

УДК 544.6.018.47-039.6

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2026.1.8

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© А. Д. Медведева\*, А. А. Кузьмичева, А. А. Бурмистрова

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева  
Россия, Республика Мордовия, 430005 г. Саранск, ул. Большевистская, 68.

\*Email: yudinaangelina-i2000@yandex.ru

*Электрохимическое восстановление углекислого газа ( $CO_2$ ) в топливо или товарные химикаты представляет собой важный процесс для завершения углеродного цикла, вызванного человеческой деятельностью. В этом контексте электролиты играют ключевую роль, так как взаимодействия между электрокаталитической поверхностью и электролитом существенно влияют на механизм реакции и конечные продукты восстановления  $CO_2$ . Понимание влияния электролитов необходимо для проектирования эффективных электрохимических устройств, способных преобразовывать  $CO_2$  в ценные продукты.*

**Ключевые слова:** углекислый газ, циклическая вольтамперометрия, катализ, потенциал, ток, фоновый электролит, стабилизация, электрохимические свойства.

### Введение

Изменение климата является серьезной угрозой, поэтому необходимо разработать эффективные стратегии для снижения концентрации  $CO_2$  в атмосфере [1]. Электрокаталитическая реакция  $CO_2$  ( $CO_2RR$ ), использующая возобновляемые источники энергии, является перспективным направлением для получения высококачественного топлива и химикатов, что привлекает внимание ученых и промышленности [2–5]. Основной принцип  $CO_2RR$  включает несколько этапов, включая адсорбцию и активацию  $CO_2$ , перенос электронов с протонами и десорбцию продуктов. Главной проблемой остается стабилизация ключевых промежуточных продуктов и их превращение в целевые вещества с высокой активностью и селективностью. В настоящее время  $CO_2$  может быть восстановлен в продукты углерода (например, оксиды углерода и формиат) при низких перенапряжениях и высокой эффективности Фарадея благодаря разумному проектированию катализаторов. Однако многоуглеродные продукты, такие как этилен и этанол, все еще ограничены из-за недостаточной селективности и активности [6].

Несмотря на значительные успехи в изучении активности катализаторов, понимание влияния локальной электролитной среды на катализаторе при  $CO_2RR$  требует дальнейших исследований [7]. Все больше данных подтверждают, что свойства электролитов на границе электрод/электролит существенно влияют на образование и трансформацию промежуточных продуктов  $CO_2RR$ , и предполагается, что электролиты активно взаимодействуют с катализатором, реагентами и продуктами [8].

### Объекты и методы исследования

Электрохимические свойства изучены методом циклической вольтамперометрии в специальной трехэлектродной ячейке с помощью цифрового потенциостата-гальваностата CorrTest CS300 (Китай), подключенного к персональному компьютеру. Объем раствора составлял 10 мл, в качестве растворителя использовали ацетонитрил и 0,1 М  $[n-Bu_4N][BF_4]$  или ацетонитрил и 0,1 М  $LiClO_4$  как фоновый электролит. В качестве рабочего электрода использовали  $Cu$  ( $S = 0,07065 \text{ см}^2$ ), который тщательно очищали и полировали после каждого измерения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, электродом сравнения служил стандартный  $Ag/AgCl$  электрод. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен:  $E^0(Fe^+/Fe) = 0,31$  в отличие от  $Ag/AgCl$  в ацетонитриле. Растворы деаэрировали аргоном перед каждым измерением.

### Результаты и их обсуждение

Изучены электрохимические свойства  $CO_2$  в присутствии различных фоновых электролитов.

Важно отметить, что растворитель в реакции  $CO_2RR$  не только выступает в роли среды для переноса электронов и ионов, но и способствует образованию определенных промежуточных соединений или продуктов. Поэтому тип и свойства растворителя являются критически важными для электрохимической эффективности процесса. Например,  $CO_2RR$  включает стадии переноса протона и электрона (PCET), и в неводных растворителях (например, апротонных) часто требуется высокое перенапряжение для образования анион-радикала  $CO_2^{\cdot-}$  из-за отсутствия протонов [9].

Неводные растворители хорошо зарекомендовали себя в многих системах  $CO_2RR$ , так как они обеспечивают более высокую растворимость  $CO_2$  и способствуют образованию многоуглеродных продуктов, таких как оксалат и винная кислота [10]. Кроме того, в этих апротонных растворителях реакция выделения водорода (HER) может

быть полностью подавлена, в то время как концентрацию воды можно точно регулировать для использования в качестве реагента или добавки в апротонных системах [11–12].

Одним из способов стабилизации промежуточных электрохимически генерированных форм является их взаимодействие с катионами входящих в состав фонового электролита. Как указано в литературе, одним из таких катионов является литий. Нами были проведены сравнительные исследования влияния природы катионов в таких фоновых электролитах, как  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  и  $\text{LiClO}_4$ , на эффективность электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$ . Электрохимическую активность в реакции восстановления углекислого газа проводили с использованием методов циклической вольтамперометрии (цва).

Анализ цва-кривых, представленных на рис. 1, позволяет сделать ключевые выводы о влиянии катиона фонового электролита на электрохимическую активность системы  $\text{CO}_2$ .

В среде, содержащей тетрабутиламмоний ( $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$ ), на циклической вольтамперограмме отчетливо наблюдается необратимый катодный пик при потенциале приблизительно  $-0,9$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). Появление данного пика является прямым электрохимическим свидетельством восстановления углекислого газа. Его необратимый характер согласуется с литературными данными и указывает на быструю химическую стадию, следующую за переносом электрона, такую как протонирование или димеризация первичного интермедиата – радикал-аниона  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  [12]. На обратном скане анодный пик, соответствующий повторному окислению продукта, отсутствует, что подтверждает необратимость процесса и образование стабильных восстановленных соединений.

В радикальном контрасте с этим, вольтамперограмма, снятая в идентичных условиях, но в среде перхлората лития, не демонстрирует каких-либо пиков в области потенциалов до  $-2,5$  В. Отклик системы сводится лишь к емкостному току, связанному с перезарядкой двойного электрического слоя. Отсутствие волны восстановления в столь широком и электроотрицательном потенциале однозначно указывает на то, что электрохимическая активация  $\text{CO}_2$  в данной среде не происходит. Отрицательный потенциал начала восстановления  $\text{CO}_2$  в системе с  $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$  по сравнению с системой с  $\text{Li}^+$  может быть косвенно связан с более эффективной стабилизацией промежуточного продукта ( $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ) крупным органическим катионом, что снижает термодинамический барьер реакции.

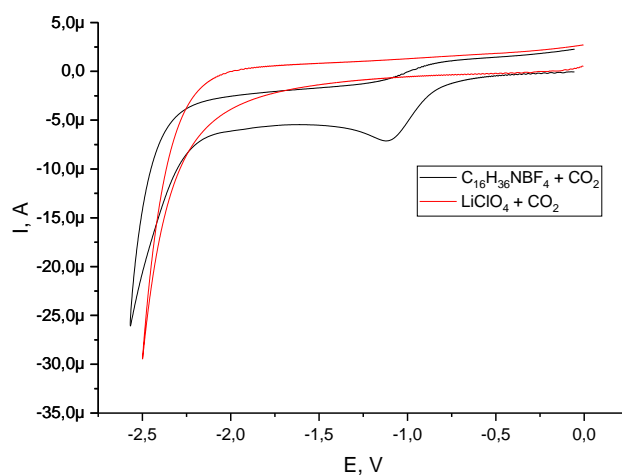


Рис. 1. Вольтамперограмма  $\text{CO}_2$  в присутствии различных фоновых электролитов (CV, 100 мВ/с,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  и 0,1 М  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$ ).

Данные выводы подтверждаются результатами препаративного электролиза.

Как показано на рис. 2, в системе с тетрабутиламмоний тетрафторборатом ( $\text{n-Bu}_4\text{NBF}_4$ ) наблюдается установившийся катодный ток в течение всего часа электролиза, что свидетельствует о протекании реакции восстановления  $\text{CO}_2$ . Напротив, в присутствии перхлората лития ( $\text{LiClO}_4$ ) фарадеевский ток практически отсутствует, что указывает на подавление электрохимического процесса.

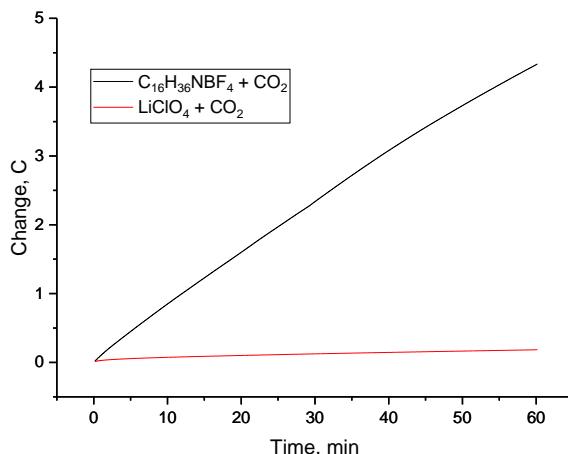


Рис. 2. График зависимости количества электричества от времени при пропускании  $\text{CO}_2$ , заряд проходил в течение 1 ч preparativного электролиза в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 мл) при потенциале  $-2,25$  В. Электролиз проводили с использованием графитового электрода площадью  $1,5$   $\text{cm}^2$ . В качестве фонового электролита использовали  $0,1$  М  $\text{n-(C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  и  $0,1$  М  $\text{LiClO}_4$  в качестве фонового электролита.

Результаты preparativного электролиза количественно подтверждают этот вывод. Количество электричества, прошедшее в системе с  $\text{n-B}_4\text{NBF}_4$ , составило  $Q = 4,3$  Кл, в то время как в случае  $\text{LiClO}_4$  оно было в разы ниже ( $Q = 0,18$  Кл). Столь значительное различие исключительно объясняется побочными или фоновыми процессами и однозначно свидетельствует о том, что восстановление  $\text{CO}_2$  в электролите на основе  $\text{LiClO}_4$  не происходит.

Наблюдаемый эффект обусловлен критической ролью катиона в механизме восстановления  $\text{CO}_2$ . Высокая плотность заряда и малый радиус иона  $\text{Li}^+$  способствуют его специфической адсорбции на поверхности катода. Это приводит к блокировке активных центров и формированию положительно заряженного слоя вблизи электрода, который электростатически затрудняет образование и стабилизацию ключевого промежуточного продукта – радикал-аниона  $\text{CO}_2^-$ . В противоположность этому, объемный катион  $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$ , адсорбируясь, создает гидрофобную среду у поверхности, концентрируя  $\text{CO}_2$  и эффективно стабилизируя промежуточный анион-радикал, тем самым катализируя реакцию.

### Заключение

В представленной работе методом циклической вольтамперметрии и preparativного электролиза проведено сравнительное исследование влияния природы фонового электролита на электрохимическое восстановление углекислого газа в апротонных условиях. Установлено, что электролит на основе катиона  $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$  является активной средой для восстановления  $\text{CO}_2$ , о чем свидетельствует наличие установившегося катодного тока в течение всего часа электролиза и значительное количество прошедшего электричества. Напротив, в системе с  $\text{LiClO}_4$  количество электричества ниже. Это позволяет сделать однозначный вывод о полном ингибировании электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  в присутствии катионов лития в данных условиях.

Таким образом, результаты работы экспериментально подтверждают определяющую роль катиона фонового электролита в кинетике и термодинамике электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$ . Показано, что выбор электролита является критическим параметром, управляющим ключевой стадией активации молекулы  $\text{CO}_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н. П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### ЛИТЕРАТУРА

- Handoko A. D., Wei F., Yeo B. S., et al. Understanding heterogeneous electrocatalytic carbon dioxide reduction through operando techniques // Nature Catalysis. 2018. Vol. 1. P. 922–934.
- Angamuthu R., Byers Ph., Lutz M., et al. Electrocatalytic  $\text{CO}_2$  conversion to oxalate by a copper complex // Science. 2010. Vol. 327. P. 313–315.
- Dinh C. T., Burdyny Th., Kibria G., et al.  $\text{CO}_2$  electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface // Science. 2018. Vol. 360. P. 783–787.
- Rosen B. A., Salehi-Khojin A., Thorson M. R., et al. Ionic liquid-mediated selective conversion of  $\text{CO}_2$  to CO at low overpotentials // Science. 2011. Vol. 334. P. 643–644.
- Li F., Thevernon A., Rosas-Hernandes A., et al. Molecular tuning of  $\text{CO}_2$ -to-ethylene conversion // Nature. 2020. Vol. 577. P. 509–513.

6. Ting L. R., Yeo B. S. Recent advances in understanding mechanisms for the electrochemical reduction of carbon dioxide // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2018. Vol. 8. P. 126–134.
7. Zhang Y., Guo S.-X., Zhang X. Mechanistic understanding of the electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction. New developments based on advanced instrumental techniques // *Nano Today*. 2020. Vol. 31. Art. 100835.
8. Elouarzaki K., Kannan V., Jose V., et al. Recent trends, benchmarking, and challenges of electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by molecular catalysts // *Advanced Energy Materials*. 2019. Vol. 9. Art. 1900090.
9. Ren S., Jolie D., Salvatore D., et al. Molecular electrocatalysts can mediate fast, selective CO<sub>2</sub> reduction in a flow cell // *Science*. 2019. Vol. 365. P. 367–369.
10. Nam D. H., Luna de Ph., Rosas-Hernandes A., et al. Molecular enhancement of heterogeneous CO<sub>2</sub> reduction // *Nature Materials*. 2020. Vol. 19. P. 266–276.
11. Sun L., Reddu V., Fisher A. C., et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: opportunities with heterogeneous molecular catalysts // *Energy & Environmental Science*. 2020. Vol. 13. P. 374–403.
12. Gao Y. N., Liu Sh. Zhao Zh., et al. Heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>2</sub>+ products // *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2018. Vol 34(8). P. 858–872.

*Поступила в редакцию 24.12.2025 г.*

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2026.1.8

**ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE  
IN THE PRESENCE OF VARIOUS BACKGROUND ELECTROLYTES**

© A. D. Medvedeva, A. A. Kuzmicheva, A. A. Burmistrova

*National Research Mordovia State University  
68 Bolshevistskaya st., 430005 Saransk, Russia.*

The electrochemical reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) into fuels or commercial chemicals is an important process for completing the carbon cycle caused by human activities. In this context, electrolytes play a key role, as the interactions between the electrocatalytic surface and the electrolyte significantly affect the reaction mechanism and the final products of CO<sub>2</sub> reduction. Understanding the influence of electrolytes is necessary for the design of efficient electrochemical devices capable of converting CO<sub>2</sub> into valuable products.

**Keywords:** carbon dioxide, cyclic voltammetry, catalysis, potential, current, supporting electrolyte, stabilization, electrochemical properties.

*Received 24.12.2025.***Об авторах / About the authors**

**МЕДВЕДЕВА Ангелина Дмитриевна**  
преподаватель,  
МГУ им. Н. П. Огарева, Россия.  
Email: yudinaangelina-i2000@yandex.ru

**MEDVEDEVA Angelina Dmitrievna**  
lecturer,  
National Research Mordovia State University, Russia.  
ORCID 0000-0002-1269-1609.  
Email: yudinaangelina-i2000@yandex.ru

**КУЗЬМИЧЕВА Анастасия Алексеевна**  
лаборант-исследователь,  
МГУ им. Н. П. Огарева, Россия.  
Email: Kuzmicheva\_nastya04@mail.ru.

**KUZMICHEVA Anastasia Alekseevna**  
Laboratory Research Assistant,  
National Research Mordovia State University, Russia.  
Email: Kuzmicheva\_nastya04@mail.ru

**БУРМИСТРОВА Анастасия Александровна**  
лаборант-исследователь,  
МГУ им. Н. П. Огарева, Россия.  
Email: nastya.burmistrova1411@mail.ru

**BURMISTROVA Anastasia Aleksandrovna**  
Laboratory Research Assistant,  
National Research Mordovia State University, Russia.  
Email: nastya.burmistrova1411@mail.ru