

양이온 교환막을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원

김학윤^{†,††} · 안상현[†] · 황승준[†] · 유성중[†] · 한종희[†] · 김지현^{††} · 김수길^{†††,*} · 장종현^{†,*}

[†]한국과학기술연구원 연료전지연구센터, ^{††}고려대학교 그린스쿨 대학원, ^{†††}중앙대학교 융합공학부

(2012년 10월 23일 접수 : 2012년 11월 12일 채택)

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using a Proton Exchange Membrane

Hak-Yoon Kim^{†,††}, Sang Hyun Ahn[†], Seung Jun Hwang[†], Sung Jong Yoo[†],
Jonghee Han[†], Ji Hyun Kim^{††}, Soo-Kil Kim^{†††,*}, and Jong Hyun Jang^{†,*}

[†]Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

^{††}Green School, Korea University, Seoul 136-701, Korea

^{†††}Integrative Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received October 23, 2012 : Accepted November 12, 2012)

초 록

전기화학적 환원을 통한 이산화탄소의 활용을 위한 노력은 오래 전부터 계속되어 왔다. 최근에는 액체연료 중 가격이 비싸고 그 활용도가 높은 포름산의 생성을 위한 연구가 많이 진행되고 있지만 실제 포름산을 생성하고 분석하는 과정에서 효율의 개선과 분석에 어려움이 따른다. 따라서 이산화탄소 환원을 이용한 포름산 생성에 필요한 시스템의 제조, 반응 조건의 개발 및 분석 방법의 정량화가 필요하다. 본 연구에서는 이산화탄소의 전기화학적 환원을 통한 포름산의 생성을 진행하고 생성된 포름산의 양을 분석하였다. 실험에 이용된 셀은 양이온 교환막을 사용하는 대용량의 회분형 셀을 이용하였으며 전위차계를 통하여 삼전극에서 전기화학 실험을 진행하였다. 전기화학 실험은 다양한 촉매 금속을 이용하여 선형 전위 주사법과 chronoamperometry를 통해 진행했으며 이 때 기준전극은 염화은 전극을 이용하였고 상대전극은 백금 전극을 사용하였다. 실험을 통해 생성된 포름산의 농도를 high performance liquid chromatography(HPLC)를 통하여 분석하여 시스템의 적정성과 분석 방법의 유효성을 검증하였다.

Abstract : Electrochemical reduction of carbon dioxide has been widely studied by many scientists and researchers. Recently, the production of formic acid, which is expensive but highly useful liquid material, is receiving a great attention. However, difficulties in the electrochemical reduction process and analyzing methods impede the researches. Therefore, it is important to design an adequate system, develop the reduction process and establish the analyzing methods for carbon dioxide reduction to formic acid. In this study, the production of formic acid through electrochemical reduction of carbon dioxide was performed and concentration of the product has been analyzed. Large scale batch cell with proton exchange membrane was used in the experiment. The electrochemical experiment has been performed using a series of metal catalysts. Linear sweep voltammetry (LSV) and chronoamperometry were performed for carbon dioxide reduction and electrochemical analysis using silver chloride and platinum electrode as a reference electrode and counter electrode, respectively. The concentration of formic acid generated

*E-mail: sookilkim@cau.ac.kr
jhjang@kist.re.kr

from the reduction was monitored using high performance liquid chromatography (HPLC). The results validate the appropriateness and effectiveness of the designed system and analyzing tool.

Keywords : Tin electrode, Formic acid, Carbon dioxide Reduction, Formic acid production

1. 서 론

화석연료 사용으로 인한 이산화탄소 농도의 급격한 증가는 지구 온난화로 인한 여러 가지 환경 문제를 일으키고 있다. 이는 더 이상 특정 지역에 한정된 문제가 아니라 범 지구적 환경 문제로 보고되고 있다.^{1,4)} 최근에는 사막화나 이상기후 발생, 생태계 교란과 같은 문제들이 특히 심화되고 있는데 이에 따라 식물의 광합성 원리를 모방하여 광화학, 생화학, 또는 전기화학적인 방법으로 이산화탄소를 환원 하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.^{1-3,5-10)} 이 중에서 전기화학적 이산화탄소의 환원에 관한 연구는 1980년대부터 진행되어 오고 있다. 전기화학적 방법을 통한 이산화탄소 환원은 외부로부터 전기를 공급받기 때문에 다른 방법들에 비해서 비교적 장치 구조가 간단하다. 따라서 전기만 연결되어 있다면 모듈화를 통해 장치를 구성하기가 쉽기 때문에 공간적, 기후적 제약을 다른 방법들에 비해 덜 받는다는 장점을 가진다.¹¹⁾ 다만 여기에 이용하는 전기는 기존의 이산화탄소를 발생시키는 발전원이 아닌 태양열, 태양광, 풍력발전 등과 같은 신 재생에너지로부터 공급 받는 시스템이 전기화학적 이산화탄소 환원의 이상적인 모델이라고 할 수 있다.^{4,11,12)}

이산화탄소가 전기화학적으로 환원되는 방법은 이온 교환 방법에 따라 구분된다. 그 중 양이온 교환막을 이용하는 전기화학적 이산화탄소의 환원은 산화극에서 물이 분해되어 산소, 전자, 그리고 수소 양이온을 발생시키게 된다. 환원극에서는 이산화탄소가 산화극에서 발생한 전자와 수소 양이온과 함께 반응하여 환원반응을 일으켜 다른 물질로 전환 된다.⁴⁾ 이 때, 산화극에 이용되는 촉매 물질로는 물의 분해에 유리한 Ir,¹³⁾ Pt 등을 이용하며 환원극에는 Cu, Ag, Au, Zn, Pb, In, Sn 등과 같은 종류의 촉매 물질을 이용 가능하다.¹⁴⁾ 양이온 교환막을 이용하는 이산화탄소의 전기화학적 환원에서는 환원극에 이용되는 촉매 물질에 따라서 이산화탄소의 주 환원 생성물이 결정되게 된다. 일반적으로 Pb, In, Sn을 이용하는 경우에는 포름산을 생성^{6,7,14-17)}하며 Ag, Au, Zn를 이용하는 경우 일산화탄소를 형성한다고 보고된 바 있다.^{11,12,14)} 또한 Cu를 촉매로 이용하는 경우 여러 종류의 탄화수소화합물을 생성한다고 보고되어 있다.^{5,12,18)} 이산화탄소의 환원 생성물 중 액체 형태의 생성물은 기체 형태의

생성물에 비해서 취급이 용이하다는 장점을 가진다.¹⁹⁾ 특히, 포름산은 다른 액체 형태의 이산화탄소 환원 생성물에 비해 높은 가격을 가질 뿐만 아니라 의약품의 합성이나 종이와 펄프의 생산과정에 활용이 가능하다는 이점을 가지고 있다.^{1,20)} 때문에 포름산은 이산화탄소를 환원하여 생성 할 수 있는 물질 중 다른 물질에 비해서 많은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 대용량의 회분형 셀과 양이온 교환막을 이용하여 이산화탄소 환원용 셀을 제작하고, 다양한 금속 전극을 이용해 이산화탄소의 환원 능력을 비교하였으며, 그 중 포름산 생성에 유리한 전극과 시스템을 이용해 포름산을 환원-제조하였다. 생성된 포름산은 high performance liquid chromatography를 이용하여 분석함으로써 시스템의 효율성을 입증하였다.

2. 실 험

2.1. 전기화학적 이산화탄소 환원의 준비

먼저 실험을 위해 회분형 셀을 제작하였다. 이 때 셀의 재질은 투명하고 내산성과 강도가 우수한 polycarbonate로 하였으며 셀의 용량은 cathode part와 anode part의 한쪽의 부피를 기준으로 280 mL(총 560 mL) 및 520 mL(총 1040 mL)이다. 제작된 셀의 cathode part와 anode part의 사이에는 Dupont사에서 제작된 Nafion® 211 양이온 교환막을 넣어 셀을 조립하였다. 이 때 제조된 셀의 schematic diagram은 Fig. 1과 같으며 cathode part에는 작동전극과 기준전극이 위치하게 되고 anode part에는 상대전극이 위치하게 된다. 작동 전극으로는 다양한 면적의 Sn, Cu, Pd 및 Pt를 사용하였으며, 상대전극은 Pt가 sputter deposition된 Ti mesh를 사용하였다. 이 때 상대전극에서는 물의 분해 반응으로 인한 산소발생이 일어나고 작동 전극에서는 이산화탄소의 환원반응이 일어나게 된다. Fig. 1은 각 전극에서 일어나는 반응을 나타내고 있다. 이와 같이 준비된 셀에 KCl(JUNSEI 99.0%) 0.5 M 용액¹⁸⁾을 cathode part에 채워주고 반대쪽의 anode part에는 nicotinic acid(JUNSEI 99.5%) 0.1 M 용액을 채웠다. Cathode part와 anode part 양쪽에 채워진 전해질에 녹아있는 기체를 제거하기 위해 각 전해질에 비활성가스인 질소를 15분간 300 mL/min의 속도로 흘려준 후, 환원에 사용될 이산화탄소를 cathode part에 상압에서 300 mL/min의 속도로 15분간 녹였다.

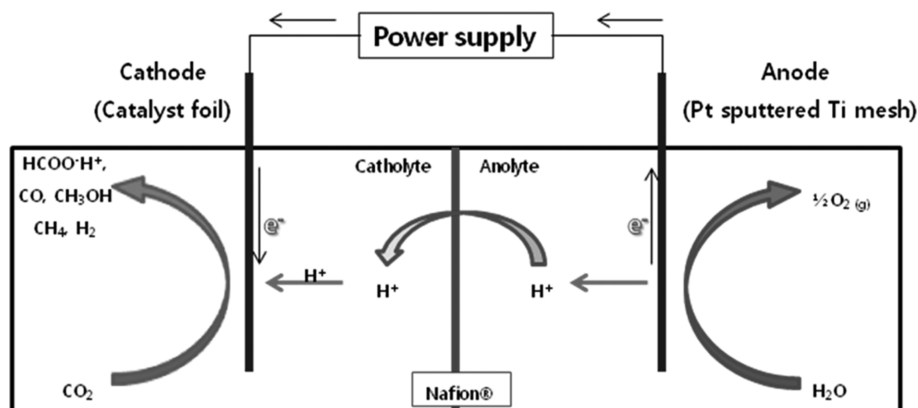


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical CO₂ reduction.

2.2. LSV의 실험조건

이산화탄소가 녹아 있는 전해질 용액에서 이산화탄소의 환원 전위 구간은 LSV를 이용하여 측정하였다. 삼전극 장치에 염화은 전극을 기준전극으로 하여 전위차계를 사용하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 전해질 용액은 앞서 설명한 것과 같은 전해질 용액을 이용하였고 이 때의 cathode part의 pH는 약 3으로 유지되었다.

2.3. HPLC의 실험조건

전기화학 실험을 진행 한 후 Ultraviolet-visible (UV) 검출기를 포함하는 HPLC를 이용하여 포름산을 분석하였다. HPLC 시스템은 Agilent 1200 series (quaternary pump, UV-DAD detector, auto sampler and column oven)를 이용하였다. 컬럼은 YMC pack ODS-A, 5 μ m 컬럼(150 \times 4.6 mm, YMC, Japan)을 사용하여 flow rate 1 mL/min으로 하여 실험을 진행하였다. 이 때 온도는 27°C로 유지하였으며 용액 주사량은 10 μ L로 하였고 15분 분석과 5분의 포스트 타임으로 하여 총 분석 작동 시간은 20분으로 하였다. 이 때 HPLC method는 용리액(eluent) 1% 인산 수용액(전체 용액 중 1% 부피 비)을 이용하여 210 nm의 UV 피크를 관찰하였다. UV 스캔 모드는 190 ~ 300 nm 범위로 하여 스펙트럼을 분석하였고 이를 표준 포름산 시료와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매에 따른 LSV의 변화

준비된 셀에서 염화은 전극 대비 -0.6 ~ -1.5 V 구간의 전기화학적 특성을 LSV를 이용하여 분석하고 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 이 때 이용된 촉매(전극)는

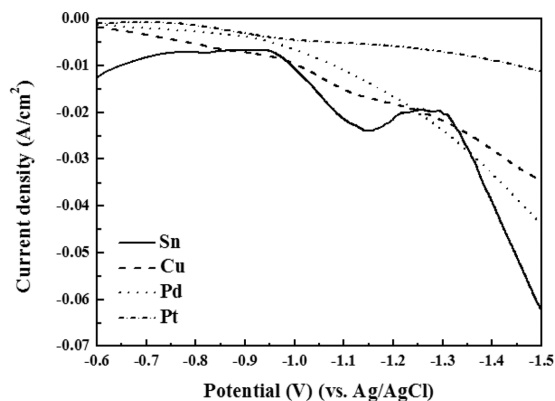


Fig. 2. LSV for CO₂ reduction on various metal catalysts.

Sn, Cu, Pd, 및 Pt 이며, 스캔 속도는 25 mV/s로 진행했다. 실험 결과 음전위쪽으로 전위가 -1.36 V 이상 이동함에 따라 Sn 촉매에서 가장 큰 전류밀도 값을 나타내는 것을 확인했다. 또한 -1.15 V 근처에서 나타나는 피크는 실험에 사용된 Sn 표면의 산화피막의 환원 피크이다. 실험을 진행 한 후 각 용액을 HPLC를 통하여 분석 한 결과 Sn 촉매를 이용하여 실험을 진행 한 시료에서만 미량의 포름산의 흔적을 확인 할 수 있었으며 그 밖에 다른 촉매에서는 포름산의 흔적이 나타나지 않았다.

3.2. 회분형 셀의 부피와 전극 면적의 변화

앞서 LSV 실험을 통해 Sn 촉매를 이용하는 경우에 기존 보고와 같이 HPLC를 통해 포름산이 생성되는 것은 확인하였으나 실제로 그 양이 적어 정확한 양을 측정할 수는 없었다. HPLC를 이용하여 포름산의 양을 분석 하는 경우에는 최소 1 ppm 이상의 양

이 필요한데, 앞서 조건을 통해 실험을 진행하게 되면 1 ppm 이상의 포름산을 만드는 데 어려움을 겪었다. 따라서 분석에 필요한 포름산의 농도를 증가시키기 위해 실험에 사용된 반응기의 크기와 전극의 면적을 조절하였다. 즉, 전극의 면적을 10 cm²로 증가시키고, 전해질의 부피를 250 cm³로 감소시켜, 전극의 크기(A)를 전해질의 부피(V)로 나눈 값(A/V factor)을 초기 0.002 cm⁻¹에서 0.040 cm⁻¹로 20배 증가시켜 포름산의 농도를 HPLC의 detection limit 이상으로 증폭한 후 후속 실험을 진행하였다.

3.3. 전기화학 측정

Fig. 3(a)는 개선된 A/V factor가 적용된 Sn 촉매를 작동전극으로 하여 이산화탄소의 환원에 따른 전기화학적 특성을 측정하고자 LSV 실험을 진행한 그래프이다. 이 때의 전극의 면적과 catholyte의 부피는 각각 10 cm²와 250 mL로 하였다. 그래프를 살펴보면 전해질에 이산화탄소가 녹아 있는 LSV 측정시, 이산화탄소가 녹아 있지 않은 경우보다 -1.3 V(vs Ag/AgCl) ~ -1.7 V(vs Ag/AgCl) 구간에서 더 큰 전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이를 통해, -1.3 ~ -1.7 V 구간이 이산화탄소의 환원 반응이 활발하게 일어나는 구간임을 알 수 있다. 이 때 전극의 표면에서는 포름산의 생성 반응 (1)과 수소 발생 반응 (2)이 경쟁적으로 함께 일어나게 된다.



반면에 전위 값이 더 큰 구간(음전위)으로 이동하게 되면 이산화탄소가 포함된 전해질에 비해서 이산화탄

소가 포함하지 않은 전해질에서 더 큰 전류밀도 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 이산화탄소를 포함하지 않은 전해액에서 비교적 높은 농도로 존재하는 수소이온에 의한 수소 생성 반응이 주 반응으로 일어나기 때문이다. 따라서 위의 LSV 그래프를 기준으로 하여 200 mV 간격으로 -1.2 V(vs Ag/AgCl) ~ -1.8 V(vs Ag/AgCl) 구간에서 20분간 chronoamperometry를 측정하여 Fig. 3(b)와 같이 나타냈다. 실험결과 전위가 증가함에 따라 전류밀도 역시 증가하는 것으로 나타났다. 특히 LSV 실험에서 많은 수소 발생을 나타냈던 -1.7 V 이상의 음전위 구간인 -1.8 V의 chronoamperometry 실험에서는 다른 전위 값의 실험에 비해서 훨씬 더 큰 전류밀도를 나타냈다. 또한 Fig. 3(b)를 살펴보면 chronoamperometry를 진행함에 따라 전극 표면의 이산화탄소의 소모에 따른 전류 감소 현상이 나타나며 이는 반응 전위가 높아짐에 따라 보다 빠른 이산화탄소 환원반응으로 인해 전극 표면에서 이산화탄소의 부족 현상이 빠르게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 다른 전위와 달리 수소 발생 반응이 보다 활발하게 일어나는 -1.8 V 실험에서는 전류 감소 현상이 다른 전위에 비해 훨씬 짧은 수 초 동안(본 실험에서는 약 6초)에 모두 일어나게 되고 이후에는 급격한 수소 발생 반응으로 인한 전류 증가 현상을 확인할 수 있다. 특히 반응 시간이 10분을 넘어감에 따라 전극 표면에서 급격히 수소 발생량이 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 반응이 진행됨에 따라 용존 이산화탄소량의 감소에 따른 부반응, 즉 수소 발생이 전류의 대부분을 차지함을 의미한다.

3.4. HPLC 분석

앞서 Fig. 3(b)와 같이 chronoamperometry 실험을 진행한 catholyte를 추출하여 HPLC 측정을 통해 생성

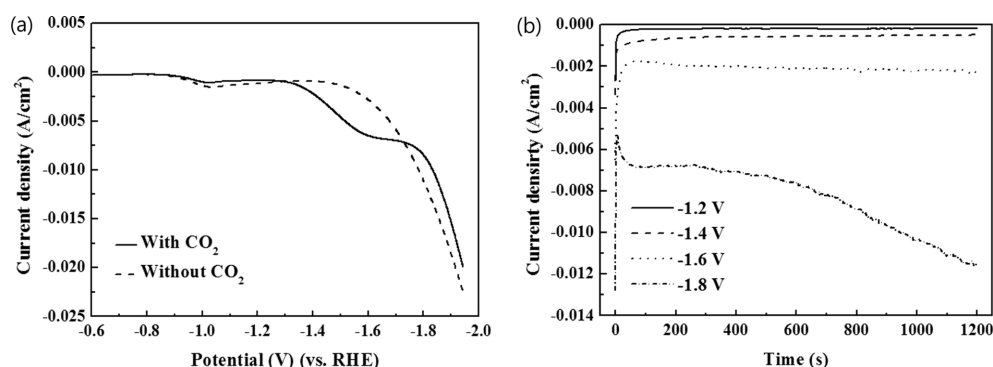


Fig. 3. (a) LSV on Sn electrode both in the presence and absence of dissolved CO₂. (b) Chronoamperometry of CO₂ reduction on Sn surface at four different potentials.

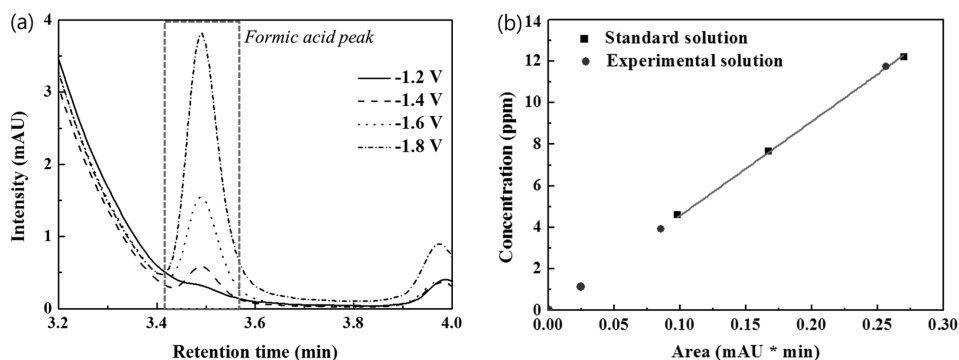


Fig. 4. (a) HPLC peaks for the generated formic acid according to the applied potentials. (b) Plots of area (mAU*min) vs. concentration (ppm) for generated formic acid in comparison with the standard solution.

된 포름산의 농도를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4(a)에 나타냈다. 실험을 통해 약 3.5 min의 retention time에서 측정된 피크가 포름산의 표준시료와 동일한 검출 시간과 UV 형태를 나타내는 것을 확인하였다. Retention time 기준 3.2 min 이전에서 발생하는 피크와 3.95 min에서 발생하는 피크는 실험에 사용된 전해질 용액의 피크로 전해질 용액이 달라짐에 따라서 피크의 형태나 위치가 약간씩 달라지게 된다. 환원 전위에 따라, -1.2 V에서는 포름산이 거의 생성되지 않은 것으로 분석되었지만, -1.4 V, -1.6 V, -1.8 V에서는 포름산의 피크가 뚜렷이 관찰되었다. 각각의 피크 면적을 농도를 알고 있는 표준 용액의 HPLC 분석 결과 나타난 면적과 비교하여 계산된 포름산의 농도를 Fig. 4(b)에 도시하였다. 이 때의 농도는 전위 값에 따라 Fig. 5와 같이 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 5를 살펴보면 -1.2 V에서는 포름산이 존재하는

것은 알 수 있지만, 그 농도가 HPLC 분석 신뢰도 (1 ppm) 이하로 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 전위가 증가함에 따라 반응의 포름산의 농도 또한 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 적용된 반응기 및 반응 조건이 이산화탄소의 전기화학적 환원을 이용한 포름산 생성에 적절히 사용될 수 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 변수에 추가하여, catholyte 및 anolyte, pH, 온도 등에 의한 포름산 생성의 효율에 대한 연구가 현재 진행 중이다.

4. 결 론

본 연구에서는 양이온 교환막을 이용하여 이산화탄소의 전기화학적 환원반응을 통해 생성된 포름산의 농도를 HPLC를 이용하여 분석하였다. LSV를 통해 이산화탄소 환원이 활발하게 일어나는 전위 구간을 확인했고 해당 구간에서 200 mV의 간격으로 chronoamperometry 실험을 진행 하였다. 실험 결과 생성된 포름산은 HPLC를 통해 그 농도를 확인 했다. HPLC에서 포름산 표준용액의 피크는 3.5 min의 retention time에 나타나는 것을 확인하였고 여기서 확인한 피크 위치와 UV 형태를 바탕으로 실험에서 생성된 포름산의 농도를 계산했다. 계산을 통해 확인한 포름산의 농도를 반응 전위와 비교 한 결과 전위의 증가에 따른 포름산 농도 증가를 확인 할 수 있었다. 실험적으로 얻은 포름산의 농도는 11.7 ppm 수준으로 나타났다. 이를 토대로 포름산 생성 효율을 개선하기 위한 전해액 및 반응 조건의 최적화에 대한 추가 연구가 진행 중에 있다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단

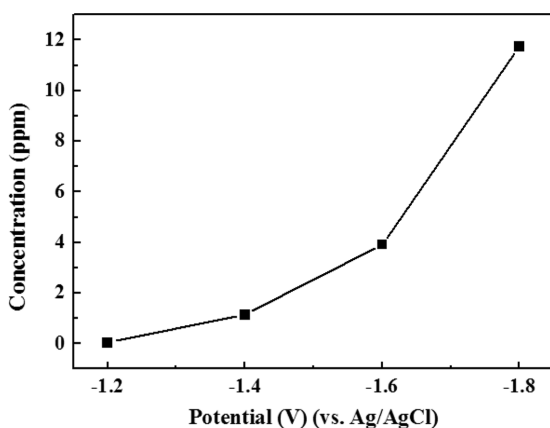


Fig. 5. Concentrations of generated formic acid according to the applied potentials on Sn catalyst in KCl catholyte.

단 및 기초기술연구회의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012004731, 2012년 특화전문대학원 연계 학연협력 사업, 협동연구사업 Seed-10-2).

참고문헌

1. B. Innocent, D. Liaigre, D. Pasquier, F. Ropital, J.-M. Léger, and K. B. Kokoh, 'Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium' *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 227 (2009).
2. B. Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, F. Hahn, J.-M. Léger, and K. B. Kokoh, 'FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium' *Appl. Catal. B-Environ.*, **94**, 219 (2010).
3. D. T. Whipple, E. C. Finke, and P. J. A. Kenis, 'Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: The effect of pH' *Electrochem. Solid. St.*, **13**, B109 (2010).
4. D. T. Whipple and P. J. A. Kenis, 'Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction' *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3451 (2010).
5. C. W. Li and M. W. Kanan, 'CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films' *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7231 (2012).
6. H. Li and C. Oloman, 'Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate-Part 1: Process variables' *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 1105 (2006).
7. F. Köleli, T. Atilan, N. Palamut, A. M. Gizir, R. Aydin, and C. H. Hamann, 'Electrochemical reduction of CO₂ at Pb- and Sn-electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous K₂CO₃ and KHCO₃ media' *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 447 (2003).
8. B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, 'Photochemical and photo-electrochemical reduction of CO₂' *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **63**, 541 (2012).
9. W. Shin, S. H. Lee, J. W. Shin, S. P. Lee, and Y. Kim, 'Highly selective electrocatalytic conversion of CO₂ to CO at -0.57 V (NHE) by carbon monoxide dehydrogenase from *moorella thermoacetica*' *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14688 (2003).
10. S. Jain, J. Vardia, A. Sharma, and S. C. Ameta, 'Photocatalytic reduction of carbonates and formation of some energy rich systems in the presence of Toluidine Blue' *Int. J. Energy Res.*, **25**, 107 (2001).
11. M. Gattrell, N. Gupta, and A. Co, 'A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper' *J. Electroanal. Chem.*, **594**, 1 (2006).
12. E. J. Dufek, T. E. Lister, and M. E. McIlwain, 'Bench-scale electrochemical system for generation of CO and syn-gas' *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 623 (2011).
13. K. Subramanian, K. Asokan, D. Jeevarathinam, and M. Chandrasekaran, 'Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbon dioxide to formate' *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 255 (2007).
14. T. Saeki, K. Hashimoto, N. Kimura, K. Omata, and A. Fujishima, 'Electrochemical reduction of CO₂ with high current density in a CO₂+methanol medium at various metal electrodes' *J. Electroanal. Chem.*, **404**, 299 (1996).
15. M. Todoroki, K. Hara, A. Kudo, and T. Sakata, 'Electrochemical reduction of high pressure CO₂ at Pb, Hg and In electrodes in an aqueous KHCO₃ solution' *J. Electroanal. Chem.*, **394**, 199 (1995).
16. F. Köleli and D. Balun, 'Reduction of CO₂ under high pressure and high temperature on Pb-granule electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous medium' *Appl. Catal. A-Gen.*, **274**, 237 (2004).
17. Y. Chen and M. W. Kanan, 'Tin oxide dependence of the CO₂ Reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts' *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1986 (2012).
18. K. Ogura, J. R. Ferrell III, A. V. Cugini, E. S. Smotkin, and M. D. Salazar-Villalpando, 'CO₂ attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction' *Electrochim. Acta*, **56**, 381 (2010).
19. M. J. González, C. T. Hable, and M. S. Wrighton, 'Electrocatalytic oxidation of small carbohydrate fuels at Pt-Sn modified electrodes' *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9881 (1998).
20. C. Rice, S. Ha, and R. I. Masel, 'Direct formic acid fuel cells' *J. Power Sources*, **83**, 111 (2002).