

ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF CO₂ WITH COPPER NANOPARTICLESN. S. Herrera^{a*}, S. Bujosa^b, E. Rodríguez^b, Y. Contreras^b, M. C. Bullón^b, J. D. Martínez^b, C. Urbina de Navarro^a.^a Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica “Mitsuo Ogura”.
Caracas-Venezuela.^b Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Equilibrios en Solución. Caracas-Venezuela.

*E-mail: nsherreq@gmail.com.

Received: 15-07-2024
Published: 27-03-2025

Accepted: 12-09-2024

ABSTRACT

In the present research work, copper nanoparticles were synthesized using 2.5% sodium dodecyl sulfate (SDS) as stabilizer in an aqueous solution with a pH of 5.66, and they were dispersed on two types of carbon supports with the aim of being used in the electrochemical reduction of CO₂ to obtain products with greater added value. The nanoparticles obtained showed electrocatalytic activity in the CO₂ reduction reaction. During the electroreduction of CO₂, some products, such as formate and methanol, were detected. Using SEM, a change in the arrangement of the copper nanoparticles on the support was observed after 45 minutes of reaction, and through electrochemical analysis, an increase in current density was observed.

Keywords: Electrochemical; electroreduction; electron microscopy; CO₂; nanoparticles of copper.**CONVERSIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CO₂ CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE****RESUMEN**

En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de cobre utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS) al 2.5% como estabilizante en una solución acuosa con un pH de 5.66, y se dispersaron en dos tipos de soportes de carbono con el objetivo de ser utilizadas en la reducción electroquímica del CO₂ para la obtención de productos de mayor valor agregado. Las nanopartículas obtenidas mostraron actividad electrocatalítica en la reacción de reducción del CO₂. Durante la electroreducción del CO₂, se detectó la formación de algunos productos como el formiato y el metanol. Mediante el uso de MEB, se observó un cambio en la distribución de las nanopartículas de cobre sobre el soporte después de 45 minutos de reacción, y a través del análisis electroquímico, se detectó un aumento en la densidad de corriente.

Palabras claves: Electroquímica, electroreducción, microscopía electrónica, CO₂, nanopartículas de cobre.**INTRODUCCIÓN**

El continuo aumento en las emisiones del dióxido de carbono (CO₂) antropogénico al medio ambiente ha contribuido al cambio climático. [1-2] A pesar de que se encuentran en desarrollo el diseño de nuevas fuentes alternativas de energía sin emisiones de carbono, es necesario desarrollar nuevas formas de almacenar y convertir el CO₂ producido por diversas vías, de tal manera que, el nivel de CO₂ atmosférico se mantenga constante [3]. En los últimos años se han desarrollado diferentes rutas potenciales para la conversión química del dióxido de carbono a gran escala (¡Error! No se encuentra el origen

de la referencia.), basadas principalmente en procesos catalíticos, bioquímicos, electroquímicos y de mineralización [4]. La reducción electroquímica del CO₂ es la ruta más atractiva debido a que la energía eléctrica, como fuerza motriz, puede provenir de fuentes de energía renovables (como la energía solar y la energía eólica, entre otras) sin ninguna generación adicional de CO₂, y a que el proceso electrocatalítico se puede llevar a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura proporcionando mayor control en el proceso [5- 6].

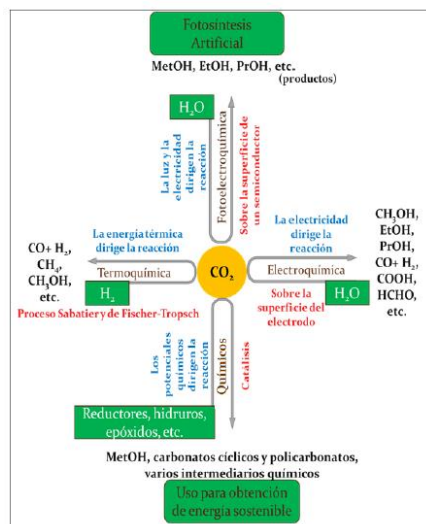


Fig. 1 Principales métodos de laboratorio, en los cuales el CO_2 puede ser reducido a productos químicos de mayor valor agregado usando diferentes tipos de fuentes de iones hidrógeno y electrones, así como diferentes tipos de vectores de energía.

El primer paso para lograr la reducción del CO_2 consiste en adsorber y activar la molécula de CO_2 con la transferencia de un electrón para formar el radical aniónico (CO_2^-) sobre la superficie del electrodo y éste es considerado el paso determinante de la reacción y tiene un sobrepotencial muy negativo (-1,90 V) en agua a pH 7. [5,7-10], aunado a esto, la selectividad de los productos a obtener debido a la reducción electrocatalítica del CO_2 se ve disminuida por la evolución en la reacción del H_2 (HER) ya que la reacción de reducción de CO_2 se encuentra en el mismo rango de potenciales de la reducción de hidrógeno y su cinética de reacción se ve más favorecida, por lo que, se ha hecho necesario, diseñar nuevos materiales para que se puedan emplear como catalizadores y que permitan una alta selectividad (eficiencia de Faraday FE) y actividad catalítica (densidad de corriente j) con un valor bajo de sobrepotencial.

Otros investigadores han demostrado que el Cu es el único electrocatalizador metálico activo capaz de producir hidrocarburos y alcoholes mediante la reacción de reducción del CO_2 en solución acuosa [11-17] a pesar de no mostrar una alta selectividad. En los últimos años se han realizado esfuerzos para dispersar nanopartículas de

Cu (NPs de Cu) sobre distintos soportes, que permitan aumentar la cantidad de área activa del catalizador por unidad de área del electrodo [18], sin embargo, se ha demostrado que la eficiencia faradámica (FE), la densidad de corriente y la selectividad de los productos de reducción, están relacionadas con el tamaño y forma del material catalítico y éste a su vez está relacionado con los sitios de borde y esquina, los cuales muestran ser los responsables de la adsorción del CO_2 [19 - 23]. La síntesis de nanopartículas por vía electroquímica en una técnica que permite controlar la forma y tamaño de las nanopartículas, al variar las condiciones de reacción tales como: corriente, potencial, concentración de precursores metálicos, concentración y tipo de estabilizante, pH [24]. Los soportes de carbono son los más utilizados debido a su amplia ventana de potencial, baja corriente de fondo, bajo costo y su inercia química, entre otros. Los electrodos de carbón vitreo (CV) son una clase de carbono no grafitico, altamente resistente a la corrosión, poseen tamaños de poro pequeños y no requieren impregnación pero si necesitan de un tratamiento en la superficie que generalmente es pulitura, mientras que las barras de grafito (C) son materiales refractarios que se exfolian con mucha

facilidad y a diferencia de la superficie pulida del CV, esta superficie presenta una mayor rugosidad, en la que se encuentra el origen de la referencia. se puede observar en a) la estructura del carbón vítreo la cual implica cintas delgadas y rizadas entrecruzadas de láminas reticuladas

[25], y en b) la estructura para las barras de grafito, en donde, los átomos de carbono se enlazan en una configuración hexagonal compacta formando planos o capas paralelas [26].

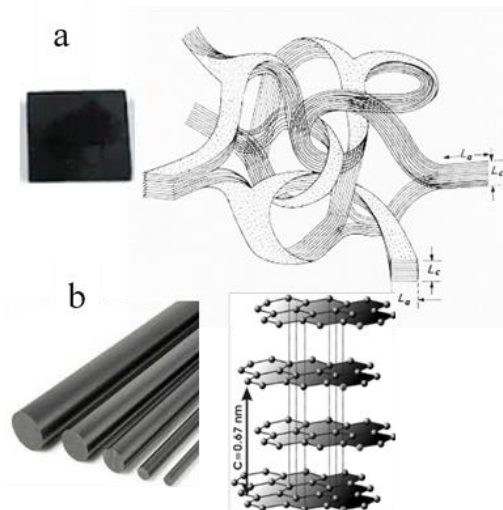


Fig. 2 Estructura del a) Carbón Vítreo b) Barras de grafito

MATERIALES Y MÉTODOS

Las nanopartículas de cobre fueron sintetizadas utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS) al 2.5% como estabilizante en una solución acuosa, a pH 5.66. El precursor de las NPs fue un alambre de cobre 99% pureza y 0.91mm de espesor,

formando una bobina de 1cm de largo y 0.5 cm de diámetro. La síntesis se dejó por 3h con agitación, a 100mA. En la **Fig. 3** se muestra el montaje de la celda electroquímica utilizada.

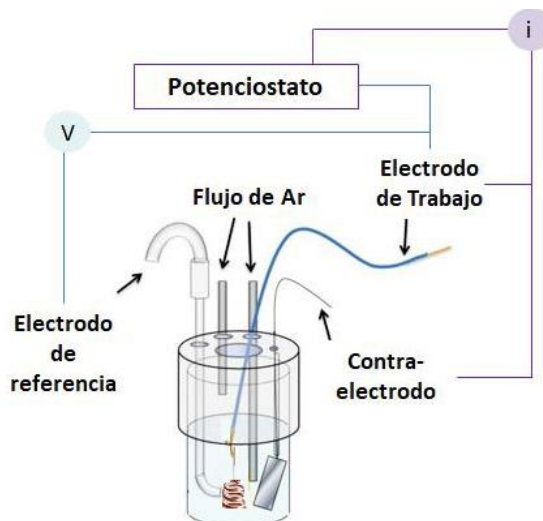


Fig. 3-Esquema general de la celda electroquímica empleada para la síntesis de nanopartículas de cobre.

Para la electrocatálisis del CO_2 se realizó un tratamiento previo a las NPs de Cu para retirar el exceso de SDS, para

ello se realizaron lavados sucesivos a las nanopartículas con agua tridestilada y acetona, se utilizó un método para

determinar la presencia del SDS en exceso en las nanopartículas, el ensayo consistió en formar un complejo coloreado (azul/turquesa) soluble en diclorometano con la cadena lipofílica del SDS en ausencia del catión Na^+ unido

al azul de metileno en ausencia del ion Cl^- [27] en la **Fig. 4** se muestran a) los ensayos realizados y b) la representación gráfica de la formación de complejo entre el SDS^- y el MB^+ .

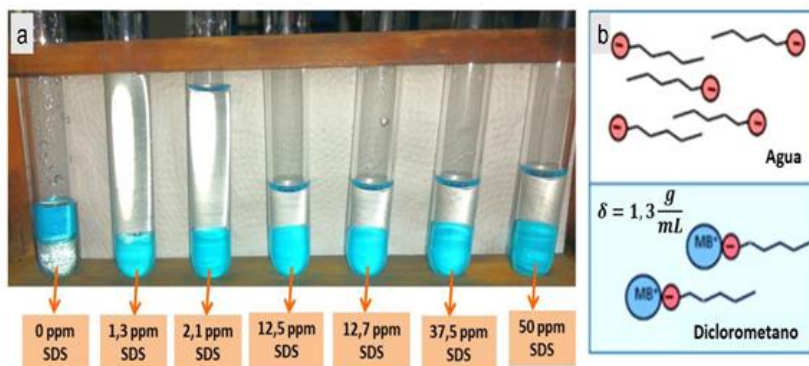


Fig. 4- a) Ensayos para la determinación cualitativa de dodecilsulfato de sodio en trazas. b) representación gráfica de la formación de complejo entre el SDS^- y el MB^+ .

Luego de retirar el exceso de SDS, fueron depositadas sobre los electrodos de carbono y llevadas a $80^\circ C$ para lograr su fijación sobre la superficie del soporte y posteriormente se calcinaron a $150^\circ C$ para activar la superficie de las NPs de Cu. Para la reacción de electrólisis de CO_2 se utilizaron dos tipos de soporte, carbón vitreo y barras de grafito lijado sobre los cuales se

depositó una carga de NPs de Cu, ésta se realizó colocando tres gotas de una suspensión de NPs de Cu sobre la superficie. La electrólisis de CO_2 se llevó a cabo en 10 ml de una solución de $KHCO_3$ 0.5 M acidificadas con un tampón de fosfato pH 7.0 saturada con CO_2 durante 30-45 min. En la **Fig. 5** se muestra el montaje experimental empleado para la reacción de electroreducción del CO_2 .

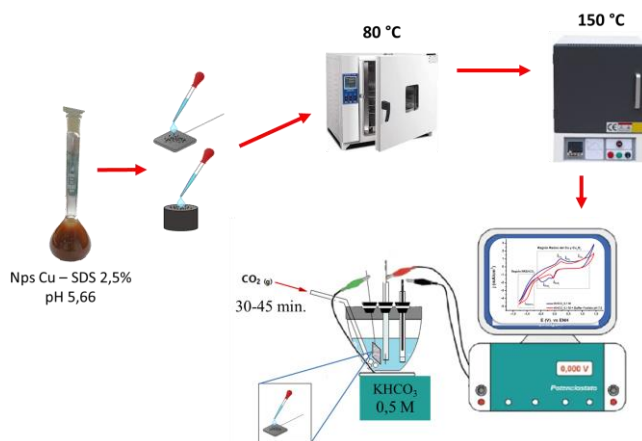


Fig. 5 - Montaje experimental empleado para la electroreducción del CO_2 .

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La naturaleza química y la estabilidad en solución coloidal acuosa de las nanopartículas de Cu sintetizadas se confirma mediante espectroscopía de absorción UV-

Visible. En el análisis por espectroscopía de absorción UV-Visible (**Fig. 6**) se pueden observar dos máximos de absorbancia en 260 nm y 290 nm correspondientes a la

resonancia del plasmón superficial localizado (*RPSL*), característico de las nanopartículas de óxido de cobre [28-30]. También se identificaron dos máximos de absorción adicionales en 400 nm y 550 nm los cuales corresponden a la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de cobre cerovalentes, con frecuencia, se reporta en la literatura una banda de resonancia del plasmón superficial próxima a los 600 nm característica de las NPs de Cu esféricas [31]. Al cambiar la forma, el tamaño, la composición y el entorno dieléctrico de las nanopartículas se puede ajustar la *RPSL* y obtener un máximo de absorbancia desplazado.

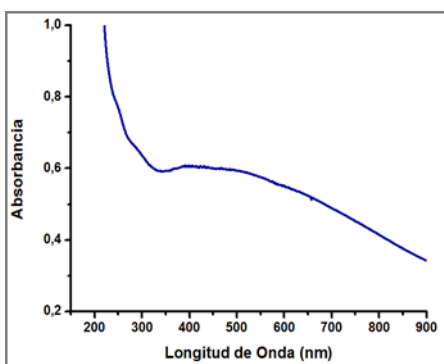


Fig. 6 - Espectro de absorción UV-Visible para las nanopartículas de Cu sintetizadas.

El histograma de distribución de tamaños de las NPs de Cu obtenido mediante dispersión dinámica de la luz, mostrado en la Fig. 7 presenta un máximo en la distribución de tamaño de las nanopartículas de Cu en diámetros de 10.0 nm.

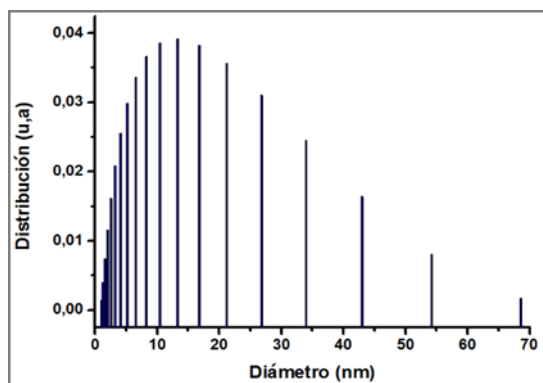


Fig. 7- Histograma de distribución de tamaño de las NPs de Cu sintetizadas.

Se evaluó el comportamiento electrocatalítico de electrodos conformados por 74.0 y 700.0 μg de nanopartículas de Cu depositadas sobre C y CV calcinados a 150 °C en la reducción electroquímica del CO_2 mediante voltamperometría cíclica (VC), en soluciones de $KHCO_3$ 0.5 M acidificadas con un tampón de fosfato pH 7.0; purgadas con Ar y/o saturadas con CO_2 . En la Fig. 8 se muestra el voltamperograma cíclico para el electrodo conformado por 74,0 μg de NPs de Cu soportadas sobre C, en este se observan dos regiones distintas: (I) región de oxidación y reducción (redox) de las nanopartículas de cobre metálicas y sus óxidos (entre aproximadamente 0.20 y -0.75 V.*vs* Ag/AgCl) y (II) región de reducción electroquímica del CO_2 (*RRECO*₂) y reacción de evolución de hidrógeno (entre -0.83 y -1.60 V.*vs* Ag/AgCl) [32-33]. El pico de oxidación observado aproximadamente a -0.14 V *vs.* Ag/AgCl durante la exploración anódica se atribuye a la formación de óxido de cobre (CuO). Mientras que el pico de reducción obtenido en -0,70 V *vs.* Ag/AgCl durante la exploración catódica se debe a la reducción del CuO a cobre metálico y a una fase intermedia de acoplamiento entre el Cu, algunas moléculas de CuO y el CO_2 disuelto en la superficie del electrodo justo antes de la reducción electroquímica del CO_2 [34], mientras que, los picos de reducción ubicados a aproximadamente -1.0 y -1.3 V. *vs* Ag/AgCl están relacionados con la reacción de reducción electroquímica del CO_2 , y que es avalado por el aumento de la densidad de corriente. Este aumento, es un indicador de la capacidad catalítica del electrodo de NPs de Cu depositadas sobre grafito en condiciones de electrólisis definidas para la reducción electroquímica del CO_2 [32-33].

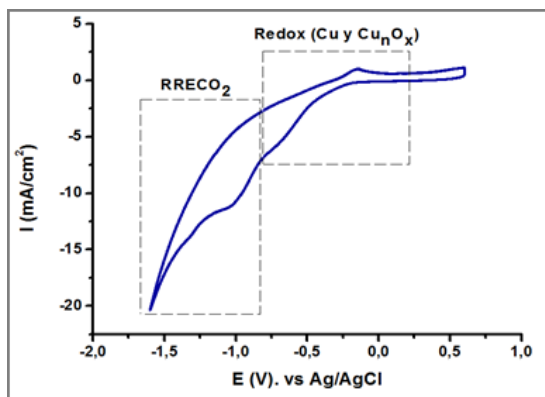


Fig. 8 - Voltamperograma cíclico del electrodo conformado por 74.0 μg de NPs de Cu, a 20.0 mV/s.

El voltamperograma cíclico del electrodo conformado por 700.0 μg de NPs de Cu depositadas sobre CV, se muestra en la **Fig. 9**, en esta se pudo identificar un amplio pico de reducción ubicado a aproximadamente -0.65 V. *vs* Ag/AgCl que está relacionado con la reacción de reducción electroquímica del CO_2 .

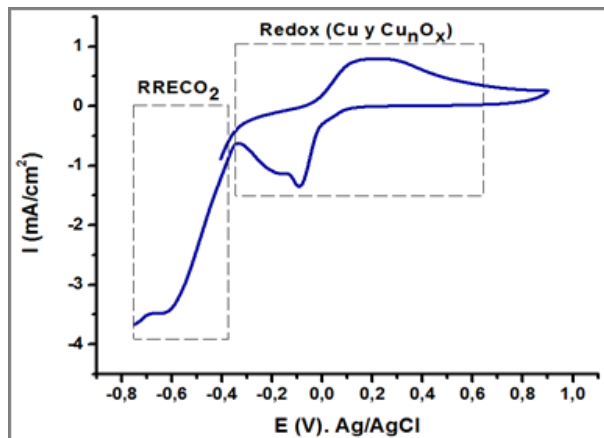
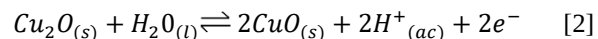
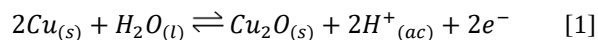


Fig. 9 - Voltamperograma cíclico del electrodo conformado por 700.0 μg de NPs de Cu depositadas sobre carbón vítreo, a 20.0 mV/s.

Los picos de oxidación ubicados a 0.12 V. *vs* Ag/AgCl y a 0.28 V. *vs* Ag/AgCl, representan la oxidación de las nanopartículas de cobre metálico a óxido de cobre (I) (ecuación 1) y la oxidación del óxido de cobre (I) a óxido de cobre (II) (ecuación 2) [32, 35-39].



El par redox de cobre correspondiente, se observó a los potenciales de -0,10 V. *vs* Ag/AgCl y -0,20 V. *vs* Ag/AgCl durante la dirección de exploración catódica, y se atribuyen a la formación de óxido de cobre (I) y cobre metálico [32, 37-39].

En la **Fig. 10** se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) obtenidas antes y después de la reducción electroquímica del CO_2 para los dos tipos de electrodos utilizados, las figuras **10a**, **10b** y **10c** corresponden a las nanopartículas de Cu depositadas sobre grafito. En las mismas se puede observar que los agregados de nanopartículas de Cu se reagruparon durante la electrólisis formando algunas estructuras de cara cuadrada, un comportamiento similar fue reportado por Kim D, et. al; 2017, quien lo atribuye a un cambio estructural de las nanopartículas de cobre las cuales cambias su morfología hacia la forma de cubos [23]. Por otra parte, las figuras **10d** y **10e** muestran las imágenes de MEB para las NPs de Cu depositadas sobre CV, en estas micrografías también se evidencia como se sinterizan las partículas durante la reacción de reducción de CO_2 .

La carga de nanopartículas sobre los electrodos parece mantenerse estable durante el tiempo de electrólisis, por lo que la reacción se puede realizar durante un tiempo mayor y así determinar el tiempo de vida útil de estos.

Al realizar el análisis de los productos obtenidos durante la reacción de reducción electroquímica del CO_2 se ha detectado la presencia de formiato y el metanol, actualmente se siguen ajustando las condiciones experimentales para poder determinar y mejorar la selectividad de los electrocatalizadores sintetizados.

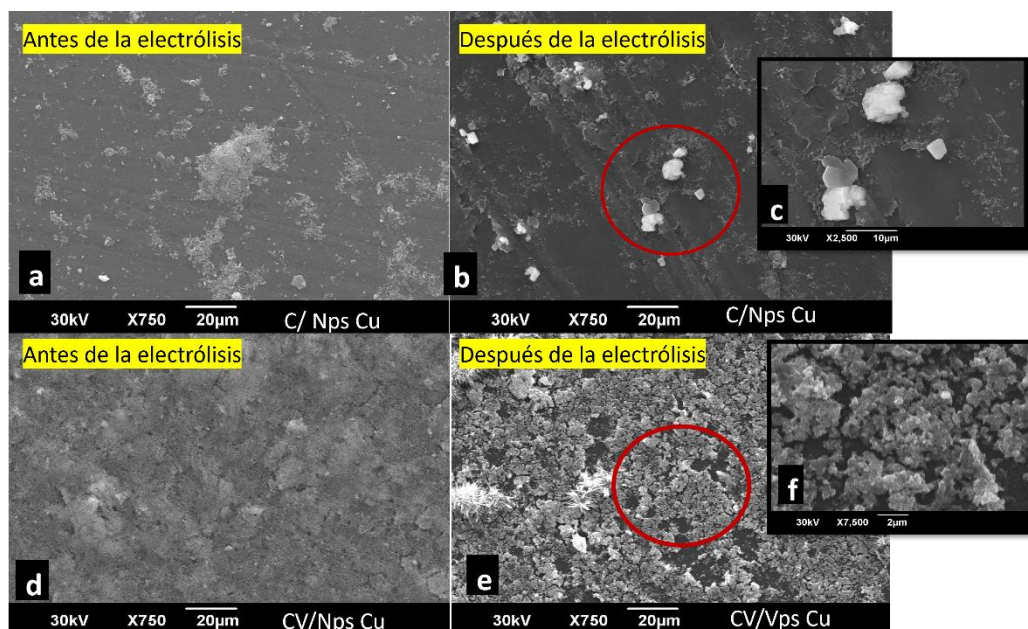


Fig. 10 - Imágenes de MEB de NPs de Cu depositadas en (a) y (b) barra de grafito lijado, (c) aumento de la zona resaltada en “b”; (d), (e) electrodo de carbón vítreo y (f) aumento de la zona resaltada en “e”.

CONCLUSIONES

Las NPs de Cu sintetizadas utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS) al 2.5% como estabilizante en una solución acuosa, a pH 5.66 pueden ser usadas en la reducción electroquímica del CO₂ mostrando una alta actividad. El carbón vítreo y las barras de grafito lijado muestran ser un medio apropiado para soportar las nanopartículas de Cu durante la reacción de electroreducción de CO₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MINCYT y al FONACIT por el apoyo financiero para la realización de esta investigación, a través del Proyecto FONACIT 2023PGP1231 “Reducción electroquímica del CO₂ a alcoholes”.

REFERENCIAS

- [1] Administración US. (2016) “International Energy Outlook” Washington, DC.
- [2] Administration US. (2022) “International Energy Outlook” Washington DC.
- [3] Merino García I., Álvarez Guerra E., Albo J., Irabien A. (2016) “Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide” Chemical Engineering Journal; (305): p. 104-120.
- [4] Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed and A. Khan, Eds. (2020) “Carbon Dioxide utilization to sustainable energy and fuels”, Elsevier, Cairo, Egypt, 1st ed.
- [5] Jin W., Wang Y., Liu T., Ding C., Guo H. (2022) “CO₂ chemisorption and dissociation on flat and stepped transition metal surfaces”. Applied Surface Science. 22; 599.
- [6] Iwanow M., Seidler J., Vieira L., Kaiser M., Van Opdenbosch D., Zollfrank C., Gärtner T., Richter M., König B. and Sieber V. (2021) “Enhanced C₂ and C₃ Product Selectivity in Electrochemical CO₂ Reduction on Carbon-Doped Copper Oxide Catalysts Prepared by Deep Eutectic Solvent Calcination” Catalysts, 11, 1–14.

- [7] Wang Y. (2021) "Electrocatalysis in balancing the natural carbon cycle". Weinheim, Germany.
- [8] Winter F., Agarwal R.A., Hrdlicka J., Varjani S. (2019) "CO₂ Separation, purification and conversion to chemicals and fuels". Springer.
- [9] Guard B.P., Sullivan K., Krist H.E. (1993) "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide" Elsevier: Amsterdam.
- [10] Reyes M. E.P. (2018) "Conversión de dióxido de carbono (CO₂) a productos químicos de valor agregado mediante reducción electroquímica".
- [11] Peterson A. A., Pedersen F. A., Studt F., Rossmeisl J. and Nørskov J. K. (2010) "How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels" *Energy Environ. Sci.*, 1311–1315.
- [12] Kuhl K. P., Cave E. R., Abram D. N. and Jaramillo T. F. (2012) "New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces" *Energy Environ. Sci.*, 7050–7059.
- [13] Hori Y., Murata A. and Takahashi R., J. (1989) "Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution" *Chem. Soc.*, 85, 2309–2326.
- [14] Hori Y., Kikuchi K., Murata A. and Suzuki S. (1986) "Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution" *Chem. Lett.*, 15, 897–898.
- [15] Hori Y., Kikuchi K. and Suzuki S. (1985) "Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution" *Chem. Lett.*, 14, 1695–1698.
- [16] Kim J., Summers D. and Frese K., J. (1988) "Reduction of CO₂ and CO to methane on Cu foil electrodes" *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 245, 1–2.
- [17] Hidetomo N., Shoichiro I., Yoshiyuki O., Kazumoto I., Masunobu M. and Kaname I. (1990) "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Various Metal Electrodes in Aqueous Potassium Hydrogen Carbonate Solution" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 2459–2462.
- [18] Lum Y., Kwon Y., Lobaccaro P., Chen L., Clark E. L., Bell A. T. and Ager J. W., (2016) "Trace Levels of Copper in Carbon Materials Show Significant Electrochemical CO₂ Reduction Activity". *ACS Catal.*, 6, 202–209.
- [19] Ganesh I. (2016) "Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; (59): p. 1269-1297.
- [20] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. (2014) "Fundamentals of analytical chemistry". 9th ed.: Brooks/Cole.
- [21] Subiao L., Hongbiao T., Li Z., Qi L., Zhenghe X., Quingxia L., et al. (2017) "Shape-Dependent Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO on Triangular Silver Nanoplates" *J. Am. Chem. Soc.* (139): p. 2160-2163.
- [22] Seregina M., Bronstein L.M., Platonova O.A., Chernyshov D.M., Valetsky P.M., Hartmann J., et al. (1997) "Preparation of Nobel-Metal colloids on Block Copolymer Micelles and their Catalytic Properties in Hydrogenation" *Chem Mater.*; 9: p. 923-931.
- [23] Kim D, Kleyd CS, Li Y. (2017) "Copper nanoparticle ensembles for selective electroreduction of CO₂ to C₂–C₃ products" *PNAS*. September; 114(40): p. 0560–10565.
- [24] Bard A. F.L. (2022) "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications" 3rd ed.: John Wiley & Sons.
- [25] Joseph Wang. (2004) "Analytical Electrochemistry" Wiley-VCH, 2da Ed.

- [26] Universidad de Barcelona “Materials” [Online] Cited 2024 05 28. Available from: <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/grafito#:~:text=En%20el%20grafito%20los%20%C3%A1tomos,forma%20un%20enlace%20p%20deslocalizad>
- [27] Ashok, A., Kumar, A., & Tarlochan, F. (2020). “Colloidal metal oxide nanocrystals in catalysis” Colloidal Metal Oxide Nanoparticles, 247–288. doi:10.1016/b978-0-12-813357-6.00012-7
- [28] Murugesan G. (2019) “Copper Oxide Nanoparticles Synthesized Using Eupatorium odoratum, Acanthospermum hispidum Leaf Extracts, and Its Antibacterial Effects Against Pathogens: A Comparative Study” BioNanoScience 9(3).
- [29] Suresh. Ch., Shani. R. (2019) “Biosynthesis of copper oxide nanoparticles using Enicostemma axillare (Lam.) leaf extract” India Reports 20:100699
- [30] Samira. M., Mahmood. G. (2016) “Synthesis and optical characterization of copper nanoparticles prepared by laser ablation” Islamic Azad University.
- [31] Liu, P., Wang, H., Li, X., Rui, M., & Zeng, H. (2015). “Localized surface plasmon resonance of Cu nanoparticles by laser ablation in liquid media”. RSC Advances, 5, 79738-79745.
- [32] Şahin, N. E., Comminges, C., Arrii, S., Napporn, T. W., & Kokoh, K. B. (2021). “CO₂ -to-HCOOH Electrochemical Conversion on Nanostructured Cu_x Pd_{100-x} /Carbon Catalysts” ChemElectroChem, 8(7), 1362–1368. doi:10.1002/celec.202100268.
- [33] Ramírez S. and Hernández M., Int. J. (2012) “Carbon Film Electrodes as Support of Metallic Particles” Electrochem. Sci., 7, 150–166.
- [34] Climent, V.; Feliu, J. M. (2011) “Thirty Years of Platinum Single Crystal Electrochemistry” J. Solid State Electrochem., 15 (7–8), 1297– 1315.
- [35] Lu H., Wang G., Zhou Y., Wotango A., Wu J., Meng Q. and Li P. (2022) “Concentration Optimization of Localized Cu₀ and Cu⁺ on Cu-Based Electrodes for Improving Electrochemical Generation of Ethanol from Carbon Dioxide” Int. J. Mol. Sci., 23, 1–19.
- [36] Ren D., Wong N., Handoko A., Huang Y. and Yeo B. (2016) “Mechanistic Insights into the Enhanced Activity and Stability of Agglomerated Cu Nanocrystals for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to n-Propanol” J. Phys. Chem. Lett., 7, 20–24.
- [37] Scholten F. (2021) “Role of oxides and nano structure of Cu catalysts for the electrochemical reduction of CO₂” Ruhr-Universität Bochum.
- [38] Chen C., Handoko A., Wan J., Ma L., Ren D. and Yeo B. (2015) “Stable and selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on copper mesocrystals”. Catal. Sci. Technol., 5, 161–168.
- [39] Tang W., Peterson A., Varela A., Jovanov Z., Bech L., Durand W., Dahl S., Nørskovb J. and Chorkendorff I. (2012) “The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction” Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 76–81.