

УДК 541.124+145.15

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ ОКИСНО-ТИТАНОВОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

© 2023 г. Т. С. Джабиев^а, *, Л. В. Авдеева^а, Т. А. Савиных^а, З. М. Джабиева^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт проблем химической физики науки Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: dzhabiev@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Изучены реакции фотокаталитического восстановления CO_2 в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника TiO_2 с фотоосажденными сокатализаторами Pt и Cu. Установлено, что состав и количество продуктов восстановления CO_2 существенно зависит от природы сокатализатора, нанесенного на TiO_2 . Предложен механизм образования продуктов восстановления CO_2 .

Ключевые слова: полупроводник TiO_2 , фотокатализатор, восстановление CO_2

DOI: 10.31857/S0023119323010047, **EDN:** DCMNQC

ВВЕДЕНИЕ

По мере истощения запасов горючих ископаемых (уголь, нефть, природный газ) все более актуальной становится проблема поиска альтернативных источников энергии, а также сырья для химической промышленности. При сжигании исходного топлива образуется огромное количество диоксида углерода (CO_2) и его концентрация в атмосфере Земли постепенно увеличивается. Это может привести к парниковому эффекту, и в конечном итоге, к глобальному потеплению всей планеты. Все это делает весьма актуальной задачу широкомасштабного превращения CO_2 в ценные химические соединения. В течение ряда последних десятилетий были сделаны попытки использовать CO_2 в качестве исходного вещества в промышленности химического синтеза. И хотя несколько процессов такого рода известны, например, синтез карбамида, соды, салициловой кислоты и т.д., возможности химического использования CO_2 до сих пор остаются довольно ограниченными [1]. Усилия же многочисленных исследовательских групп во всем мире направлены на поиск новых реакций с участием CO_2 . В настоящее время изучаются методы получения органических соединений из CO_2 как в фотокаталитических системах, электрохимических, фотоэлектрохимических, в том числе и в присутствии полупроводниковых материалов [2–27]. Отметим, что основным недостатком электрохимических и фотоэлектрохимических процессов восстановления CO_2 является высокая

стоимость потребляемой при этом энергии, которая со временем только возрастет, если в будущем не будут найдены новые источники энергии.

В данной работе приведены результаты исследования фотокаталитического восстановления CO_2 в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника при осаждении на его поверхности металлических платины (Pt/ TiO_2) и меди (Cu/ TiO_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения: бидистиллированная вода, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ч”, TiCl_4 “ч”, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$ “осч”, H_2SO_4 “осч”, H_2PtCl_6 (Merck), CuSO_4 “осч”.

Приготовление TiO_2 (анатаз)

TiO_2 получен по методике [28]. К 100 мл раствора сульфата титана, содержащего 0.9 моль/л Ti(IV) и 1.43 моль/л H_2SO_4 , добавляли 13.7 мл концентрированной H_2SO_4 . После прибавления к этому раствору избытка сульфата аммония (21.7 г), раствор оставляли на 24 ч (сутки) для кристаллизации. Полученный после фильтрования осадок отмывали водой (3 раза) и сушили на воздухе. Затем прокачивали при 750°C 3 ч. Полученный образец имел белый цвет. Нанесение Pt и Cu на поверхность TiO_2 проводили по методике [29] фотохимическим восстановлением водного раствора H_2PtCl_6 и CuSO_4 под действием УФ света. На поверхности ПП осаждались высокодисперсные

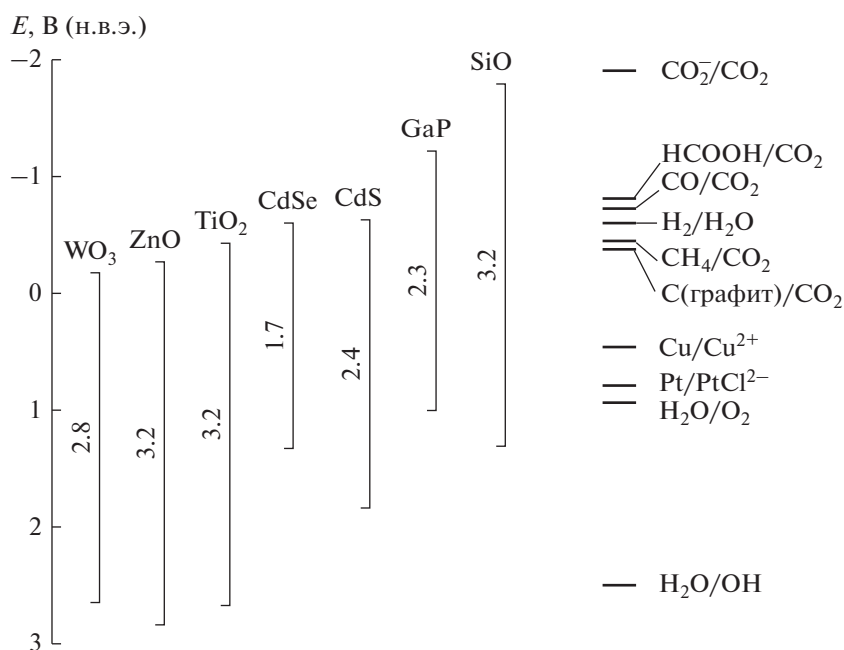


Рис. 1. Положение границ энергетических зон полупроводников и уровней некоторых редокс-пар при Ph 7, по отношению к нормальному водородному потенциалу.

металлические Pt и Cu. В ходе реакции выделялся O₂, поскольку донором электронов для восстановления ионов металлов служила H₂O. Количество O₂ соответствует степени восстановления Me⁺ⁿ.

Фотореакцию проводили в кварцевом реакторе объемом 15 мл с плоским окном диаметром 4 см при облучении ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-1000. Продукты фотореакции определяли хроматографически с помощью насоса Теплера на хроматографе ЛХМ-8Д, откалиброванных по определяемому веществу. Квантовый выход H₂, CO, CH₄ определяли по формуле, где W₀ – скорость выделения продуктов реакции, I₀ – интенсивность светового потока, при λ = 365 нм. Перед использованием CO₂ очищали от примесей многократным перемораживанием в вакууме или пропускали через колонку с активированным никель-хромовым катализатором. После очистки во втором случае примесь O₂ в реагенте не превышала 0.01 об. %.

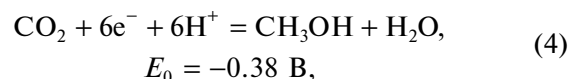
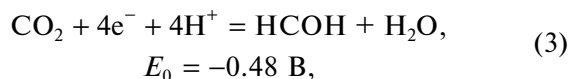
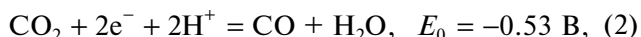
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамика процесса восстановления

Известно, что при фотокаталитическом восстановлении CO₂, донором электронов является H₂O. Одноэлектронное восстановление CO₂ водой, т.е. перенос электрона с H₂O на CO₂ с образованием катион-радикала H₂O^{•+} и анион-радикала CO₂^{•-} возможно, если уровень зоны проводимости

ПП лежит выше одноэлектронного потенциала восстановления CO₂ (т.е. выше 1.9 В), а уровень валентной зоны лежит ниже уровня редокс-пары H₂O/OH[•] (рис. 1).

В соответствии со схемой положения границ энергетических зон ПП первое из этих условий не удовлетворяется ни для одной из рассматриваемых ПП, т.е. все уровни зоны проводимости лежат ниже уровня редокс-пары CO₂^{•-}/CO₂. Второму условию удовлетворяют только окисные ПП WO₃, ZnO, TiO₂. Одноэлектронное восстановление CO₂ до CO₂^{•-} на рассмотренных ПП-материалах невозможно. Однако многоэлектронное восстановление CO₂ можно осуществить с образованием таких продуктов, как HCOOH, CO (двухэлектронное), CH₂O, C (четырёхэлектронное) или CH₄ (восьмиэлектронное восстановление). Реакции (1)–(5) с соответствующими редокс-потенциалами относительно нормального водородного редокс-потенциала при рН 7 приведены ниже [30]:



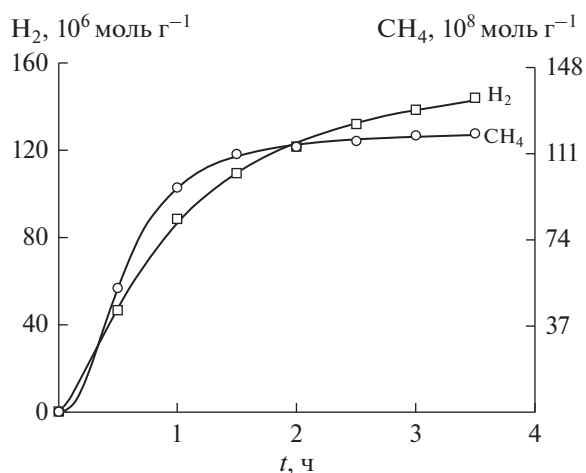
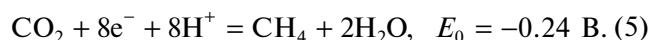
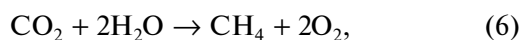


Рис. 2. Кинетика выделения CH_4 и H_2 при фотокаталитическом восстановлении CO_2 . Условия: 0.1 г TiO_2/Pt (0.5 мас. %), CO_2 – 1 атм., 303 К, Ph = 6, 20 мл H_2O .



Известно, что при восстановлении CO_2 на металлических электродах из платины образуются CO , НСOОН и углеводороды, а также CH_4 . Нами исследована фотохимическая реакция восстановления CO_2 в водной суспензии катализатора Pt/TiO_2 , (100 мг TiO_2 и 0.5 мас. % Pt в 15 мл H_2O), приготовленного фотоосаждением платины на анатаз. На рис. 2 приведены кинетические кривые образования CH_4 и H_2 при t 30–35°C и рН 6 в водной суспензии.

Видно, что процесс образования CH_4 через 2–3 ч полностью прекращается, а скорость генерирования H_2 существенно снижается. Такое поведение системы полностью согласуется с наблюдавшейся ранее [31] и объясняется отравлением поверхности металлического катализатора монослоем углерода, который осаждался на поверхности металла. Таким образом, была осуществлена эндоэргическая реакция



со стандартной энергией Гиббса $\Delta G = 1.037$ эВ с.

В случае нанесения на поверхность TiO_2 металлической меди в качестве катализатора, помимо H_2 , CH_4 , C образуется CO . На рис. 3 приведена схема фотокаталитического восстановления CO_2 водой на Cu/TiO_2 . Кинетические кривые образования CO в зависимости от количества взятого катализатора Cu/TiO_2 представлены на рис. 4. Количество катализатора Cu/TiO_2 меняли от 0.08 до 0.14 г.

Оксид углерода образуется без индукционного периода. При увеличении количества взятого ПП

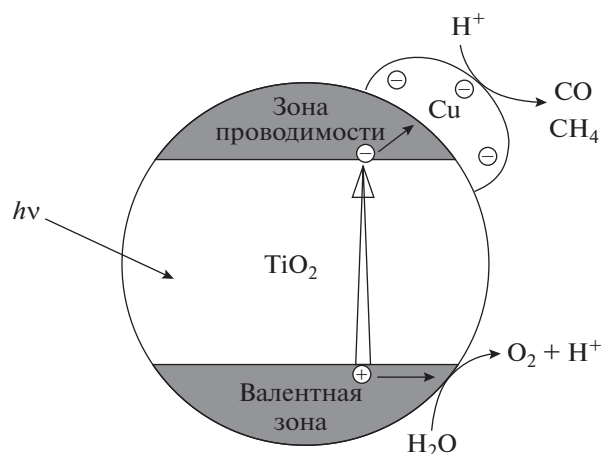


Рис. 3. Схема фотокаталитического восстановления CO_2 водой на TiO_2/Cu .

Cu/TiO_2 от 0.08 г до 0.14 г начальная скорость генерирования CO увеличивается в 7 раз, а выход CO за 3.5 ч до 1.85 $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$. Квантовый выход CO $\Phi = 0.04$.

Аналогичным образом ведет себя и кинетика образования H_2 в тех же условиях фотохимической реакции восстановления, представленная на рис. 5, причем начальные скорости образования H_2 меняются симбатно (как и в случае CO). Они равны соответственно 20, 33 и 75 $\mu\text{моль}/\text{ч}$, что согласуется с отношением скоростей выделения CO – продукта двухэлектронного восстановления CO_2 (рис. 4). Оцененный квантовый выход H_2 , $\Phi = 0.22$.

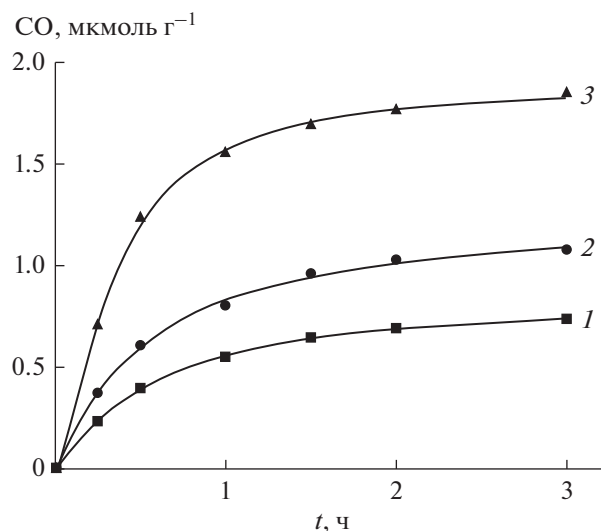


Рис. 4. Зависимость скорости выделения CO при фотокаталитическом восстановлении CO_2 водой от времени. Условия: TiO_2/Cu (0.5 мас. %), CO_2 – 1 атм, 1 – 0.08, 2 – 0.1, 3 – 0.14 г, 303К, Ph = 6, 20 мл H_2O .

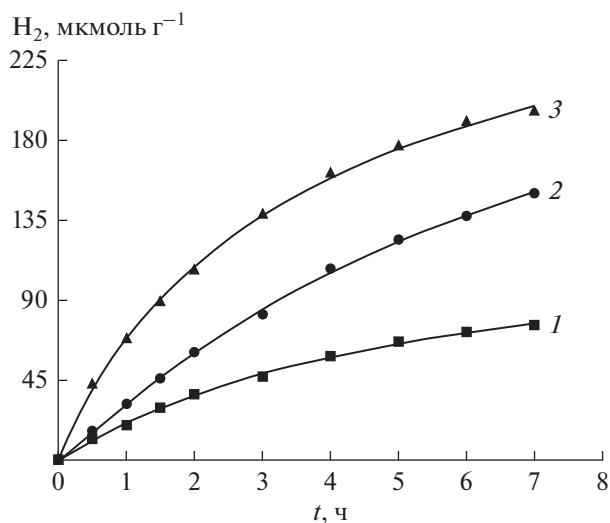


Рис. 5. Кинетика выделения H_2 при фотокаталитическом восстановлении CO_2 водой от времени. Условия (см. рис. 4). Кривая 3 – образец после потери активности прогревался в токе воздуха при 773 К в течение двух часов.

В отличие от кинетических кривых образования H_2 и CO , кинетика накопления CH_4 , приведенная на рис. 6, имеет S-образный вид, что указывает на стадийный механизм формирования CH_4 , причем окись углерода CO не является предшественником образования CH_4 , поскольку максимальная концентрация CH_4 достигается не через 2.5 ч, как это имеет место в случае CO (см. рис. 4).

Снижение скорости образования CH_4 после 4–5 ч фотолиза не связано с израсходованием предварительно адсорбированного на поверхность ПП CO_2 , поскольку добавление в реагирующую систему в ходе реакции дополнительных количеств CO_2 (указано стрелкой на кривой 1 рис. 6) практически не меняет закономерного снижения активности катализатора.

Разумеется, скорость генерирования продуктов восстановления должна зависеть от количества адсорбированного в начале реакции CO_2 . Кривая 1 на рис. 6 (начальный участок) получена при проведении фотокаталитической реакции на хранившемся фотокатализаторе на воздухе в течение суток. За это время фотокатализатор (Cu/TiO_2) адсорбировал почти предельное возможное количество CO_2 , хотя его концентрация в окружающей среде составляет ~0.03%.

Поскольку на кривой 1 (рис. 6) вначале в системе присутствовало несколько меньше адсорбированного CO_2 , то максимальная скорость об-

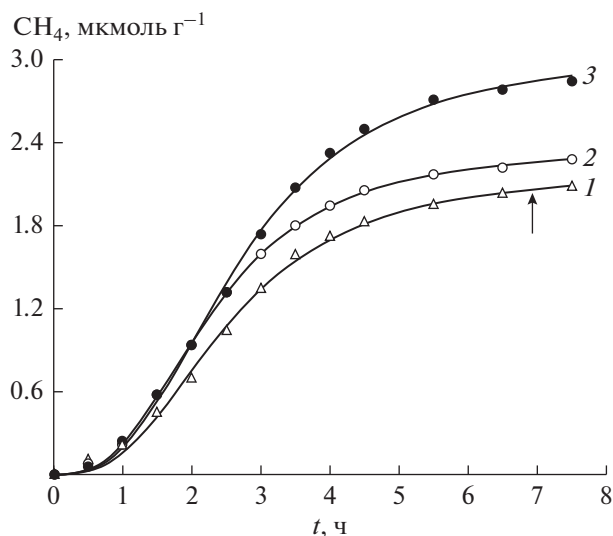


Рис. 6. Кинетика выделения CH_4 при восстановлении CO_2 водой в разных условиях приготовления катализатора. Условия: количество взятого TiO_2/Cu : 1 – 0.1, 2 – 0.14, 3 – 0.08 г; CO_2 1 – 0.75, 2, 3 – 1 атм; кривая 1 – образец дополнительно насыщался CO_2 (указано стрелкой), кривая 3 – образец прогревался после потери активности в течение двух часов в токе воздуха при 773 К.

разования CH_4 оказалась меньше на 25%. Выход же CH_4 после напуска в реактор дополнительного количества CO_2 практически равен выходу на кривой 2 (рис. 6), когда количество взятого катализатора (Cu/TiO_2) ~ на 18% превосходило соответствующее количество на кривой 1. Возможно, это связано с большим количеством образовавшегося в случае кривой 2 (рис. 4) монооксида углерода CO (кривая 2 на рис. 4) по сравнению с кривой 1. Полная утрата каталитической активности фотокатализаторов Cu/TiO_2 (кривые 2 и 3 на рис. 6 после 7 ч фотолиза) также объясняется отравлением катализатора, т.е. покрытием металлической поверхности Cu в фотопроцессе углеродом, по-видимому, в виде графита.

Полное отравление катализатора формирования CH_4 не приводит к полной остановке процесса образования H_2 после 7 ч фотолиза (рис. 5). Поскольку катализатором обоих процессов является металлическое покрытие (Pt или Cu), то продолжение образования H_2 хотя и с меньшей скоростью, когда CH_4 уже не образуется, связано с меньшими стерическими затруднениями для малой молекулы H_2 покинуть поверхность металла, почти закрытую плотным слоем графита. Однако мы полагаем, что активные центры формирования H_2 , CO и CH_4 при фотовосстановлении CO_2 различны. Несмотря на то, что они образованы на одном и том же катализаторе наблюдается большая разли-

ца в начальных скоростях образования H_2 (см. кривые 2, 3 на рис. 5) при практически совпадающих начальных скоростях образования CH_4 в тех же условиях (см. рис. 6). Прямым подтверждением отравления катализатора углеродной пленкой в ходе процесса служит регенерация исходной активности термической обработкой в токе воздуха.

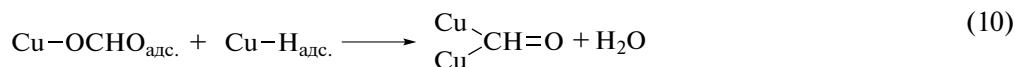
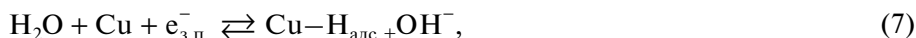
Кривые 3 на рис. 6 и 5 представляют кинетику образования CH_4 и H_2 , которые после потери каталитической активности прогревались в течение двух часов в токе воздуха при 773 К. Видно, что активность в формировании CH_4 восстановилась полностью, тогда как для H_2 и CO -генерирующей способности недостаточно. Эффективность образования CH_4 достигает $\Phi = 0.012$.

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO_2 ВОДОЙ

Согласно нашим исследованиям CO_2 связывается с поверхностью меди лишь слабыми силами

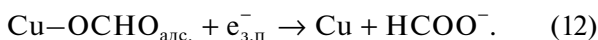
физической адсорбции. Не было замечено никаких эффектов, результатом которых была бы диссоциация адсорбированного CO_2 , хотя авторы работы [32] не исключают полностью возможности образования промежуточных продуктов диссоциации, что может способствовать избыточному обмену. Механизм восстановления CO_2 не может включать прямого переноса $e_{3,п}^-$ на адсорбированную молекулу CO_2 , поэтому надо думать, что первая стадия восстановления состоит в реакции фотогенерированных хемисорбированных атомов водорода на медной поверхности, аналогично тому, как это предполагается для электрохимического процесса [33]. Последующие стадии ведут к адсорбированным на поверхности молекулам CO , которые могут десорбироваться в газовую фазу или подвергаться дальнейшему восстановлению на поверхности Cu до CH_4 .

Эти стадии можно записать следующим образом:

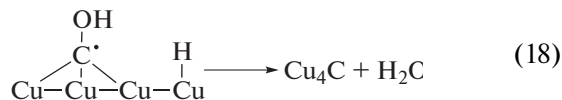
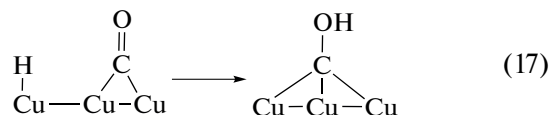
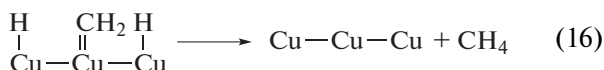
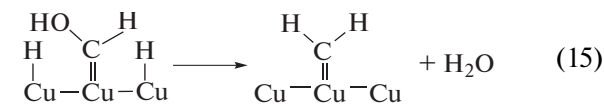
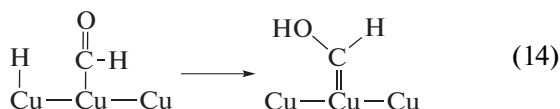
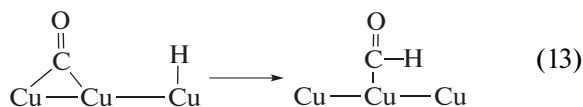


$$\Delta H_{\text{адс.}} = 9 \text{ ккал/моль для CO на Cu.}$$

Один из часто наблюдаемых продуктов восстановления $-\text{HCOOH}$ может быть получен при акцептировании второго $e_{3,п}^-$ промежуточным продуктом реакции (3)



Образование же продуктов, идентифицируемых в фотокаталитическом процессе, можно представить следующим образом:



Фиксируемый на начальных стадиях фотопроцесса CO образуется по реакции (11). Последовательное восстановление хемисорбированного CO на поверхности меди приводит либо к образованию CH_4 по реакциям (13)–(16), либо на поверх-

ности осаждается углеродная пленка по реакциям (17)–(18), что приводит к отравлению катализатора. Регенерация сводится к взаимодействию поверхностного углерода с кислородом (выжигание), с освобождением активных центров от углерода. Молекулярный водород образуется при взаимодействии двух частиц типа Cu–H_{адс}. Таким образом, могут быть объяснены все наблюдавшиеся маршруты этого сложного процесса.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что металлическая медь может служить катализатором формирования продуктов H₂, CO, CH₄ фотокаталитического восстановления CO₂ в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника TiO₂.

2. Выход продуктов восстановления CO₂ на катализаторе TiO₂/Cu выше, чем на катализаторе TiO₂/Pt.

3. Предложен механизм образования продуктов восстановления CO₂ водой.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ АААА-А19-119071190045-0) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катализ в C₁-химии / Под. ред. Кайма В. Л.: Химия, 1987. 296 с.
2. *Zhong W., Sa R., Li L., et al* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 7615. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02997>
3. *White J.L., Baruch M.F., Pander III J.E., et al* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 12888. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00370>
4. *Li X., Yu J., Jaroniec M., Chen X.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 3962. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>
5. *Takeda H., Cometto C., Ishitani O., Robert M.* // ACS Catal. 2017. 7. P. 70. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02181>
6. *Francke R., Schille B., Roemelt M.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 4631. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00459>
7. *Rao H., Schmidt L., Bonin J., Robert M.* // Nature. 2017. V. 548. P. 74. <https://doi.org/10.1038/nature23016>
8. *Fang Y., Wang X.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 5674. <https://doi.org/10.1039/C8CC02046A>
9. *Maeda K., Kuriki R., Zhang M., et al* // J. Mater. Chem., A. 2014. 2. P. 15146. <https://doi.org/10.1039/C4TA03128H>
10. *Kuhl K.P., Cave E.R., Abram D.N., Jaramillo T.F.* // Energy Environ. Sci. 2012. 5. P. 7050. <https://doi.org/10.1039/C2EE21234J>
11. *Arquer F.P.G.D., Bushuyev O.S., Luna P.D., et al* // Adv. Mater. 2018. 30. 1802858. <https://doi.org/10.1002/adma.201802858>
12. *Gao S., Lin Y., Jiao X., et al* // Nature. 2016. V. 529. P. 68. <https://doi.org/10.1038/nature16455>
13. *Jouny M., Luc W., Jiao F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 2165. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03514>
14. *Kuilin Lv., Yan Chen Fan, Ying Zhu, et al* // J. Mater. Chem., A. 2018. V. 6. № 12. P. 5025. <https://doi.org/10.1039/C7TA10802H>
15. *Lee S., Park G., Lee J.* // ACS Catal. 2017. 7. P. 8594. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02822>
16. *Xu S., Carter E.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 8732. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03774>
17. *Brown E.S., Peczonczyk S.L., Wang Z., Maldonado S.* // J. Phys. Chem., C. 2014. V. 118. 22. P. 11593. <https://doi.org/10.1021/jp503147p>
18. *Beiler A.M., Khusnutdinova D., Jacob S.I., Moore G.F.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. 8. 15. P. 10038. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01557>
19. *Keith J.A., Carter E.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. 18. P. 7580. <https://doi.org/10.1021/ja300128e>
20. *Lu X., Huang S., Diaz M.B., et al* // IEEE Journal of Photovoltaics. 2012. 2. 214. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2011.2182180>
21. *Navalón S., Dhakshinamoorthy A., Álvaro M.* // ChemSusChem. 2013. P. 562. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200670>
22. *Huygh S., Bogaerts A., Neyts E.C.* // J. Phys. Chem., C. 2016. V. 120. 38. P. 21659. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07459>
23. *Yongfei Ji, Yi Luo* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. 49. P. 15896. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05695>
24. *Xie S., Wang Y., Zhang Q., et al* // Chem. Commun. 2013. 49. P. 2451. <https://doi.org/10.1039/C3CC00107E>
25. *White J.L., Baruch M.F., Pander III J.E., et al* // Chem. Rev. 2015. V. 115. 23. P. 12888. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00370>
26. *Chang X., Wang T., Gong J.* // Energy Environ. Sci. 2016. 9. P. 2177. <https://doi.org/10.1039/C6EE00383D>
27. *Mao J., Li K., Peng T.* // Catal. Sci. Technol. 2013. 3. № 10. P. 2481. <https://doi.org/10.1039/C3CY00345K>
28. *Горощенко Я.Г.* Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970. 416 с.
29. *Lehn J.-M., Sauvage J.-P., Ziessel R.* // Nouv. J. Chim. 1984. V. 4. № 11. P. 623.
30. *Dimitrijevic N.M., Vijayan B.K., Poluektov O.G., et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 3964. <https://doi.org/10.1021/ja108791u>
31. *Hemminger J.C., Carr R., Somorjai G.A.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 57. 1. P. 100. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(78\)80359-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)80359-5)
32. *Haas T., Pritchard J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1990. V. 86. № 10. P. 1889. <https://doi.org/10.1039/FT9908601889>
33. *Cook R.L., MacDuff R.C., Sammells A.F.* // Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 6. P. 1320. <https://doi.org/10.1149/1.2095972>