

**NISKOTEMPERATUROWA KATALITYCZNA  
REDUKCJA DWUTLENKU WĘGLA:  
ELEKTROCHEMICZNA KONWERSJA DO  
PROSTYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH**

LOW-TEMPERATURE CATALYTIC REDUCTION OF  
CARBON DIOXIDE: ELECTROCHEMICAL  
CONVERSION TO SIMPLE CHEMICAL COMPOUNDS

**Iwona A. Rutkowska\*, Paweł J. Kulesza\***

*Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego  
ul Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

*\*e-mail: (IAR) ilinek@chem.uw.edu.pl; (PJK) pkulesza@chem.uw.edu.pl*

*Praca została opublikowana w specjalnym numerze  
„Wiadomości Chemicznych”, poświęconym Profesorowi Zbigniewowi Galusowi,  
w 90-tą rocznicę Jego urodzin*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Typowe układy elektrokatalityczne

2. Znaczenie elektrolitu podstawowego i warunków reakcji

3. Układy elektrokatalityczne na bazie miedzi

Podsumowanie

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

**Dr hab. prof. ucz. Iwona A. Rutkowska** jest pracownikiem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jej obecne badania dotyczą chemii materiałów, chemii analitycznej i elektrochemii nanostrukturalnych tlenków metali, nanocząstek metali szlachetnych i funkcjonalizowanych węgli, polimerów organicznych i nieorganicznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów elektrokatalitycznych konwersji i magazynowania energii, a także mechanizmów propagacji ładunku. Jej działania skupiają się na utlenianiu małych cząstek organicznych, reakcji redukcji tlenu, redukcji azotu i jego związków tlenowych oraz konwersji dwutlenku węgla do prostych związków organicznych (w tym paliw) w różnych warunkach doświadczalnych. Ostatnio przedmiotem jej zainteresowań stały się przepływowe baterie redoks w tym opracowanie materiałów elektrokatalitycznych zdolnych do wzmocnienia pożądanego procesu redoks (wykazujących duże szybkości propagacji ładunku i międzyfazowe przenoszenie elektronów) oraz hamowania niepożądanych reakcji ubocznych. Jest członkiem *The Electrochemical Society* (ECS), *American Chemical Society* (ACS) i *International Society of Electrochemistry* (ISE). W ECS pełni funkcję członka wielu komisji oraz współorganizuje liczne sympozja. Obecnie jest skarbnikiem i członkiem zarządu *Physical and Analytical Division of Electrochemical Society* oraz członkiem zarządu Sekcji Europejskiej w towarzystwie ECS.



<https://orcid.org/0000-0002-8785-8733>

**Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza** jest profesorem chemii na Uniwersytecie Warszawskim. Jego ostatnie zainteresowania dotyczą rozwoju i charakteryzacji hierarchicznych i funkcjonalizowanych nanomateriałów nieorganicznych oraz badania granicy faz ważnych dla elektrokatalizy, fotoelektrochemii, chemii analitycznej, konwersji i magazynowania energii. Tematyka prowadzonych badań dotyczy opracowania nowych układów redoks zdolnych do szybkiego przeniesienia elektronu (propagacji ładunku) oraz materiałów elektrodowych wykazujących się specyficzną reaktywnością katalityczną w wybranych procesach o istotnym znaczeniu dla technologii alternatywnych źródeł energii (np. baterii i kondensatorów elektrochemicznych), a także w niskotemperaturowej konwersji (elektroredukcji) dwutlenku węgla do prostych związków organicznych (w tym paliw) oraz fiksacji azotu i redukcji tlenków azotu do amoniaku. Przedmiotem jego badań są również hierarchicznie zorganizowane układy elektrokatalityczne zdolne do efektywnej (cztero-elektronowej) redukcji tlenu do ewentualnego zastosowania w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych, w tym nowe materiały elektrokatalityczne o niskiej zawartości platyny (domieszkowane tlenkiem ceru i nanostrukturami grafenowymi) charakteryzujące się podwyższoną stabilnością i wysoką efektywnością działania. Jest członkiem rzeczywistym Polskiej Akademii Nauk. Obecnie jest członkiem Prezydium PAN oraz członkiem Rady Doskonałości Naukowej. Jest także członkiem *The Electrochemical Society* (ECS), *American Chemical Society* (ACS) i *International Society of Electrochemistry* (ISE). W towarzystwie ECS zasiada w wielu komisjach i organizuje sympozja podczas corocznych zjazdów (wiosennych i jesiennych). Pełnił funkcję przewodniczącego zarządu *Physical and Analytical Division of Electrochemical Society* i przewodniczącego zarządu Sekcji Europejskiej w towarzystwie ECS. Prof. Kulesza jest członkiem wielu rad redakcyjnych: the Journal of Solid State Electrochemistry, Electrocatalysis, Russian Journal of Electrochemistry (Springer), and Catalysts (MDPI). Jest redaktorem *Electrochimica Acta* (Elsevier).



<https://orcid.org/0000-0002-6150-8049>

## ABSTRACT

Electrochemical approaches are generally suitable for the low-temperature CO<sub>2</sub>-conversion to carbon-based simple organic fuels or utility chemicals. Different concepts of utilization, including nanostructuring, hybridization, admixing, preconditioning, modification or functionalization of various catalytic systems for catalytic electroreduction of CO<sub>2</sub> are elucidated, as well as important strategies to enhance the systems' overall activity are discussed. Significance of experimental conditions, including temperature, pressure or concentration of CO<sub>2</sub>, a choice of electrolyte, its acidity, and presence of certain cations and anions are also addressed.

Keywords: carbon dioxide reduction, electrochemical conversion, electrocatalysis, reaction mechanisms, catalytic systems

Słowa kluczowe: redukcja dwutlenku węgla, konwersja elektrochemiczna, elektrokataliza, mechanizmy reakcji, układy katalityczne

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

CO <sub>2</sub> RR	– reakcja redukcji CO <sub>2</sub>
GC	– chromatografia gazowa
IL	– ciecze jonowe
LC-MS	– chromatografia cieczowa połączona ze spektrometrią mas
NMR	– jądrowy rezonans magnetyczny

## WPROWADZENIE

Przyspieszony rozwój gospodarczy i cywilizacyjny w ostatnim stuleciu spowodował ogromny wzrost zużycia energii. 85% światowego zapotrzebowania na energię pokrywają paliwa kopalne, których zużycie powoduje wzrost emisji gazów cieplarnianych do atmosfery [1]. Ich podwyższony poziom w atmosferze powoduje problemy środowiskowe, takie jak zmiany klimatyczne. Można rozważyć różne podejścia prowadzące do zmniejszenia poziomu CO<sub>2</sub> w atmosferze. Jednym z rozwiązań prowadzącym do zmniejszenia światowego zużycia energii jest zastosowanie bardziej energooszczędnych procesów technologicznych. Zmniejszenie intensywności emisji dwutlenku węgla przy generowaniu energii można osiągnąć poprzez wykorzystanie odnawialnych (niekopalnych) źródeł energii, których źródłami są słońce, wiatr, woda, a także energia jądrowa w zamkniętym cyklu paliwowym, biomasa, biogaz, biopłyny czy biopaliwa. Inną możliwą opcją byłoby wychwytywanie i sekwestracja CO<sub>2</sub> [2], niemniej jest to rozwiązanie dość kosztowne, w praktyce trudne w realizacji i raczej nieekonomiczne.

W związku z tym w ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie opracowaniem metod pozwalających na wychwycenie dwutlenku węgla ze spalin tak, aby uchronić go przed dostaniem się do atmosfery, a następnie przekształcanie CO<sub>2</sub> w przydatne surowce chemiczne, przykładowo w takie jak gaz syntezowy (CO + H<sub>2</sub>) - półprodukt do dalszych procesów Fischera-Tropscha, proste paliwa organiczne lub chemikalia użytkowe.

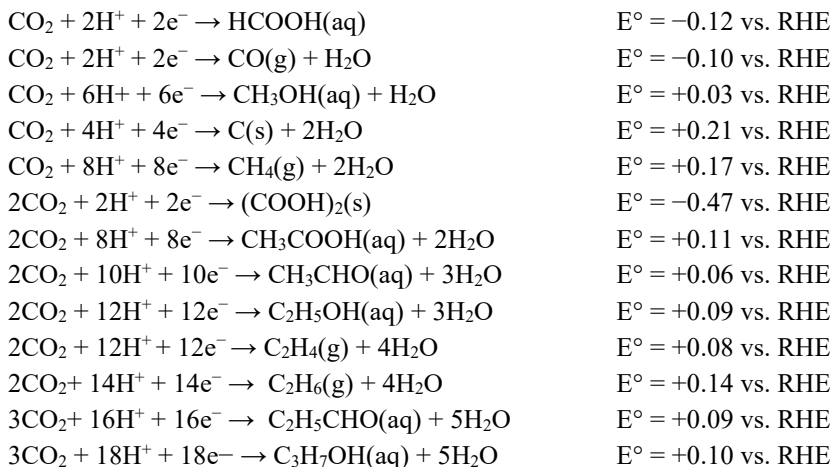
Wprawdzie CO<sub>2</sub> jest łatwo dostępnym źródłem węgla występującym w dużych ilościach, to jednak należy pamiętać, że dwutlenek węgla jest najbardziej utlenioną formą węgla, termodynamicznie i kinetycznie stabilną cząsteczką liniową z dwoma krótkimi (ok. 116 pm) wiązaniami C=O, w związku z czym wymaga dużego nakładu energii (750 kJ mol<sup>-1</sup>), aby przekształcić go w inne bardziej zredukowane cząsteczki o potencjalnym znaczeniu praktycznym. Energia wiązania C=O jest znacznie większa niż energia np. wiązania C-C (336 kJ/mol) lub C-O (327 kJ/mol), co oznacza, że przeprowadzenie takiej reakcji jest szczególnie trudne. W porównaniu do cząsteczki tlenu (O<sub>2</sub>), która ma również wiązanie podwójne (długość jego wynosi około 120,8 pm), to krótsze wiązanie utrzymujące razem atomy w dwutlenku węgla powoduje, że jego redukcja jest energetycznie znacznie trudniejsza.

Przykładowo, termochemiczna konwersja CO<sub>2</sub> wymaga zastosowania katalizatorów oraz wykorzystania znacznych ilości ciepła i wysokich ciśnień do przekształcania CO<sub>2</sub> w cenne produkty. Natomiast, energię niezbędną do konwersji elektrochemicznej można uzyskać z energii odnawialnych, co sprawia, że połączenie energii odnawialnych z elektrochemiczną redukcją CO<sub>2</sub> wydaje się być obiecującym, chociaż praktycznie wciąż trudnym rozwiązaniem w kierunku zrównoważonej przyszłości energetycznej z neutralną emisją CO<sub>2</sub>.

Elektrochemiczna redukcja dwutlenku węgla jest jedną z metod konwersji dwutlenku węgla w celu wytworzenia prostych związków organicznych, np. metanolu,

węglowodorów, kwasów karboksylowych (np. kwasu mrówkowego) lub tzw. gazu syntezowego. W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania tego typu procesami z przyczyn ekologicznych oraz ze względu na wzrost cen paliw kopalnych.

Poniżej wymieniono reakcje elektrochemiczne i ich potencjały równowagowe (względem odwracalnej elektrody wodorowej, *Reversible Hydrogen Electrode, RHE*, przy pH=0) w procesach tworzenia różnych produktów redukcji dwutlenku węgla:



Zasadniczo niskotemperaturowe elektrochemiczne podejścia do redukcji  $\text{CO}_2$  wydają się obiecujące jako ważne metody konwersji ze względu na ich kompatybilność środowiskową. Należy jednak pamiętać, że elektrochemiczna redukcja  $\text{CO}_2$  obejmuje procesy wieloelektronowe i wieloprotonowe (np. z udziałem  $8 \text{ e}^-$  i  $8 \text{ H}^+$  w przypadku konwersji do metanu) ze znacznymi barierami kinetycznymi wymagającymi opracowania starannie zaprojektowanych materiałów elektrodowych.

W przypadku gdy zachodzi elektrochemiczna przemiana  $\text{CO}_2$  w inne związki zawierające węgiel, wspólną ich cechą jest pojawienie się zatrującego produktu pośredniego w postaci adsorbatów CO. Ponadto, gdy redukcję  $\text{CO}_2$  przeprowadza się w roztworach wodnych, reakcja wydzielania wodoru jest konkurencyjną reakcją uboczną. Można zatem spodziewać się, że proces elektroredukcji  $\text{CO}_2$  powinien być ułatwiony na elektrokatalitycznych powierzchniach międzyfazowych zubożonych w protony. Z drugiej strony, chociaż woda może działać jako źródło protonów, mechanizmy elektroredukcji są w rzeczywistości procesami wieloprotonowymi. Zarówno z punktu widzenia badań stosowanych jak i podstawowych istnieje potrzeba poprawy dynamiki reakcji i selektywności względem wydzielania się wodoru oraz w kierunku konkretnych produktów. Efektywne wytwarzanie wodoru i tlenku węgla lub prostych oksowęglowodorów typu  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  (np. kwasu mrówkowego, metanolu) mogłoby pozwolić nam na prowadzenie syntez typu Fischera-Tropscha w warunkach niskotemperaturowych.

Wśród problemów często pojawiających się lub dyskutowanych w kontekście elektrowytworzenia  $\text{CO}_2$  należy wymienić: (1) aktywność elektrokatalityczną układu wobec redukcji  $\text{CO}_2$  w zależności od rodzaju materiału katalitycznego, (2) wpływ wodnego lub niewodnego elektrolitu na wydajność faradajowską lub na dystrybucję produktów, (3) możliwość użycia kompleksów metali przejściowych, układów makromolekularnych lub metaloorganicznych jako katalizatorów, (4) określanie mechanizmów (ścieżek reakcji) redukcji  $\text{CO}_2$ , (5) wyznaczanie parametrów kinetycznych procesów elektrochemicznej redukcji  $\text{CO}_2$  oraz określanie czynników prowadzących do dezaktywacji, a konkretnie zatrucia katalizatora produktami pośrednimi.

Obok intensywnych badań zmierzających do opracowania wysoce aktywnych, specyficznych układów elektrokatalitycznych w postaci stabilnych i często funkcjonalizowanych warstw elektrodowych, dużo prac koncentruje się na zrozumieniu zależności między strukturą a aktywnością układów, podkreślając ich morfologię, skład i warunki pracy, obejmujące takie parametry jak temperatura, rozpuszczalnik, elektrolit, ciśnienie  $\text{CO}_2$ , czy kwasowość (pH) roztworu. Podstawowym problemem praktycznym w elektrokatalitycznej redukcji (konwersji)  $\text{CO}_2$  jest wysoki nadpotencjał, niska wydajność faradajowska ze względu na zahamowania kinetyczne i konkurencyjną reakcję wydzielania wodoru. Kluczowymi zagadnieniami są także adsorpcja i aktywacja cząsteczki  $\text{CO}_2$ , tworzenia się produktów pośrednich, a także usuwanie adsorbatów zatrujących z miejsc aktywnych katalizatora podczas reakcji elektrowytworzenia.

## 1. TYPOWE UKŁADY ELEKTROKATALITYCZNE

Historycznie zostało zaproponowanych wiele materiałów katalitycznych (zarówno układów heterogenicznych, jak i homogenicznych) w celu przeprowadzenia elektrochemicznej redukcji dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ) [3-23]. Reprezentatywne układy obejmują takie metale katalityczne, jak Cu, Au, Ag, Bi, Pb lub Pd, nanocząstki i nanostruktury bimetaliczne (np. PdRu, CuAu lub AuAg), niektóre tlenki metali, do których należą  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{ZrO}_2$ , a także funkcjonalizowane (np. żelazem) węgle, kompleksy metaloorganiczne, związki koordynacyjne metali przejściowych lub ligandów zawierających azot, takich jak pirydyna, bipyridyna i benzoimidazol. Układy elektrokatalityczne uzyskane na bazie miedzi są dość szeroko badane i rozważane w kierunku różnych zastosowań, i będą przedmiotem naszych rozważań. Próbując dokonania pewnego usystematyzowania, uważa się, że metale takie jak Sn, In, Tl, Hg i Pb są katalizatorami indukującymi wytworzenie głównie  $\text{HCOOH}$ . Metale te charakteryzują się wysokim nad napięciem wydzielania się wodoru ale i niską siłą adsorpcji CO. W konsekwencji produkty pośrednie w postaci adsorbatów typu tlenku węgla są słabo zaadsorbowane na powierzchni tych metali, przez co aktywacja i rozerwanie wiązania C-O w cząsteczce  $\text{CO}_2$  jest praktycznie niemożliwa co sprzyja powstawaniu kwasu mrówkowego. Natomiast metale takie jak Pt, Fe, Ti, Cr, Mo, W i Ni

indukują wydzielanie wodoru. Na tych metalach CO<sub>2</sub> ulega redukcji do CO, który jest silnie zaadsorbowany na ich powierzchni, zatruwając metal i blokując możliwe dalsze reakcje. Dlatego też głównie wytwarza się wodór jako produkt reakcji konkurencyjnej katalizowanej przez te metale. Metale charakteryzujące się umiarkowaną energią adsorpcji CO są w stanie dalej redukować CO do prostych okso-węglowodorów i węglowodorów. Przykładowo stwierdzono, że pierwiastki takie jak Mo i Ru przekształcają CO<sub>2</sub> w metanol i metan, ale ze stosunkowo niską wydajnością [24,25]. Natomiast Au, Ag, Pd i Zn są metalami indukującymi wytwarzanie się tlenku węgla, a w przypadku Au ma to miejsce przy potencjach mniej ujemnych niż generowanie kwasu mrówkowego. Opracowano modele opisujące trendy aktywności katalitycznej w redukcji CO<sub>2</sub> w zależności energii adsorpcji i aktywacji produktów pośrednich (typu CO) reakcji [26]. Biorąc pod uwagę, że CO powstaje przez zaadsorbowane produkty pośrednie \*COOH i \*CO, Au jest w stanie ustabilizować \*COOH bez nadmiernej stabilizacji CO. Wyjaśnia to powstawanie CO na Au przy mniej ujemnych potencjałach niż tworzenie kwasu mrówkowego, co sugeruje inny mechanizm powstawania CO.

Pojawiło się także szereg raportów wskazujących na właściwości katalityczne enzymów redoks wobec CO<sub>2</sub>RR, zwykle układów zawierających molibden, nikiel lub ditiolan wolframu, zdolnych do indukowania wzajemnych procesów konwersji dwutlenku węgla i mrówczanu lub innych produktów redukcji CO<sub>2</sub> w warunkach bioelektrochemicznych [27]. Reaktywność układów elektrokatalitycznych w dużej mierze zależy od oddziaływań adsorpcyjnych pomiędzy cząsteczką dwutlenku węgla i materiałem katalitycznym, a także od dostępności elektronów i protonów (bądź zaadsorbowanego wodoru) na elektrokatalitycznej granicy faz. Uważa się że po adsorpcji i aktywacji cząsteczki CO<sub>2</sub>, podwójne wiązanie C=O zostaje znacząco zaburzone i osłabione, a obojętna, uwodniona cząsteczka CO<sub>2</sub> zostaje przekształcona w anionorodnik CO<sub>2</sub><sup>-</sup> lub w uwodorniony HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> [22]. Pierwszy etap aktywacji jest energetycznie wymagający i w konsekwencji pociąga za sobą konieczność zastosowania dużych nad napięć podczas elektroredukcji CO<sub>2</sub>. Selektywność reakcji kontrolowana jest przez powinowactwo centrów katalitycznych do zaadsorbowanego związku pośredniego – tlenku węgla [28], włączając reakcje jego protonowania lub uwodornienia. Na przykład, w przeciwieństwie do CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, który jest silnie zaadsorbowany na katalizatorach Au, CO jako produkt pośredni redukcji CO<sub>2</sub>, ma tendencję do stosunkowo łatwej desorpcji z powierzchni złota, wspierając w ten sposób selektywność metalu w kierunku tworzenia tlenku węgla. Również w zależności od zastosowanego potencjału, wyboru elektrolitu, siły jonowej, kwasowości (pH), temperatury lub stężenia CO<sub>2</sub>, można uzyskać różne produkty CO<sub>2</sub>RR, takie jak tlenek węgla, szczawian, mrówczan, kwasy karboksylowe, formaldehyd, aceton i metanol lub węglowodory (metan, etan i etylen). Jeżeli redukcję CO<sub>2</sub> prowadzi się w rozpuszczalnikach o niskiej (mniejszej niż w H<sub>2</sub>O) dostępności protonów (np. w dimetyloformamidzie, DMF), zakres produktów reakcji jest bardziej ograniczony (w porównaniu do środowisk wodnych) i zazwyczaj, oprócz szczawianów, uzyskuje się CO i mrówczany [22].



## 2. ZNACZENIE ELEKTROLITU PODSTAWOWEGO I WARUNKÓW REAKCJI

Istotny jest wybór elektrolitu jako ciekłego układu zdolnego do jonowego przewodzenia prądu elektrycznego, czyli przekazywania jonowo ładunku między elektrodami. Dobór kationów i anionów w elektrolicie oraz jego pH może znacząco wpłynąć na wydajność elektrolizy. W szczególności wartość pH elektrolitu ma duży wpływ na potencjał elektroredukcji CO<sub>2</sub>, ze względu na to, że w przypadku reakcji prowadzonych w środowisku wodnym istotną rolę mogą odegrać jony H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> lub OH<sup>-</sup>. Kwasowość elektrolitu jest jednym z ważnych parametrów związanych z powstawaniem produktów pośrednich pojawiających się podczas CO<sub>2</sub>RR w zależności od rodzaju mechanizmu reakcji i ma też istotny wpływ na aktywność katalizatora i selektywność względem produktów [29-32]. Zmiana lokalnego pH, a konkretnie podwyższenie pH przy powierzchni elektrody w zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza [33-35], jest spowodowana wykorzystaniem protonów zgodnie z równaniami stechiometrycznymi reakcji i lokalnym tworzeniem się grup OH<sup>-</sup> i ma istotne znaczenie na mechanizm powstające produkty CO<sub>2</sub>RR. Wysokie lokalne pH sprzyja lokalnemu tworzeniu się węglanów z CO<sub>2</sub>, natomiast podczas CO<sub>2</sub>RR hamuje wydzielanie się wodoru i CH<sub>4</sub> faworyzując produkty wielowęglowe [32,36-39].

Ciecze jonowe (IL) mogą zostać użyte jako elektrolity ze względu na wysoką rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w IL, szerokie okno potencjałowe ich stabilności w zastosowaniach elektrochemicznych przy zachowaniu dość dobrego przewodnictwa jonowego, a także prawie zerową prężność pary [40-42]. Ciecze jonowe mogą hamować wydzielanie wodoru, ale ich zastosowanie do CO<sub>2</sub>RR wymaga zastosowania odpowiednio dobranych elektrokatalizatorów. Uważa się, że IL mają działanie kokatalityczne, ponieważ w ich obecności potencjał wytwarzania pośredniego anionu rodnikowego dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>), a tym samym nadpotencjał redukcji CO<sub>2</sub> są obniżone [43-47]. Przykładowo często jest używany tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (EMIM-BF<sub>4</sub>) ze względu na odpowiednią energię oddziaływania „EMIM-CO<sub>2</sub>”, która jest wystarczająca duża aby wpłynąć na mechanizm redukcji CO<sub>2</sub> [43,48].

Najpopularniejszymi nieorganicznymi elektrolitami stosowanymi do CO<sub>2</sub>RR są wodorowęglany potasu i sodu, które są uważane za bufony pH i donory protonów [49]. Jednakże dokładna rola roztworów wodorowęglanów pozostaje dyskusyjna.

Dodatek anionów halogenkowych do elektrolitów może mieć wpływ na CO<sub>2</sub>RR, co zostało wyjaśnione w kategoriach zmniejszenia nadpotencjału i wzrostu szybkości reakcji katalitycznej [50-52]. Udowodniono, że elektrolity zawierające Cl<sup>-</sup> i Br<sup>-</sup> zwiększają selektywność sprzyjając tworzeniu CO na powierzchni elektrody Cu, podczas gdy elektrolity z dodatkiem I<sup>-</sup> utrudniały generowanie CO, natomiast sprzyjały tworzeniu CH<sub>4</sub> [50]. Wpływ rodzaju anionów i wielkości kationów w elektrolicie powoduje również różnice w mechanizmach CO<sub>2</sub>RR [53-56]. Wraz ze wzrostem wielkości kationu, stałe

hydrolizy kwasowej (pKa) kationów maleją i stają się one wystarczająco niskie aby uwodnione  $K^+$ ,  $Rb^+$  i  $Cs^+$  mogły działać jako bufor pH w pobliżu katody. Uważa się, że większe kationy o lepszej zdolności buforowania mają tendencję obniżać pH w pobliżu katody, co skutkuje wyższym lokalnym stężeniem rozpuszczonego  $CO_2$ , a tym samym prowadzi do lepszej wydajności  $CO_2RR$ .

Również temperatura ma znaczący wpływ nie tylko na aktywność katalizatorów, ale także na ich selektywność i kinetykę  $CO_2RR$  [57,58]. Część tych obserwacji można wyjaśnić w kategoriach obniżania się energii aktywacji wraz z podwyższaniem temperatury oraz zmian w mechanizmach poszczególnych etapów procesu, natomiast należy pamiętać, że rozpuszczalność  $CO_2$  wzrasta wraz ze spadkiem temperatury.

Ciśnienie  $CO_2$  wpływa bezpośrednio na jego rozpuszczalność w roztworach elektrolitów, a tym samym wpływa na wydajność i selektywność  $CO_2RR$  [59–62]. Niska rozpuszczalność  $CO_2$  w wodzie ( $0,033 \text{ mol dm}^{-3}$  w  $25^\circ\text{C}$  i przy ciśnieniach nie przekraczających 1 atm) ogranicza możliwość uzyskania prądów elektroredukcji o dużej gęstości prądu w czasie elektrolizy. Korzystne jest zatem prowadzenie eksperymentów przy odpowiednio zwiększonym ciśnieniu (stężeniu)  $CO_2$  nie tylko ze względu na możliwość uzyskania znaczących wydajności prądowych, ale także z uwagi na fakt, że konkurencyjna reakcja wydzielania wodoru (redukcji protonu lub pośrednio redukcyjnego rozkładu wody) jest istotnie inhibitowana na skutek konkurencyjnego oddziaływania  $CO_2$  z centrami katalitycznymi. Badania wykazały, że selektywność produktów  $CO_2RR$  uzyskanych na elektrodach metalowych pochodzących z bloku metali przejściowych żelazowców (grupa 8), kobaltowców (grupa 9) oraz niklowców (grupa 10) zmieniała się znacząco wraz ze wzrostem ciśnienia  $CO_2$  [63]. Podsumowując, selektywność procesu względem produktów jak i wydajność  $CO_2RR$  zależy od wielu czynników, a dobór konkretnego elektrokatalizatora wymaga systematycznych badań i optymalizacji środowiska reakcji.

Gazowe produkty reakcji identyfikuje się i określa ilościowo za pomocą chromatografii gazowej (GC) z wykorzystaniem różnych detektorów (w tym spektrometrii mas (GC-MS) , natomiast produkty ciekłe można analizować za pomocą magnetycznego rezonansu jądowego (NMR), chromatografii cieczowej – spektrometrii mas (LC-MS) lub należy je odparować, aby je oznaczyć metodą GC-MS. Niedawno wykazano, że niektóre produkty reakcji można zidentyfikować, monitorować, a nawet skorelować z potencjałami elektroredukcji  $CO_2$  przy użyciu metodologii woltamperometrii wirującego dysku z pierścieniem [13,64,65].

### 3. UKŁADY ELEKTROKATALITYCZNE NA BAZIE MIEDZI

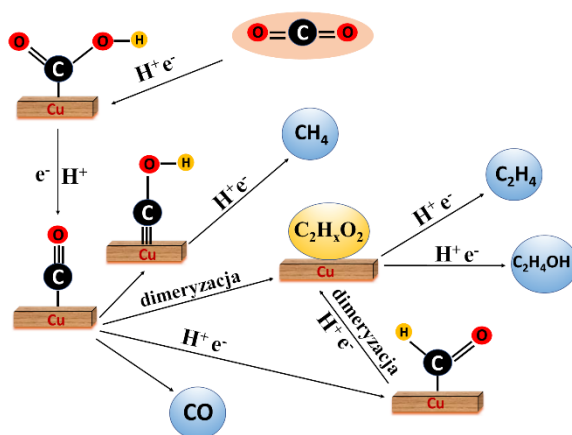
Nanostrukturalne elektrokatalizatory wykazują zwykle wyższą reaktywność katalityczną niż ich odpowiedniki o dużych rozmiarach, ponieważ mają większą powierzchnię aktywną i więcej rozdrobionych miejsc aktywnych (takich jak krawędzie,

tarasy, narożniki i miejsca o niskiej koordynacji) [66,67]. Stwierdzono, że układy o różnej morfologii i wymiarach centrów katalitycznych wykazują inną aktywność w trakcie CO<sub>2</sub>RR i często różną selektywnością w zakresie uzyskanych produktów.

Jako reprezentatywny katalizator dla CO<sub>2</sub>RR, miedź (Cu) była intensywnie badana, ponieważ może indukować bezpośrednią redukcję CO<sub>2</sub> do różnych produktów, w tym alkoholi, aldehydów, kwasów organicznych i węglowodorów [4,17,22,68-70]. Oczywiście takie parametry, jak morfologia, przygotowanie wstępne, jak i struktura oraz charakter chemiczny miedziowych powierzchni katalitycznych (np. obecność Cu(I)-okso związków) [71] wpływają na wydajność i selektywność CO<sub>2</sub>RR. Niemniej jednak w przypadku zastosowania elektrokatalizatorów miedziowych CO<sub>2</sub>RR nadal charakteryzuje się dużymi zahamowaniami kinetycznymi i związanymi z nimi nad napięciami procesu, a ponadto przebieg CO<sub>2</sub>RR w istotnym stopniu komplikuje uboczna reakcja redukcji protonów lub redukcji prowadząca do wydzielania się wodoru [11,12,28,72,73]. Liczne badania wykazały, że nanostrukturalne katalizatory miedziowe w postaci nanocząstek [74-79], nanorurek [80,81], nanopianek [82] i nanodrutów [83] wykazują wyższą aktywność (wyższe gęstości prądu redukcji CO<sub>2</sub>), w porównaniu z wydajnością systemów o konwencjonalnych rozmiarach [71,84], a ich zastosowanie pozwala uzyskać bardziej jednoznaczną selektywność w trakcie CO<sub>2</sub>RR. Co więcej, nanostruktury Cu powstałe w wyniku redukcji tlenków miedzi, zwłaszcza Cu<sub>2</sub>O, wykazały lepszą wydajność przy niższych nad napięciach CO<sub>2</sub>RR [71,85-87]. W tym kontekście należy wskazać na obecność unikalnych centrów powierzchniowo czynnych skorelowanych z granicami ziaren istniejących w centrach miedziowych pochodzących od form tlenkowych na elektrokatalitycznej granicy faz [71,88,89]. Alternatywne wyjaśnienia uwzględniają nanostrukturację katalizatora, czyli elektrochemiczne zwiększenie powierzchni aktywnej oraz możliwość pojawienia się atomów Cu (po redukcji tlenku miedzi) o niskiej koordynacji jako miejsc aktywnych katalitycznie [74,90-94].

Jak wspomniano wcześniej, problem konkurencyjnej reakcji wydzielania wodoru podczas CO<sub>2</sub>RR mógłby być formalnie zminimalizowany poprzez zaprojektowanie elektrochemicznych międzyfazowych powierzchni katalitycznych zubożonych w protony. Należy jednak pamiętać, że stechiometryczne reakcje elektroredukcji CO<sub>2</sub> wymagają obecności protonu i w rzeczywistości są procesami wieloprotonowymi [22,70,95]. W praktyce trzeba zwrócić uwagę na konieczność kontrolowania zarówno aktywności katalizatora w kierunku wydzielania wodoru (redukcja protonów lub redukcja wody) [96], jak i zdolności układu międzyfazowego do generowania miejsc aktywnych do adsorpcji (aktywacji) CO<sub>2</sub> działających w obecności wystarczającej populacji atomów H oddziałujących z adsorbatami redukcji CO<sub>2</sub> jako związkami pośrednimi reakcji [97]. W porównaniu do elektrokatalizatorów miedziowych wykazujących tendencję do przekształcania CO<sub>2</sub>RR w produkty wielowęglowe [11,17,18], układy uzyskane na bazie Pd wytwarzają głównie CO i H<sub>2</sub> oraz mrówczany [15,19,98-100]. W zależności od siły adsorpcji, pH i dostępności atomów H na katalitycznej granicy faz zawierającej miedź, produkty pośrednie typu CO mogą zostać protonowane lub uwodornione, tworząc

adsorbaty CHO lub COH [64,101]. Wprawdzie sprzężenie C-C może nastąpić (w zależności od przyłożonego potencjału) po wytworzeniu adsorbatu CHO, ale jest to proces kinetycznie wolny (Rysunek 1). Natomiast mechanizmy CO<sub>2</sub>RR przebiegające z udziałem formy pośredniej (adsorbatu) COH (np. do CH<sub>4</sub>) są zazwyczaj bardziej uprzywilejowane kinetycznie podczas CO<sub>2</sub>RR [22]. Wyniki innych prac wskazują na to, że miedziowe powierzchnie katalityczne pokryte formami OH i CO wykazują tendencję do indukowania tworzenia metanolu [102].



Rysunek 1. Proponowany mechanizm elektrodredukcji CO<sub>2</sub> wymagający udziału protonów dla procesu przebiegającego na powierzchni katalizatorów miedzianych (dla przejrzystości cząsteczki wody nie zostały narysowane).

Figure 1. Proposed mechanism for the electroreduction of CO<sub>2</sub> requiring involvement of protons proceeding on surfaces of copper catalysts (for simplicity, water molecules are not shown here).

Możliwość zastosowania elektrolitów kwaśnych jest zachęcającą propozycją, nie tylko ze względu na wieloprotonowy charakter CO<sub>2</sub>RR, ale również dlatego, że możliwe jest praktycznie całkowite wyeliminowanie tworzenia się inertnych węglanów w środowisku kwaśnym [103,104]. Rzeczywiście, w środowiskach alkalicznych i obojętnych, gdzie źródłem protonów jest H<sub>2</sub>O, duża część CO<sub>2</sub>, zamiast ulegać redukcji, reaguje z OH<sup>-</sup>, tworząc CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, co powoduje zmniejszenie wydajności reakcji CO<sub>2</sub>RR. Aby znormalizować problem kinetycznie korzystniejszego wydzielanie wodoru w kwasach, zaproponowano hybrydowy katalizator na bazie miedzi, w którym miejsca aktywne Cu zostały zmodyfikowane i umiejscowione w strukturze tlenku metalu przej-

przejściowego ( $\text{WO}_3$ ). W postaci wyjściowej taki katalityczny układ hybrydowy złożony był z nanostruktur tlenku miedzi(I) i nanodrutów tlenku wolframu(VI); natomiast po wstępnej elektroredukcji zawierał miedź w postaci zredukowanej umiejscowioną w kanałach heksagonalnych struktur tlenku wolframu. Uzyskany układ wykazywał wysoką selektywność wobec  $\text{CO}_2\text{RR}$  w porównaniu z konkurencyjnym wydzielaniem wodoru w środowisku kwaśnym ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) [105]. Należy podkreślić, że w wyniku elektroredukcji  $\text{WO}_3$  w kwasie powstają niestechiometryczne wodorowe brązy wolframowe ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ , gdzie  $0 < x < 1$ ) bądź niższe (podstechiometryczne) tlenki wolframu ( $\text{WO}_{3-y}$ , gdzie  $0 < x < 1$ ) [106-113] wykazujące zdolność do sorpcji wodoru co ogranicza wydzielanie się wodoru w środowisku kwaśnym. Łącząc reaktywność miedzi i tlenku wolframu, opracowano system, który jest bardziej aktywny w kierunku  $\text{CO}_2\text{RR}$  niż w stosunku do wydzielania wodoru. Optymalizacja takich układów elektrokatalitycznych działających w środowisku kwaśnym [103,104] oraz zastosowanie ich jako materiałów katodowych w elektrolizerach z membraną protonowymienną typu Nafionu może umożliwić prowadzenie elektrochemicznych syntez typu Fischera-Tropscha w warunkach niskotemperaturowych.

## PODSUMOWANIE

Badania nad elektrokatalityczną konwersją  $\text{CO}_2$  są obszarem niezwykle aktywnym. Współczesne prace skupiają się na wytwarzaniu i charakterystyce fizykochemicznej stabilnych katalizatorów o charakterze nanostrukturalnym wykazujących wysoką aktywnością i selektywnością w kierunku określonych produktów. W związku z tym istnieje potrzeba lepszego wyjaśnienia mechanizmów reakcji elektrokatalitycznych oraz zrozumienia wpływu morfologii centrów katalitycznych na ich reaktywność podczas  $\text{CO}_2\text{RR}$ . Uważa się, że ich rozmiary, a nawet kształty powinny determinować dostępność pewnych aktywnych miejsc o niskiej koordynacji na granicy faz, a tym samym wpływać na siłę wiązania (chemisorpcję) reagentów ( $\text{CO}_2$ ) i produktów pośrednich reakcji (np.  $\text{CO}$ ,  $\text{CHO}$ ), a pośrednio na aktywność i selektywność reakcji. Oczywiście kontrolę rozmiaru można łatwiej osiągnąć niż kontrolę kształtu, szczególnie w przypadku nanostruktur o średnicy poniżej 10 nm [114,115]. Do ważnych kwestii należą badania skupiające się na różnorodnych podejściach syntetycznych w celu wytworzenia strukturalnie dobrze zdefiniowanych systemów, w tym wybranych pod względem wielkości i kształtu nanostruktur. Oprócz lepszego zrozumienia mechanizmów reakcji (także w warunkach o potencjalnym znaczeniu technologicznym) istnieje potrzeba krytycznego spojrzenia się na wyniki badań eksperymentalnych i rozważań teoretycznych, w celu optymalizacji materiałów katalitycznych oraz składu elektrolitów. Istotny jest też postęp w zakresie badań *in-situ* zmierzających w kierunku jednoczesnego łączenia charakterystyki spektroskopowej materiałów z pomiarem ich aktywności

elektrokatalitycznej i selektywności, w szczególności w kontekście tworzenia nowych, ulepszonych układów pracujących w realistycznych warunkach reakcji, np. w warunkach o znaczeniu praktycznym. Pewną alternatywą są koncepcje odnoszące się do katalizy bioelektrochemicznej prowadzącej do konwersji dwutlenku węgla z wykorzystaniem enzymów redoks i układów kaskadowych. Z praktycznego punktu widzenia potrzebne jest również opracowanie systemów zdolnych do wstępnego zateżnienia atmosferycznego dwutlenku węgla z wysoką selektywnością, ale na drodze odwracalnego wiązania CO<sub>2</sub>. W tym kontekście należy wspomnieć o ostatnich badaniach z aminami i zawierającymi grupy aminowe szkieletami metaloorganicznymi, badanymi jako odwracalne układy wychwytyjące CO<sub>2</sub> [116].

### PODZIĘKOWANIE

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki jako projekt badawczy OPUS 2022/47/B/ST4/02310.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, I. Wright, *J. Environ. Sci.* 2008, **20**, 14.
- [2] W.J.J. Huijgen, R.N.J. Comans, Energy research Centre of the Netherlands ECN: 2003.
- [3] G. Centi, S. Perathoner, *Green Carbon Dioxide, Advances in CO<sub>2</sub> Utilization*, Wiley 2014.
- [4] Y. Hori, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Eds.: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Springer, New York) 2008, **42**, p. 89.
- [5] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 26.
- [6] G. Centi, R.A. van Santen, *Catalysis for Renewables*, Wiley VCH, Weinheim 2007.
- [7] D.L. Dubois, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Eds.: A.J. Bard, M. Stratmann, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim), 2006, p. 202
- [8] J.K.W. Frese, in *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Eds.: B.P. Sullivan, K. Krist, (Guard H.E., Elsevier, Amsterdam), 1993, p. 145.
- [9] M.M. Halmann, M. Steinberg, in *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology*, Eds.: M.M. Halmann, M. Steinberg, (Lewis Publishers, Boca Raton, FL), 1999, p. 411.
- [10] I. Taniguchi, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Eds.: J.M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, (Springer, New York), 1989, **20**, p. 327.
- [11] Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 1989, **85**, 2309.
- [12] 10. A.A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Prossmeisl, J.K. Nørskov, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1311.
- [13] B. Dembinska, W. Kicinski, A. Januszewska, A. Dobrzeńicka, P.J. Kulesza, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, H484.
- [14] J. Durst, A. Rudnev, A. Dutta, Y. Fu, J. Herranz, V. Kaliginedi, A. Kuzume, A.A. Permyakova, Y. Paratcha, P. Broekmann, T.J. Schmidt, *Chimia*, 2015, **69**, 769.
- [15] A. Wadas, I.A. Rutkowska, A. Gorczynski, M. Kubicki, V. Patroniak, P.J. Kulesza, *Electrocatalysis*, 2014, **5**, 229.

- [16] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today*, 2009, **148**, 221.
- [17] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram T.F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7050.
- [18] R. Reske, H. Mistry, F. Beharfarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6978.
- [19] A. Januszewska, R. Jurczakowski, P.J. Kulesza, *Langmuir*, 2014, **30**, 14314.
- [20] S. Ma, R. Luo, J.I. Gold, A.Z. Yu, B. Kim, P.J.A. Kenis, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 8573.
- [21] S. Verma, X. Lu, S. Ma, R.I. Masel, P.J.A. Kenis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **18**, 7075.
- [22] L. Zhang, Z.-J. Zhao, J. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **36**, 11326.
- [23] G. Wang, J. Chen, Y. Ding, P. Cai, L. Yi, Y. Li, C. Tu, Y. Hou, Z. Wen, Liming Dai, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 4993.
- [24] B.P. Sullivan, K. Krist, H. Guard, *Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide*, Elsevier 2012.
- [25] D.P. Summers, S. Leach, K.W. Frese, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1986, **205**, 219.
- [26] H. Hansen, J. Varley, A. Peterson, J. k. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 388.
- [27] T. Reda, C. M. Plugge, N. J. Abram, J. Hirst, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2008, **105**, 10654.
- [28] H.A. Hansen, J.B. Varley, A.A Peterson, J.K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 388.
- [29] P. Bumroongsakulsawat, G.H. Kelsall, *Electrochim.Acta*, 2014, **141**, 216.
- [30] D. Gao, J. Wang, H. Wu, X. Jiang, S. Miao, G. Wang, X. Bao, *Electrochem. Commun.*, 2015, **55**, 1.
- [31] S. Narayanaru, J. Chinnaiah, K. L. Phani, F. Scholz, *Electrochim. Acta*, 2018, **264**, 269.
- [32] A. S. Varela, M. Kroschel, N. D. Leonard, W. Ju, J. Steinberg, A. Bagger, J. Rossmeisl, P. Strasser, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 812.
- [33] N. Gupta, M. Gattrell, B. MacDougall, *J. Appl. Electrochem.*, 2006, **36**, 161.
- [34] J. Huang, P. Li, S. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 17325.
- [35] J. Huang, A. Malek, J. Zhang, M. H. Eikerling, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 13587.
- [36] D. Raciti, M. Mao, J.H. Park, C. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, F799.
- [37] A.S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser, *Catal. Today*, 2016, **260**, 8.
- [38] J.T. Billy, A.C. Co, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 8467.
- [39] M. Ma, K. Djanashvili, W.A. Smith, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 1.
- [40] G. Zhao, T. Jiang, B. Han, Z. Li, J. Zhang, Z. Liu, J. He, W. Wu, *J. Supercrit. Fluids*, 2004, **32**, 287.
- [41] L. Zhang, D. Niu, K. Zhang, G. Zhang, Y. Luo, J. Lu, *Green Chem.*, 2008, **10**, 202.
- [42] N.V. Rees, R.G. Compton, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 403.
- [43] B.A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M.R. Thorson, W. Zhu, D.T. Whipple, P.J. Kenis, R.I. Masel, *Science*, 2011, **334**, 643.
- [44] J.L. DiMaggio, J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 8798.
- [45] N. Hollingsworth, S.F.R. Taylor, M.T. Galante, J. Jacquemin, C. Longo, K.B. Holt, N.H. de Leeuw, C. Hardacre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 14164.
- [46] Y. Matsubara, D.C. Grills, Y. Kuwahara, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6440.
- [47] V. Vedharathinam, Z. Qi, C. Horwood, B. Bourcier, M. Stadermann, J. Biener, M. Biener, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 10605.
- [48] B. Braunschweig, P. Mukherjee, J.L. Haan, D.D. Dlott, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **800**, 144.
- [49] K. Wiranarongkorn, K. Eamsiri, Y.-S. Chen, A. Arpornwihanop, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2023, **71**, 102477.
- [50] A.S. Varela, W. Ju, T. Reier, P. Strasser, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 2136.
- [51] J. Liu, Y. Wang, H. Jiang, X. Zhou, Y. Li, C. Li, *Chem. - Asian J.*, 2020, **15**, 425.
- [52] C. Zou, C. Xi, D. Wu, J. Mao, M. Liu, H. Liu, C. Dong, X.-W. Du, *Small*, 2019, **15**, 1902582.
- [53] F. Zhang, A.C. Co, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **59**, 1674.
- [54] J. Resasco, L.D. Chen, E. Clark, C. Tsai, C. Hahn, T.F. Jaramillo, K. Chan, A.T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 11277.
- [55] M. R. Singh, Y. Kwon, Y. Lum, J.W. Ager, A.T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13006.

- [56] S. Ringe, E.L. Clark, J. Resasco, A. Walton, B. Seger, A.T. Bell, K. Chan, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 3001.
- [57] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1986, **15**, 897.
- [58] T. Mizuno, K. Ohta, A. Sasaki, T. Akai, M. Hirano, A. Kawabe, *Energy Sources*, 1995, **17**, 503.
- [59] R. Aydin, F. Koleli, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **535**, 107.
- [60] O. Scialdone, A. Galia, G.L. Nero, F. Proietto, S. Sabatino, B. Schiavo, *Electrochim. Acta*, 2016, **199**, 332.
- [61] M. Ramdin, A.R.T. Morrison, M. de Groen, R. van Haperen, R. de Kler, L.J.P. van den Broeke, J.P.M. Trusler, W. de Jong, T.J.H. Vlugt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 1834.
- [62] J. Li, Y. Kuang, Y. Meng, X. Tian, W. H. Hung, X. Zhang, A. Li, M. Xu, W. Zhou, C.S. Ku, C.Y. Chiang, G. Zhu, J. Guo, X. Sun, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 7276.
- [63] S. Nakagawa, A. Kudo, M. Azuma, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1991, **308**, 339.
- [64] A. Wadas, I.A. Rutkowska, M. Bartel, S. Zoladek, K. Rajeshwar, P.J. Kulesza, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, **53**, 1194.
- [65] F. Zhang, A.C. Co, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 046517.
- [66] H. Mistry, A.S. Varela, S. Kuhl, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 16009.
- [67] L. Wang, W. Chen, D. Zhang, Y. Du, R. Amal, S. Qiao, J. Wu, Z. Yin, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 5310.
- [68] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1985, **4**, 1695.
- [69] R. Kortlever, J. Shen, K.J.P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, *J. Phys.Chem. Lett.*, 2015, **6**, 4073.
- [70] S. Nitopi, E. Bertheussen, S.B. Scott, X. Liu, A.K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I.E.L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, I. Chorkendorff, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 7610.
- [71] C.W. Li, M.W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7231.
- [72] A.A. Peterson, J.K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 251.
- [73] Y.-J. Zhang, V. Sethuraman, R. Michalsky, A.A. Peterson, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3742.
- [74] A.S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser, *Catal. Today*, 2016, **260**, 8.
- [75] H. Mistry, R. Reske, Z. Zeng, Z.-J. Zhao, J. Greeley, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16473.
- [76] H. Mistry, F. Behafarid, R. Reske, A.S. Varela, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *ACS Catal.*, 2015, **6**, 1075.
- [77] W. Tang, A.A. Peterson, A.S. Varela, Z.P. Jovanov, L. Bech, W.J. Durand, S. Dahl, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Phys. Chem.Chem. Phys.*, 2012, **14**, 76.
- [78] O.A. Baturina, Q. Lu, M.A. Padila, L. Xin, W. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, F. Xu, A. Epshteyn, T. Brintlinger, M. Schuette, G.E. Collins, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3682.
- [79] K. Manthiram, B.J. Beberwyck, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13319.
- [80] C.S. Chen, A.D. Handoko, J.H. Wan, L. Ma, D. Ren, B.S. Yeo, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 161.
- [81] F.S. Roberts, K.P. Kuhl, A. Nilsson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, **127**, 5268.
- [82] S. Sen, D. Liu, G.T.R. Palmore, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3091.
- [83] W. Zhu, Y.-J. Zhang, H. Zhang, H. Lv, Q. Li, R. Michalsky, A.A. Peterson, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16132.
- [84] Q. Lu, J. Rosen, F. Jiao, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 38.
- [85] D. Ren, Y. Deng, A.D. Handoko, C.S. Chen, S. Malkhandi, B.S. Yeo, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 2814.
- [86] D. Kim, S. Lee, J.D. Ocon, B. Jeong, J.K. Lee, J. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 824.
- [87] R. Kas, R. Kortlever, A. Milbrat, M.T.M. Koper, G. Mul, J. Baltrusaitis, *Phys. Chem.Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12194.
- [88] A. Verdaguer-Casadevall, C.W. Li, T.P. Johansson, S.B. Scott, J.T. McKeown, M. Kumar, I.E.L. Stephens, M.W. Kanan, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 9808.



- [89] C.W. Li, J. Ciston, M.W. Kanan, *Nature*, 2014, **508**, 504.
- [90] S. Lee, J. Lee, *ChemSusChem*, 2015, **9**, 333.
- [91] H. Shibata, J.A. Moulijn, G. Mul, *Catal. Lett.*, 2008, **123**, 186.
- [92] Y.-J. Zhang, A.A. Peterson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 4505.
- [93] X. Nie, G.L. Griffin, M.J. Janik, A. Asthagiri, *Catal. Commun.*, 2014, **52**, 88.
- [94] M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P.T. Sprunger, R.L. Kurtz, J.C. Flake, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**, E45.
- [95] P.J. Kulesza, I.A. Rutkowska, A. Wadas, in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Ed.: K. Wandelt, (Elsevier), 2018, **5**, p. 521.
- [96] H. Ooka, M.C. Figueiredo, M.T.M. Koper, *Langmuir*, 2017, **33**, 9307.
- [97] E. Kecsenvóty, B. Endrődi, P.S. Tóth, Y. Zou, R.A.W. Dryfe, K. Rajeshwar, C. Janáky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 6682.
- [98] R.P.S. Chaplin, A.A. Wragg, *J. Appl. Electrochem.*, 2003, **33**, 1107.
- [99] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Watanabe, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **294**, 299.
- [100] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1772.
- [101] M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7585.
- [102] Y.-I. Zhang, A.A. Peterson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 4505.
- [103] J.E. Huang, F. Li, A. Ozden, A. Sedighian Rasouli, F.P. Garcia de Arquer, S. Liu, S. Zhang, M. Luo, X. Wang, Y. Lum, Y. Xu, K. Bertens, R.K. Miao, C.-T. Dinh, D. Sinton, E.H. Sargent, *Science* 2021, **372**, 1074.
- [104] Y. Qiao, W. Lai, K. Huang, T. Yu, Q. Wang, L. Gao, Z. Yang, Z. Ma, T. Sun, M. Liu, C. Lian, H. Huang, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 2357.
- [105] I.A. Rutkowska, A. Chmielnicka, M. Krzywiecki, P.J. Kulesza, *ACS Meas. Sci. Au*, 2022, **2**, 553.
- [106] I.A. Rutkowska, P.J. Kulesza, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*; Wandelt, K., Ed.; Elsevier, 2018, **5**, p. 207.
- [107] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4905.
- [108] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **248**, 305.
- [109] A. Lewera, K. Miecznikowski, R. Hunger, A. Kolary-Zurowska, A. Wieckowski, P.J. Kulesza, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 7603.
- [110] I.A. Rutkowska, A. Wadas, P.J. Kulesza, *Electrochim. Acta*, 2016, **210**, 575.
- [111] I.A. Rutkowska, D. Marks, C. Perruchot, M. Jouini, P.J. Kulesza, *Colloids Surf., A*, 2013, **439**, 200.
- [112] S. Salmaoui, F. Sediri, N. Gharbi, C. Perruchot, S. Aeiyaich, I.A. Rutkowska, P.J. Kulesza, M. Jouini, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 8223.
- [113] D. Szymanska, I.A. Rutkowska, L. Adamczyk, S. Zoladek, P.J. Kulesza, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, 2049.
- [114] B. Roldan Cuenya, *Accounts Chem. Res.*, 2012, **46**, 1682.
- [115] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2746.
- [116] W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 4955.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 maja 2024 r.

