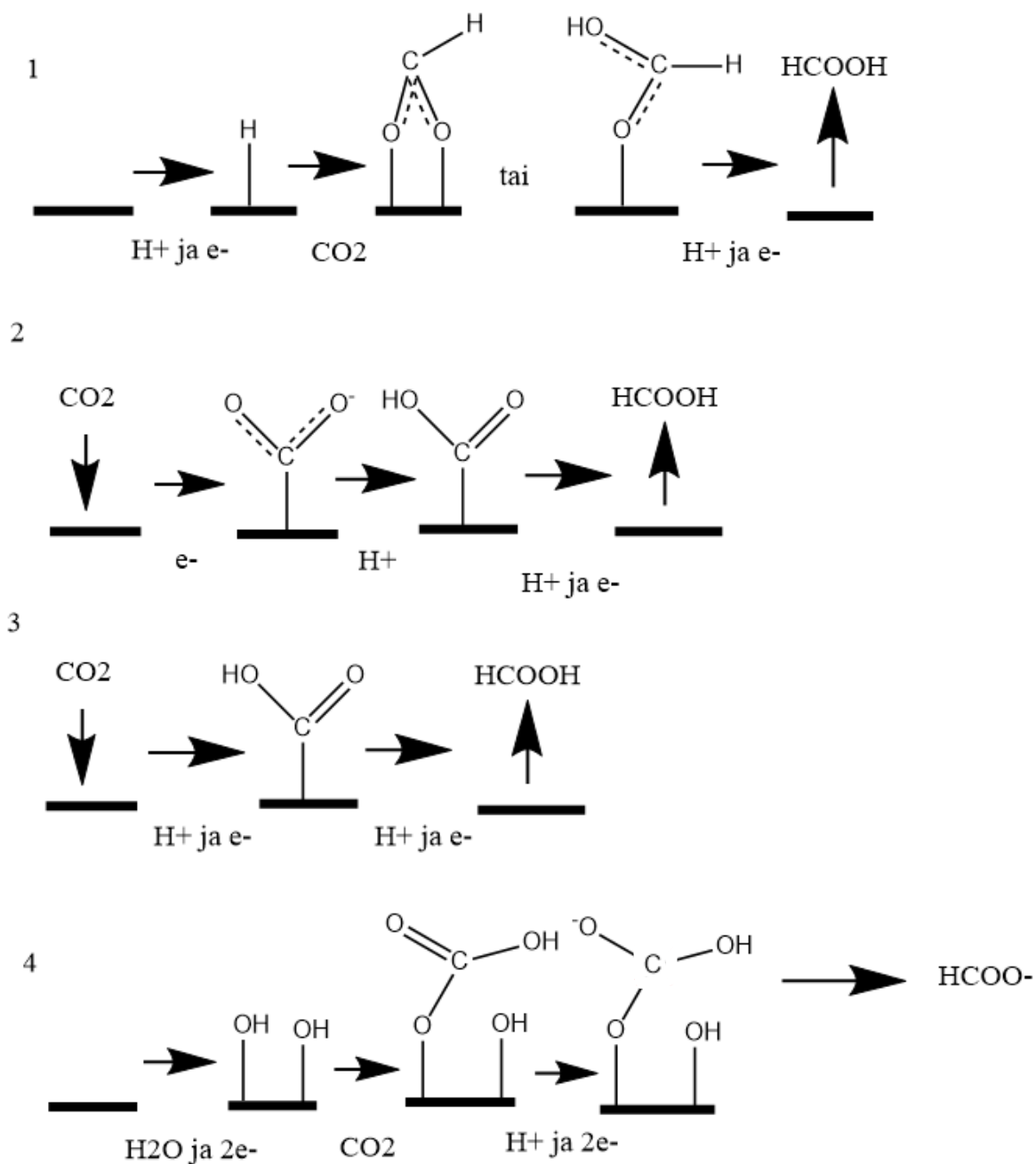
Katalyytin hyvä toiminta perustuu parempaan kykyyn sitoa *COOH -välituotetta. H-kennossa -1,26 V jännitteessä havaittiin 91,6 prosentin FE ja $31,1 \text{ mA cm}^{-2}$ osittainen virrantiheys. Tuotteina havaittiin vain hiilimonoksidia ja vetyä. Virtauskennossa kennon vaihdon lisäksi Hg-CoTPP immobilisoitiin N-doupatun grafeenin pintaan, jotta Hg-CoTPP levittäytyisi paremmin ja aktiivisia kohtia olisi enemmän. -0,74 V jännitteessä havaittiin 98,9 prosentin FE ja $1,21 \text{ A cm}^{-2}$. Ylipotentiaali tässä jännitteessä oli noin 0,6 V ja energiatehokkuudeksi laskettiin noin 60 prosenttia. 420 mA cm^{-2} virrantiheydessä havaittiin heidän sanojensa mukaan merkittävä stabiilisuus 360 tunnin kokeessa (FE:n pieneneminen $0,01 \text{ \% h}^{-1}$). [11], [12]

Enrodi et al [13] tutkivat elektrolysaattoreiden pinoamista prosessin skaalaamiseksi. Elektrolysaattoreita kokeiltiin yhdistää rinnakkain ja sarjaan. Rinnakkain yhdistettynä hiilidioksidi jakautuu tasaisesti jokaiselle tasolle ja sarjaan yhdistettynä reagoimaton hiilidioksidi ja tuotteet jatkavat seuraavalle tasolle. Sarjaan yhdistettynä päästiin suurempiin konversiotehokkuuksiin. Työelektrodeina käytettiin hopeananopartikkeleita ja kuparinanokuutioita. Hopeananopartikkeleiden tapauksessa tuotteina havaittiin vain vetyä ja hiilimonoksidia. Kuparinanokuutioiden kanssa tuotteina havaittiin myös etyleeniä ja metaania.[14] Parhaat tulokset ovat siis saatu hopeananopartikkeleiden kanssa. Parhaimmillaan päästiin 250 mA cm^{-2} osittaiseen virrantiheyteen ja 85 prosentin selektiivisyyteen. Myös paineistamista tutkittiin. Paineistamisen ansiosta saavutettiin lähes 300 mA cm^{-2} osittainen

virrantiheys ja noin 95 prosentin FE. Koko kennon potentiaali parhaimmissa tuloksissa oli 3,0 V ja konversiotehokkuudeksi ilmoitettiin 40 prosenttia. [13]

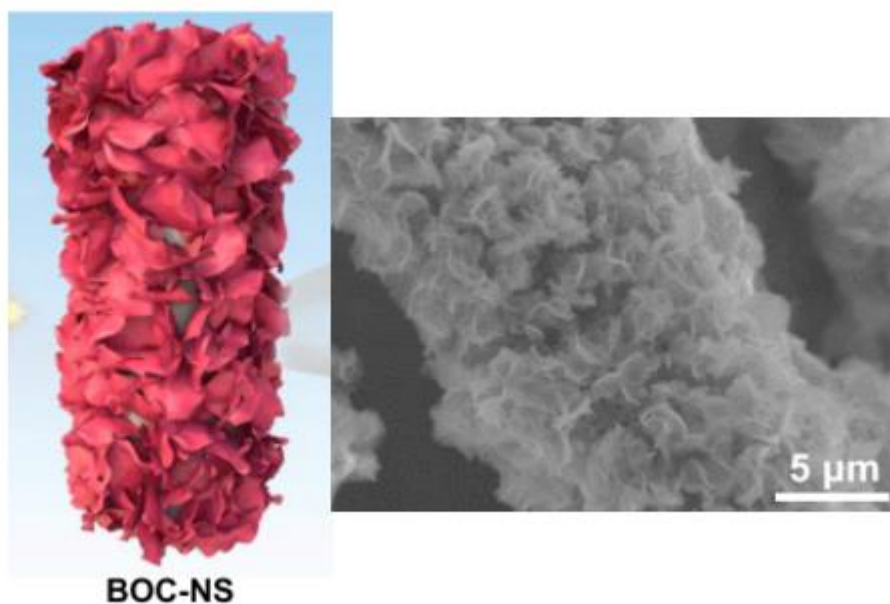
4.2 Muurahaishappo/formiaatti

Toisena yhdisteenä käsitellään muurahaishappoa. Muurahaishapolla/formiaatilla on useita käyttökohteita muun muassa kemian-, nahka- ja tekstiiliteollisuudessa sekä polttokennoissa vedyn kuljettajana [7]. Globaali tuotanto vuonna 2017 oli 0,6 MMT [1]. Fernandez-Caso et al. [15] tarkastelivat yli sataa tutkimusta liittyen jatkuvaan formiaatin tuotantoon vuosien 2005 ja 2023 välillä. Tutkimuksissa käytettiin pääasiassa vismutti- tai tinapohjaisia elektrodeja. Ewis et al. [16] mukaan reaktiomekanismia ei vielä täysin ymmärretä ja he esittävät muutaman reaktiopolun. Nämä esitetty alla kuvassa 5.



Kuva 5. Mahdolliset reaktiopolut muurahaishapolle. Piirretty uudelleen pohjautuen viitteeseen [16].

Fan et al. [7] tutkivat vismuttikarbonaattinanolevyjen ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BOC-NS lyhenteenä), joissa on happivakansseja, valmistusta ja käyttöä hiilidioksidin pelkistykseen formiaatiksi. Nanolevyt kasvatettiin hiilipaperille vertikaalisesti. Rakenteesta kuva alla.



Kuva 6. Havainnollistava kuva rakenteesta (vas.) sekä SEM-kuva rakenteesta (oik.) [7]. Open acces-artikkeli.

Virtauskennossa kokeiltiin eri virrantiheyksiä laajassa skaalassa. Suurimmillaan päästiin 1000 mA cm^{-2} virrantiheyteen (formiaatin osittainen virrantiheys 930 mA cm^{-2}) $-1,55 \text{ V}$ jännitteessä, jolloin FE oli 93 prosenttia ja yli potentiaali noin $1,3 \text{ V}$. 24 tunnin kokeessa virrantiheys asetettiin 200 mA cm^{-2} , jolloin havaittiin melko tasainen yli 90 prosentin FE (kolmen prosentin lasku kokeen aikana). Jännite alkoi noin $-0,7 \text{ V}$:sta ja nousi noin $-1,3 \text{ V}$:een. [7], [17]

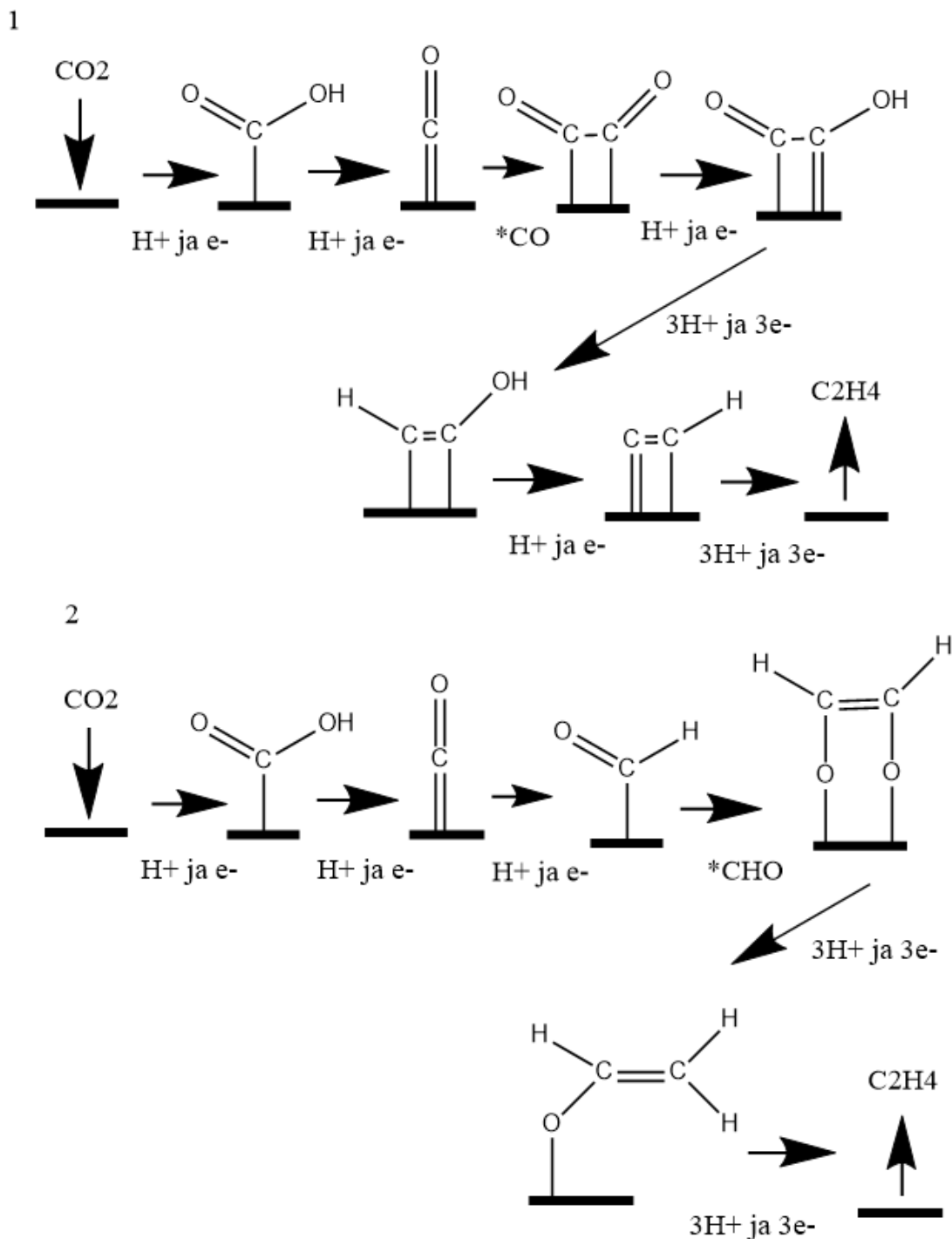
He et al. [18] tutkivat myös vismuttipohjaista elektrodia formiaatin valmistukseen hiilidioksidista. Materiaalina oli 3D Bi-ene-A/CM, joka koostuu hyvin ohuista vismutedenilevyistä (bismuthene), jotka muodostavat yhtenäisen ja avoimen rakenteen, verkkomaisen kuparin pinnalla. Virtauskennossa toimintaa testattiin kahdella eri elektrolyytillä (1 M KHCO_3 ja 1 M KCL). Tulokset ilmoitettiin hieman kummallisesti, sillä vain maksimiarvot annettiin, eikä esimerkiksi virrantiheyden arvolle ilmoitettu mittauspotentiaalia. KCL-elektrolyytin tapauksessa havaittiin yli 250 mA cm^{-2} virrantiheys ja KHCO_3 :n kohdalla ilmoitettiin yli 200 mA cm^{-2} virrantiheydestä. Stabiilisuutta virtauskennossa testattiin 12 tunnin kokeella, jossa virrantiheys asetettiin 200 mA cm^{-2} . Potentiaali pysyi hyvin tasaisena mittauksen ajan sen ollessa $-1,3 \text{ V}$ alueella ja FE ei myöskään heilahdellut sen ollessa keskimäärin 93,65 prosenttia. Yli potentiaali oli kuitenkin melko suuri (1 V maastossa). KHCO_3 -elektrolyytillä FE oli lähes identtinen (92,57 prosenttia), mutta potentiaali muuttui enemmän.

4.3 Etyleeni

Kolmantena yhdisteenä katsotaan etyleeniä. Etyleeniä käytetään useisiin tarkoituksiin, mutta helposti suurin näistä käyttökohteista on muovien/polymeerien valmistus. Muita käyttökohteita ovat esimerkiksi lääketeollisuudessa ja muun muassa tomaattien kypsentäminen.[19] Etyleeniä tuotetaan hyvin paljon vuosittain (156 MMT 2017) [1] ja sitä valmistetaan krakkaamalla naftaa korkeissa lämpötiloissa [19].

Qu et al. [19] kävivät artikkelissaan läpi eri menetelmiä kuparipohjaisten elektrodien muokkaamiseen selektiivisemmäksi etyleenille sekä 34 artikkelia koskien eri elektrodeja. Mahdollisia tapoja ja vaikutuksia on useita. Esimerkiksi morfologian muokkaus voi nostaa paikallista pH:ta, mikä tekee C_2 -tuotteiden muodostumisesta todennäköisempää. Korkeampi pH vaikuttaa myös kilpailevaan HER-reaktioon. Morfologian muokkaamisen lisäksi nanorakenteilla, hilan rakenteella (esimerkiksi Cu(100) vs Cu(111)) ja hilavirheillä on positiivisia vaikutuksia. Myös seostamalla muita metalleja ja douppaamalla esimerkiksi halogeeneilla saadaan parempia tuloksia.[19]

He myös esittävät artikkelissaan kaksi mahdollista reaktiopolkua etyleenille. Nämä esitetty alla kuvassa 7. Etyleenin, kuten monien muidenkin C_{2+} -tuotteiden, tapauksessa hiili-hiili-sidoksen muodostuminen on yksi tärkeimmistä vaiheista. Katsotaan seuraavaksi kahta artikkelia hieman tarkemmin.

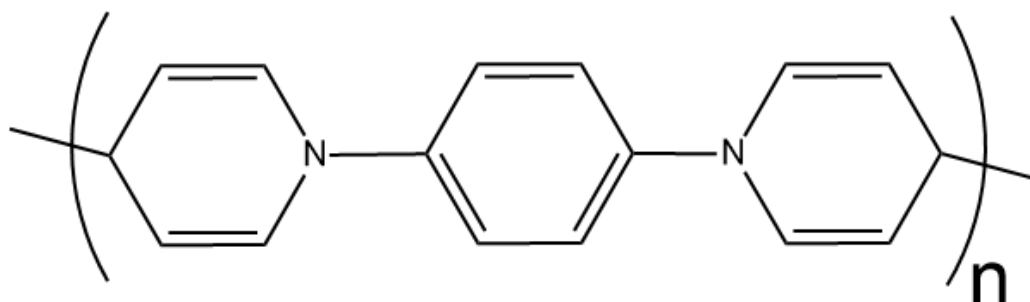


Kuva 7. Mahdolliset reaktiopolut etyleenille. Piirretty uudelleen pohjautuen viitteeseen [19].

Liu et al. [20] tutkivat kuparielektrodia, jonka pinnalle kasvatettiin kuparioksidista nanolevyjoukko. Kuparifolion pinnalle valmistetaan nanopartikkeleista todella ohuita kuparilevyjä, joissa on aktiivisia Cu/Cu₂O heterogeenisiä rajapintoja. Elektroдин toimintaa testattiin virtauskennossa ja MEA-kennossa. Virtauskennossa -0,81 V potentiaalissa etyleenin FE:ksi havaittiin 84,5 prosenttia ja sen osittaiseksi virrantiheydeksi saatiin 92,5 mA cm⁻².

Stabiilisuutta kokeiltiin 55 tunnin kokeessa 150 mA cm^{-2} virrantiheydessä. FE oli keskimäärin 74 prosenttia. Kokeen jälkeen levyjen havaittiin paksuuntuneen hieman. MEA-kennossa kokeiltiin parantaa energiatehokkuutta. 200 mA cm^{-2} virrantiheydessä havaittiin 80,2 prosentin FE ja parannus energiatehokkuudessa noin 16 prosentista virtauskennossa 27,6 prosenttiin. [20]

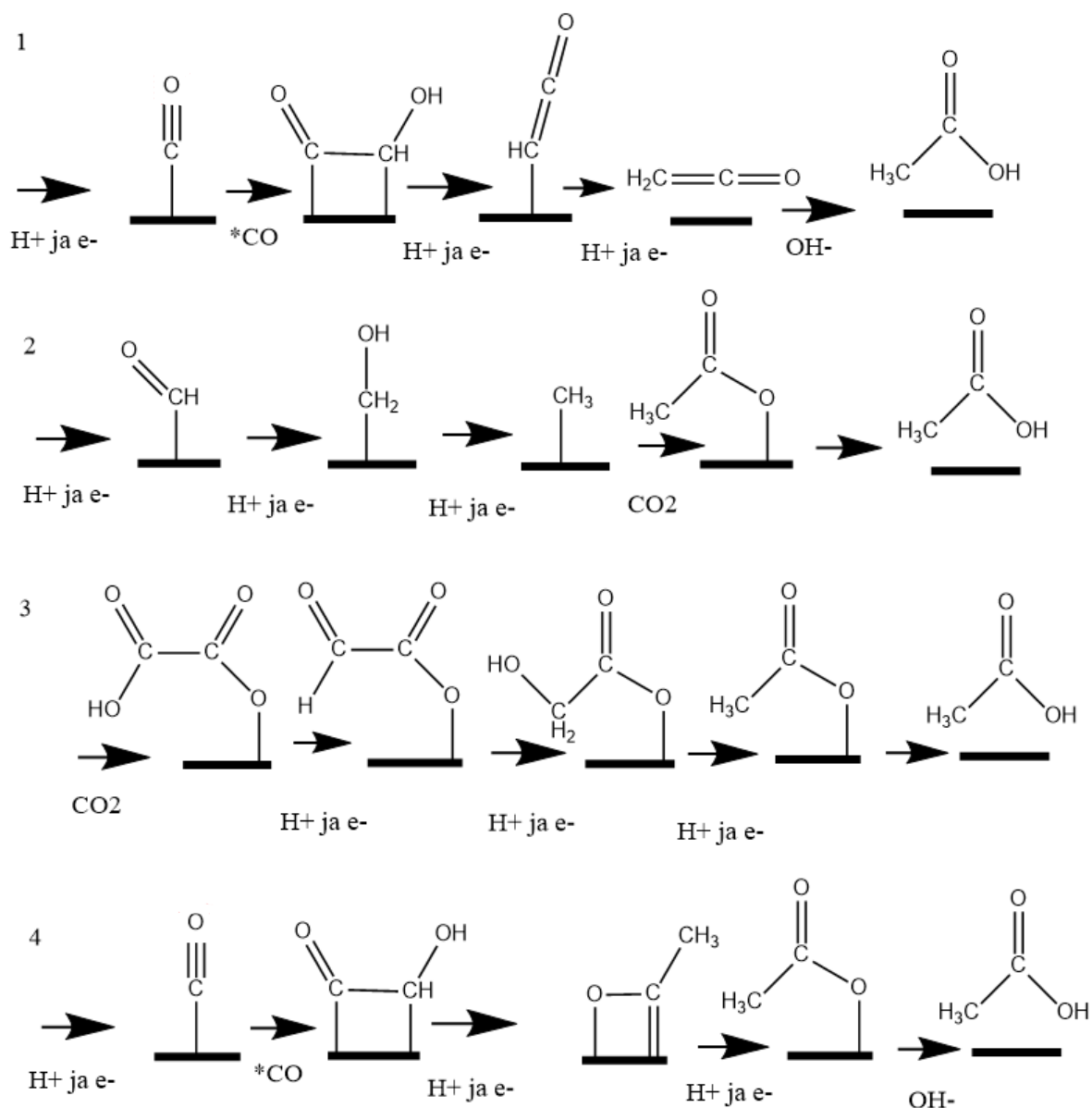
Li et al. [21] tutkivat tetrahydropyridiinikalvojen vaikutusta selektiivisyyteen kuparin pinnalla. Kalvon oli tarkoitus stabilisoida *CO:ta kuparin pinnalle, jotta CO-dimerisaatiovaihe olisi energeettisesti todennäköisempää. Parhaaksi vaihtoehdoksi osoittautui N-aryyldihydropyridiinipohjainen (kuva 8) kalvo. Toimintaa testattiin sekä virtauskennossa että MEA-kennossa. 1 M KHCO_3 toimi elektrolyytinä. Virtauskennossa etyleenin FE:ksi saatiin korkeimmillaan 72 prosenttia $-0,83 \text{ V}$ jännitteessä ja etyleenin osittaiseksi virrantiheydeksi mitattiin 232 mA cm^{-2} . MEA-kennossa operoitiin $3,65 \text{ V}$ koko kennon potentiaalissa 190 tuntia. Virta pysyi tasaisena noin 600 mA alueella ja etyleenin FE pysyi myös hyvin tasaisena sen ollessa keskimäärin 64 prosenttia. Systemin energiatehokkuudeksi ilmoitettiin 20 prosenttia. [21]



Kuva 8. Li et al. [21] käyttämä kalvo. Piirretty uudelleen.

4.4 Etikkahappo/asettaatti

Neljäntenä yhdisteenä tarkastellaan etikkahappoa. Etikkahappo/asettaatti on tärkeä raaka-aine useissa teollisissa prosessissa. Viinietikan lisäksi etikkahappoa/asettaattia hyödynnetään muun muassa monimutkaisempien tuotteiden kuten vinyylisetaatin valmistukseen [22]. Etikkahappoa/asettaattia tuotetaan vuosittain $14,3 \text{ MMT}$ (2017) [1] ja sitä valmistetaan pääasiassa karbonyloimalla metanolia. Prosessi on energiaintensiivinen ja siinä syntyy haitallisia orgaanisia yhdisteitä [22]. Mahdolliset reaktiopolut esitetty alla kuvassa 9.



Kuva 9. Mahdolliset reaktiopolut etikkahapolle pohjautuen viitteeseen [22]. Luettavuuden parantamiseksi $*\text{COOH}$ -välituotteen muodostus, josta kuvan polut alkavat, jätetty pois.

Vertaa esimerkiksi kuvaan 7.

Wang et al. [22] kävivät artikkelissaan läpi kirjallisuutta liittyen sekä hiilidioksidin että hiilimonoksidin sähkökemialliseen pelkistämiseen asetaatiksi. Käytän tästä lähin nimenä vain asetaattia, sillä näin tehdään myös kirjallisuudessa. Otetaan seuraavaksi tarkempaan käsittelyyn ensin kaksi tutkimusta hiilidioksidin tapauksessa ja sitten kaksi tutkimusta hiilimonoksidin tapauksessa. Tämän lisäksi lopuksi tarkastellaan kahta biosähkökemiallista tapaa käsittelevää tutkimusta lähinnä kuriositeettina.

4.4.1 Hiilidioksidin pelkistäminen

Qiu et al. [23] valmistivat 2D kupariftalosyaniinipohjaisen COF-materiaalin ja tutkivat sitä hiilidioksidin pelkistämiseen asetaatiksi. Teoriassa kokeiltiin muodostaa eristäytyneitä aktiivisia kohtia, jotta *CH_3 ja CO_2 muodostaisivat hiili-hiili-sidoksen (kts. kuva 9 reaktiopolkua 2). Näin välttyttäisiin reaktiopoluista, jossa *CO ja *CO muodostavat hiili-hiili-sidoksen, mikä johtaa helposti myös etanolin tai etyleenin muodostumiseen. Kyseistä materiaalia (PcCu-TFPN) tutkittiin virtauskennossa. Työelektrodina toimi jauhemaisella tuotteella päällystetty hiilipaperi. Elektrolyytinä käytettiin 0,1 M $KHCO_3$. Parhaimmat tulokset saavutettiin -0,8 V jännitteessä, jolloin asetaatin FE oli 90,3 prosenttia ja virrantiheys $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Ylipotentiaali kyseisessä jännitteessä oli noin 0,9 V. Stabiilisuutta testattiin 80 tunnin kokeella. FE pysyi tasaisena kokeen ajan, mutta virrantiheys vaihteli pysyen kuitenkin keskiarvoisesti lähellä $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$. [23]

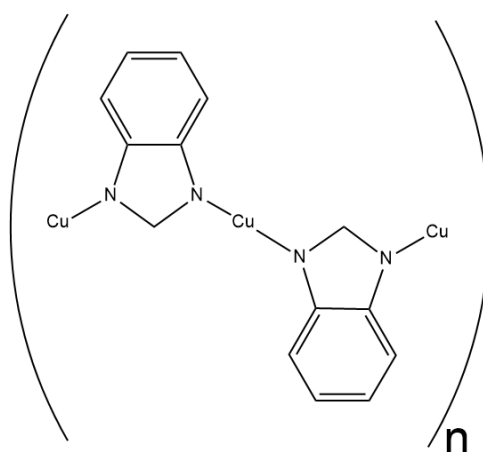
Zang et al. [24] tutkivat Mo_8 -modifioituja kuutiomaisia kuparipartikkeleita titaanioksidinanoputkirakenteen päällä hiilidioksidin pelkistämiseen asetaatiksi. Mo_8 on POM eli polyoksymetalaatti, joka koostuu molybdeenistä ja hapesta. Näillä POM:eilla on useita hyviä ominaisuuksia sähkökemialliseen hyödyntämiseen. Ne ovat esimerkiksi hyvin happirikkaita, mikä voi vetää puoleensa elektrofiilistä hiiltä hiilidioksidissa. Toisaalta rakenteen siirtymämetallit voivat ottaa vastaan paljon elektroneja, sillä niillä on vapaita orbitaaleja. Kuparin pinnalle muodostuu Cu-O-Mo-rajapintoja, jotka ovat aktiivisia. Elektrodia tutkittiin virtauskennossa ja kylläisessä $NaHCO_3$ -liuoksessa. Parhaimmat tulokset ilmoitetaan -1,13 V jännitteessä, jolloin virrantiheys oli 110 mA cm^{-2} ja asetaatin FE oli 48,68 prosenttia. Ylipotentiaali oli tällöin noin 1,2 V. Stabiilisuudesta ei artikkelissa kerrottu. [24]

4.4.2 Hiilimonoksidin pelkistäminen

Ji et al. [25] tutkivat atomisesti järjestynyttä kupari-palladium-metalliyhdistettä hiilimonoksidin pelkistämiseen asetaatiksi. Käytännössä tämä Cu-Pd-materiaali koostuu vuorottelevista riveistä kupari- ja palladiumatomeja. Palladiumin on tarkoitus lisätä *CO :ta pinnalla ja sitoa etenonia, joka on tärkeä välituote asetaatin muodostumiselle. Virtauskennossa päästiin 425 mA cm^{-2} osittaiseen virrantiheyteen -1.03 V jännitteessä. Tällöin FE oli 70 prosenttia. Toimintaa testattiin myös MEA-kennossa 500 tunnin kokeella. Virrantiheydeksi asetettiin 500 mA cm^{-2} . FE oli melko vakaa koko mittauksen ajan sen ollessa keskimäärin 50 prosenttia (täten osittainen virrantiheys noin 250 mA cm^{-2}) ja koko kennon potentiaali pysyi 3,4 V maastossa. Melko suurta eroa FE:ssä selitettiin mikroympäristön erolla kennoissa. Heidän

mukaansa asetaatin tuotto olisi 2,1 kertaa parempi kuin aiemmassa parhaassa tutkimuksessa. [25], [26]

Luo et al. [27] tutkivat koordinaatiopolymeerikatalyyttiä hiilimonoksidin muuntamiseen asetaatiksi. Kyseinen koordinaatiopolymeeri koostui kuparista(I) ja bentsimidatsolyyksiköistä, jotka ovat kiinni Cu(I)-imidatsoli-koordinaatiosidoksilla. Rakenteen havainnollistettuna kuvassa 10. Elektronimikroskooppikuvissa rakenteen havaitaan koostuvan 1D-nanojohdoista. Rakenteen toiminta perustuu siihen, että kupari(I) ei pelkisty ja lähde agglomeroitumaan kuten yleensä vastaavissa olosuhteissa. Virtauskennossa päästiin 243 mA cm^{-2} osittaiseen virrantiheyteen $-0,59 \text{ V}$ jännitteessä. Tällöin FE oli 61 prosenttia. MEA-kennossa toimintaa kokeiltiin 190 tunnin kokeella 250 mA cm^{-2} virrantiheydessä. Koko kennon potentiaali pysyi melko tasaisena noin $2,6 \text{ V}$ jännitteessä FE:n ollessa keskimäärin 51 prosenttia. Osittainen virrantiheys oli täten siis n. 128 mA cm^{-2} . Asetaatin tuoton energiatehokkuudeksi ilmoitettiin 15 prosenttia eikä rakenteen hajoamista tai muuttumista havaittu. [27]



Kuva 10. Katalyytin rakenne. Piirretty uudelleen pohjautuen viitteeseen [27].

4.4.3 Biosähkökemiallinen tapa

Jourdin et al. [28] tutkivat hiilidioksidin muuntamista asetaatiksi mikrobisen sähkösynteesin (MES) avulla. Biokatodina tutkimuksessa toimi lasimainen ja verkkomainen hiili (RVC), jonka pinnalle oli kerrostettu hiilinanoputkia. Työssä käytetty mikrobikasvusto koostui seuraavista mikrobeista: *Acetoanaerobium*, *Hydrogenophaga*, *Methanobrevibacter* ja *New Reference_OTU* (*Acetoanaerobium noterae* lähisukulainen). Muun muassa pH:n ja jännitteen vaikutusta tutkittiin. Parhaimpina tuloksina raportoitiin 99 prosentin selektiivisyys asetaatille $-1,1 \text{ V}$ jännitteessä (vs SHE). Tällöin päästiin 200 mA cm^{-2} virrantiheyteen, jolloin asetaatin

tuotoksi ilmoitettiin $1330 \text{ g m}^{-2} \text{ päivä}^{-1}$. Myös synteettistä biokaasua (70:30 metaanihiilidioksidi) kokeiltiin puhtaan hiilidioksidin sijaan. Prosessin toiminnassa ei havaittu suuria eroja, mikä heidän mukaansa kertoo tällaisten prosessien potentiaalista esimerkiksi hiilidioksidin poistamiseen biokaasusta. [28]

4.4.4 Epäsuora biosähkökemiallinen tapa

Epäsuorassa biosähkökemiallisessa tavassa prosessi on siis jaettu kahteen osaan: vedyn tuottoon ja hiilidioksidin konvertoimiseen. Asetaatin tuottamisesta tällä tavoin ei löydy oikein tutkimusta, mutta tarkastellaan yhtä tällaista 90-luvulta. Morinaga ja Kawada [29] tutkivat BR-446 (genus *Acetobacterium*) nimistä bakteeria hiilidioksidin konvertoimiseen. Tutkimuksessa ei tosin ollut veden elektrolyysiä mukana. Hiilidioksidin konvertoinnin suhteeksi havaittiin 86 prosenttia ja vedyn konvertoinnin suhteeksi saatiin 90 prosenttia. He tutkivat muun muassa reaktoriyyppin, vedyn konsentraation ja paineen vaikutusta tuotantoon. Paineen nostamisella havaittiin positiivisia vaikutuksia, mutta vedyn konsentraation kasvattamisella havaittiin negatiivista vaikutusta. Suurimmillaan saavutettiin $149 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ja 1000 tunnin jatkuva asetaatin tuotanto. [29]

5 Tulevaisuuden näkymä ja yhteenveto

Hiilidioksidin sähkökemialliseen hyödyntämiseen on kasvavaa kiinnostusta ja tutkimusala etenee hyvää vauhtia. Esimerkiksi aiemmin tutkielmassa referoidun artikkelin kohdalla huomataan, että kasvu on ollut melko suurta. Jos 2017 julkaistiin 4 artikkelia koskien formiaatin/muurahaishapon jatkuvaa sähkökemiallista pelkistystä, on samainen luku 32 vuonna 2022 [15]. Voisi siis uskoa, että lähitulevaisuudessa näitä prosesseja nähtäisiin enenevässä määrin teollisessa käytössä. Esimerkkejä teollisesta käytöstä kuitenkin on jo. Esimerkiksi pienen skaalan sähkökemian perustuva hiilimonoksidin tuotantoreaktori on markkinoilla [30]. Tanskassa Electrochaea-niminen yritys on rakentanut epäsuoraan biosähkökemian perustuvan metaanintuotantolaitoksen [1].

Aine- ja tapakohtaisesti löytyy vielä paljon tutkittavaa ja optimoitavaa. Kuten tutkielmasta on tullut esille, moni parametri vaatii kohennusta. Esimerkiksi hiilimonoksidin kanssa huomataan jo vaadittavia parametrien arvoja, mutta muun muassa etikkahapon kanssa parametrit ovat vielä kaukana tavoitteesta. Varsinkin stabiilisuutta täytyy huomattavasti parantaa, kuten aiemmin todettu. Myös ainekohtaisesti selektiivisyyttä on syytä saada ylöspäin.

Erityisesti C₁-tuotteiden kanssa FE on loistavalla tasolla, mutta esimerkiksi n-propanolin kanssa ei puhuta edes 20 prosentista [31]. Energiategokkuuttakaan ei pidä unohtaa. Uusien ja paranneltujen katalyyttimateriaalien lisäksi muitakin optimointikeinoja löytyy. Esimerkiksi koko kennon potentiaalia voisi saada alemmas vaihtoehtoisilla anodisilla reaktioilla kuten etanolin tai glykolin hapetuksella [1]. Toisaalta tällaisten yhdisteiden käyttö taloudelliselta kannalta olisi kyseenalaista. Grim et al. [1] nostavat juuri katalyyttimateriaalien optimoinnin ja vaihtoehdot veden hapetukselle kahtena tärkeimpänä tutkimuskohteena.

Lopuksi suljetaan ympyrä. En tiedä tarkoittivatko Farooqi et al. [32] lopetustansa humoristisesti, mutta itse ainakin hymähdin: ”hiilidioksidin sähkökemiallisen pelkistyksen tulevaisuus riippuu katalyyttimateriaalien kehittämisestä, jotka ovat energiategokkaita ja selektiivisiä.” Ei siis ollenkaan hankala homma. Tutkielmassa esitettyjen tulosten perusteella syytä optimismiin ainakin löytyy.

Lähteet

- [1] R. G. Grim, Z. Huang, M. T. Guarnieri, J. R. Ferrell, L. Tao, and J. A. Schaidle, “Transforming the carbon economy: Challenges and opportunities in the convergence of low-cost electricity and reductive CO₂ utilization,” *Energy Environ Sci*, vol. 13, no. 2, pp. 472–494, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9ee02410g.
- [2] E. Ruiz-López, J. Gandara-Loe, F. Baena-Moreno, T. R. Reina, and J. A. Odriozola, “Electrocatalytic CO₂ conversion to C₂ products: Catalysts design, market perspectives and techno-economic aspects,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 161. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2022. doi: 10.1016/j.rser.2022.112329.
- [3] M. Jouny, W. Luc, and F. Jiao, “General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 6, pp. 2165–2177, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b03514.
- [4] M. G. Kibria *et al.*, “Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 31. Wiley-VCH Verlag, Aug. 01, 2019. doi: 10.1002/adma.201807166.
- [5] S. Hernandez-Aldave and E. Andreoli, “Fundamentals of gas diffusion electrodes and electrolyzers for carbon dioxide utilisation: Challenges and opportunities,” *Catalysts*, vol. 10, no. 6. MDPI, pp. 1–34, Jun. 01, 2020. doi: 10.3390/CATAL10060713.
- [6] D. Ma, T. Jin, K. Xie, and H. Huang, “An overview of flow cell architecture design and optimization for electrochemical CO₂ reduction,” 2021, doi: 10.1039/d1ta06101a.

- [7] T. Fan *et al.*, “Achieving high current density for electrocatalytic reduction of CO₂ to formate on bismuth-based catalysts,” *Cell Rep Phys Sci*, vol. 2, no. 3, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100353.
- [8] Z. Zhang *et al.*, “Membrane Electrode Assembly for Electrocatalytic CO₂ Reduction: Principle and Application How to cite: Angew Angewandte Chemie,” *Angew. Chem. Int. Ed*, vol. 62, pp. 202302789–202302790, 2023, doi: 10.1002/anie.202302789.
- [9] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, and T. F. Jaramillo, “New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces,” *Energy Environ Sci*, vol. 5, no. 5, pp. 7050–7059, May 2012, doi: 10.1039/c2ee21234j.
- [10] S. Jin, Z. Hao, K. Zhang, Z. Yan, and J. Chen, “Advances and Challenges for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO: From Fundamentals to Industrialization,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 60, no. 38. John Wiley and Sons Inc, pp. 20627–20648, Sep. 13, 2021. doi: 10.1002/anie.202101818.
- [11] M. Fang, L. Xu, H. Zhang, Y. Zhu, and W. Y. Wong, “Metalloporphyrin-Linked Mercurated Graphynes for Ultrastable CO₂ Electroreduction to CO with Nearly 100% Selectivity at a Current Density of 1.2 A cm⁻²,” *J Am Chem Soc*, vol. 144, no. 33, pp. 15143–15154, Aug. 2022, doi: 10.1021/JACS.2C05059/SUPPL_FILE/JA2C05059_SI_001.PDF.
- [12] M. Fang, L. Xu, H. Zhang, Y. Zhu, and W.-Y. Wong, “Supporting Information Metalloporphyrin-Linked Mercurated Graphynes for Ultrastable CO₂ Electroreduction to CO with Nearly 100% Selectivity at a Current Density of 1.2 A cm⁻².”
- [13] B. Endrődi *et al.*, “Multilayer Electrolyzer Stack Converts Carbon Dioxide to Gas Products at High Pressure with High Efficiency,” *ACS Energy Lett*, vol. 4, no. 7, pp. 1770–1777, Jun. 2019, doi: 10.1021/acsenerylett.9b01142.
- [14] B. Endrődi *et al.*, “Supporting Information-Multi-Layer Electrolyzer Stack Converts Carbon Dioxide to Gas Products at High Pressure with High Efficiency.”
- [15] K. Fernández-Caso, G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, and A. Irabien, “Electroreduction of CO₂ : Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate,” 2023, doi: 10.1021/acsenerylett.3c00489.
- [16] D. Ewis *et al.*, “Electrochemical reduction of CO₂ into formate/formic acid: A review of cell design and operation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 316. Elsevier B.V., Jul. 01, 2023. doi: 10.1016/j.seppur.2023.123811.
- [17] T. Fan *et al.*, “Supplemental information Achieving high current density for electrocatalytic reduction of CO₂ to formate on bismuth-based catalysts.”
- [18] “Integrated 3D Open Network of Interconnected Bismuthene Arrays for Energy-Efficient and Electrosynthesis-Assisted Electrocatalytic CO₂ Reduction”.

- [19] J. Qu *et al.*, “Electrochemical Carbon Dioxide Reduction to Ethylene: From Mechanistic Understanding to Catalyst Surface Engineering,” *Nano-Micro Letters*, vol. 15, no. 1. Springer Science and Business Media B.V., Dec. 01, 2023. doi: 10.1007/s40820-023-01146-x.
- [20] W. Liu *et al.*, “Electrochemical CO₂ reduction to ethylene by ultrathin CuO nanoplate arrays,” *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-29428-9.
- [21] F. Li *et al.*, “Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion,” *Nature*, vol. 577, 2020, doi: 10.1038/s41586-019-1782-2.
- [22] H. Wang *et al.*, “CO₂ electrolysis toward acetate: A review,” *Curr Opin Electrochem*, vol. 39, 2023, doi: 10.1016/j.coelec.2023.101253.
- [23] X.-F. Qiu *et al.*, “A Stable and Conductive Covalent Organic Framework with Isolated Active Sites for Highly Selective Electroreduction of Carbon Dioxide to Acetate,” *A Journal of the German Chemical Society*, vol. 61, no. 36, 2022, doi: 10.1002/anie.202206470.
- [24] D. Zang, Q. Li, G. Dai, M. Zeng, Y. Huang, and Y. Wei, “Interface engineering of Mo₈/Cu heterostructures toward highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide into acetate,” *Appl Catal B*, vol. 281, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119426.
- [25] Y. Ji *et al.*, “Selective CO-to-acetate electroreduction via intermediate adsorption tuning on ordered Cu–Pd sites,” *Nat Catal*, vol. 5, no. 4, pp. 251–258, Apr. 2022, doi: 10.1038/s41929-022-00757-8.
- [26] P. Zhu *et al.*, “Direct and continuous generation of pure acetic acid solutions via electrocatalytic carbon monoxide reduction”, doi: 10.1073/pnas.2010868118/-/DCSupplemental.
- [27] M. Luo *et al.*, “Coordination Polymer Electrocatalysts Enable Efficient CO-to-Acetate Conversion,” *Advanced Materials*, vol. 35, no. 10, Mar. 2023, doi: 10.1002/adma.202209567.
- [28] L. Jourdin, S. Freguia, V. Flexer, and J. Keller, “Bringing High-Rate, CO₂-Based Microbial Electrosynthesis Closer to Practical Implementation through Improved Electrode Design and Operating Conditions,” *Environ Sci Technol*, vol. 50, no. 4, pp. 1982–1989, Feb. 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b04431.
- [29] T. Morinaga and N. Kawada, “The production of acetic acid from carbon dioxide and hydrogen by an anaerobic bacterium,” *J Biotechnol*, vol. 14, pp. 187–194, 1990.
- [30] Mittal Chetan, Hadsbjerg Casper, and Blennow Peter, “Small-Scale CO from CO₂ using Electrolysis,” *Chemical Engineering World*, 2017.

- [31] X. Wang *et al.*, “Efficient electrosynthesis of n-propanol from carbon monoxide using a Ag–Ru–Cu catalyst,” *Nat Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 170–176, Feb. 2022, doi: 10.1038/s41560-021-00967-7.
- [32] S. A. Farooqi, A. S. Farooqi, S. Sajjad, C. Yan, and A. B. Victor, “Electrochemical reduction of carbon dioxide into valuable chemicals: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 21, no. 3. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 1515–1553, Jun. 01, 2023. doi: 10.1007/s10311-023-01565-7.