ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2023, том 57, № 1, с. 14–19

ФОТОКАТАЛИЗ

УДК 541.124+145.15

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ ОКИСНО-ТИТАНОВОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

© 2023 г. Т. С. Джабиев[a], *, Л. В. Авдеева[a], Т. А. Савиных[a], З. М. Джабиева[a]

[a] *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, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ “ч”, $TiCl_4$ “ч”, $(NH_4)_2 \cdot SO_4$ “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 прокаливали 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

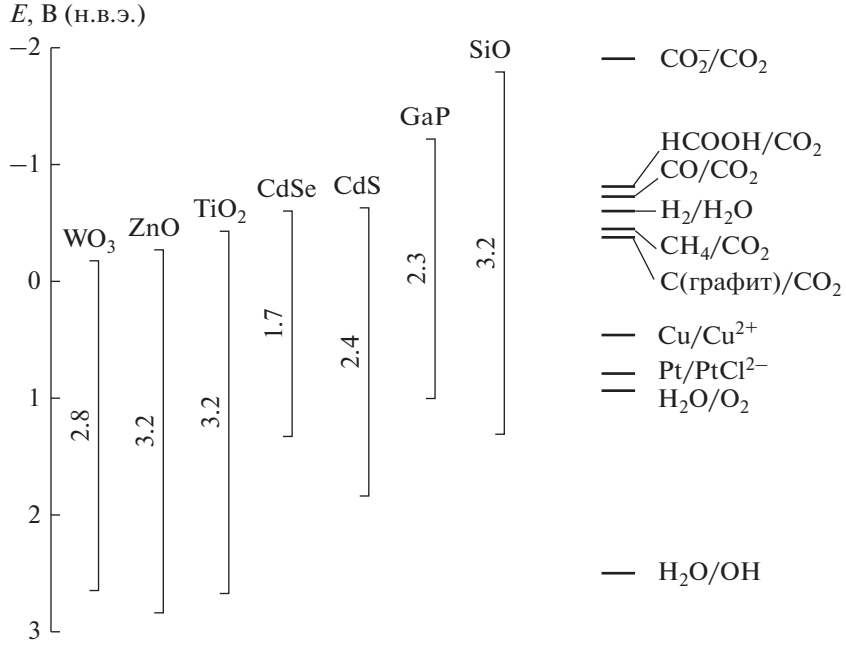


Рис. 1. Положение границ энергетических зон полупроводников и уровней некоторых редокс-пар при Ph 7, по отношению к нормальному водородному потенциалу.

металлические Pt и Cu. В ходе реакции выделялся O_2, поскольку донором электронов для восстановления ионов металлов служила H_2O. Количество O_2 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 H_2, CO, CH_4 определяли по формуле, где W_0 – скорость выделения продуктов реакции, I_0 – интенсивность светового потока, при $\lambda = 365$ нм. Перед использованием CO_2 очищали от примесей многократным перемораживанием в вакууме или пропускали через колонку с активированным никель-хромовым катализатором. После очистки во втором случае примесь O_2 в реагенте не превышала 0.01 об. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамика процесса восстановления

Известно, что при фотокаталитическом восстановлении CO_2, донором электронов является H_2O. Одноэлектронное восстановление CO_2 водой, т.е. перенос электрона с H_2O на CO_2 с образование катион-радикала $H_2O^{+\bullet}$ и анион-радикала $CO_2^{\bullet}$ возможно, если уровень зоны проводимости ПП лежит выше одноэлектронного потенциала восстановления CO_2 (т.е. выше 1.9 В), а уровень валентной зоны лежит ниже уровня редокс-пары $H_2O/OH^{\bullet}$ (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 $CO_2^{-\bullet}/CO_2$. Второму условию удовлетворяют только окисные ПП WO_3, ZnO, TiO_2. Одноэлектронное восстановление CO_2 до $CO_2^{-\bullet}$ на рассмотренных ПП-материалах невозможно. Однако многоэлектронное восстановление CO_2 можно осуществить с образованием таких продуктов, как HCOOH, CO (двухэлектронное), CH_2O, C (четырехэлектронное) или CH_4 (восьмиэлектронное восстановление). Реакции (1)–(5) с соответствующими редокс-потенциалами относительно нормального водородного редокс-потенциала при pH 7 приведены ниже [30]:

$$CO_2 + 2e^- + 2H^+ = HCOOH, \quad E_0 = -0.61 \text{ В}, \quad (1)$$

$$CO_2 + 2e^- + 2H^+ = CO + H_2O, \quad E_0 = -0.53 \text{ В}, \quad (2)$$

$$CO_2 + 4e^- + 4H^+ = HCOH + H_2O, \quad E_0 = -0.48 \text{ В}, \quad (3)$$

$$CO_2 + 6e^- + 6H^+ = CH_3OH + H_2O, \quad E_0 = -0.38 \text{ В}, \quad (4)$$

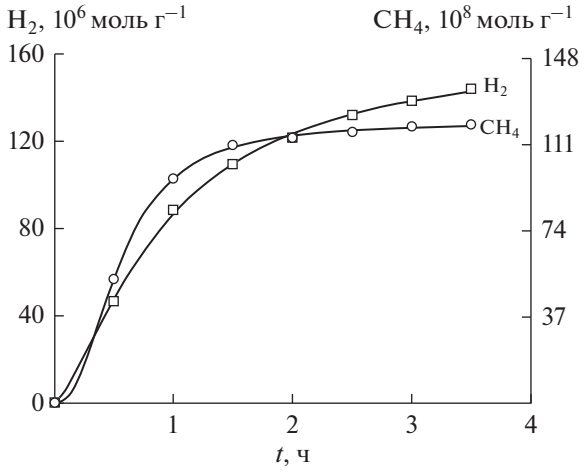


Рис. 2. Кинетика выделения CH_4 и H_2 при фотокаталитическом восстановлении CO_2. Условия: 0.1 г TiO_2/Pt (0.5 мас. %),CO_2 – 1 атм., 303 K, Ph = 6, 20 мл H_2O.

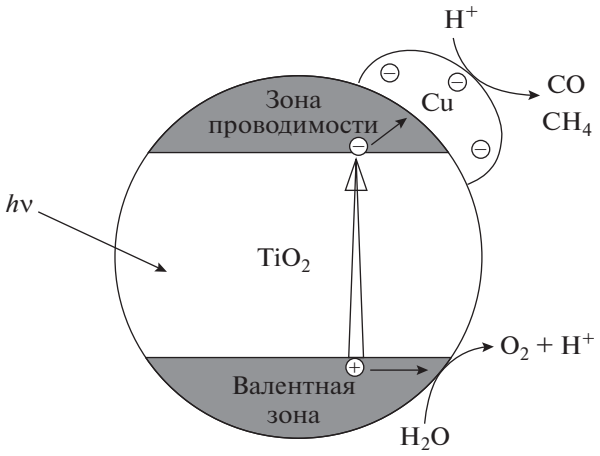


Рис. 3. Схема фотокаталитического восстановления CO_2 водой на TiO_2/Cu.

$$CO_2 + 8e^- + 8H^+ = CH_4 + 2H_2O, \quad E_0 = -0.24 \text{ В}. \quad (5)$$

Известно, что при восстановлении CO_2 на металлических электродах из платины образуются CO, HCOOH 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 pH 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

$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 2O_2, \quad (6)$$

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 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 мкмоль · $г^{-1}$. Квантовый выход CO Ф = 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 мкмоль/ч, что согласуется с отношением скоростей выделения CO – продукта двухэлектронного восстановления CO_2 (рис. 4). Оцененный квантовый выход H_2, Ф = 0.22.

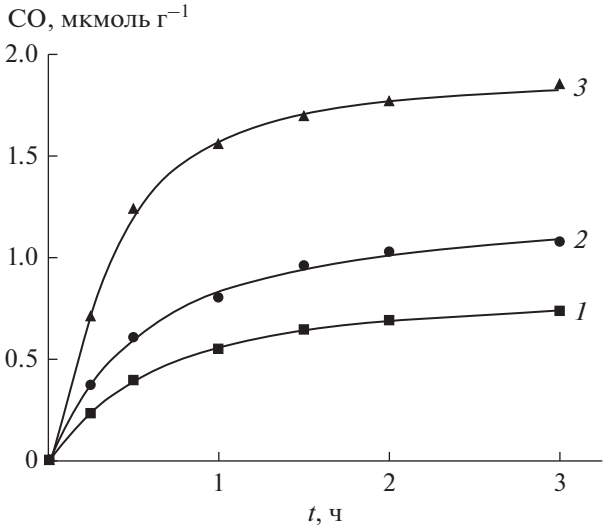


Рис. 4. Зависимость скорости выделения CO при фотокаталитическом восстановлении CO_2 водой от времени. Условия: TiO_2/Cu (0.5 мас. %), CO_2 – 1 атм, *1* – 0.08 , *2* – 0.1, *3* – 0.14 г, 303K, Ph = 6, 20 мл H_2O.

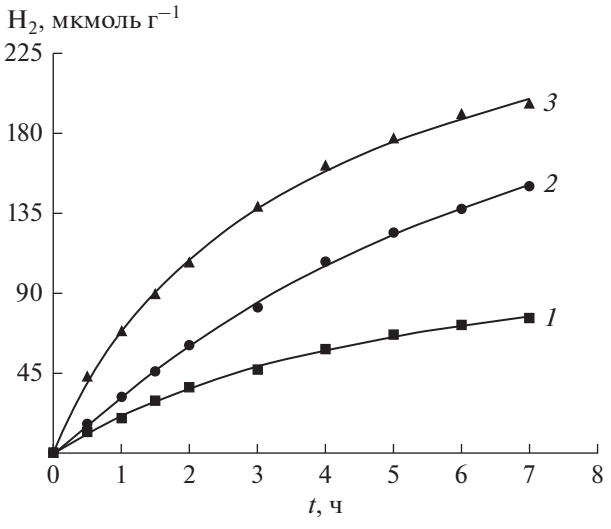


Рис. 5. Кинетика выделения H_2 при фотокаталитическом восстановлении CO_2 водой от времени. Условия (см. рис. 4). Кривая *3* – образец после потери активности прогревался в токе воздуха при 773 K в течение двух часов.

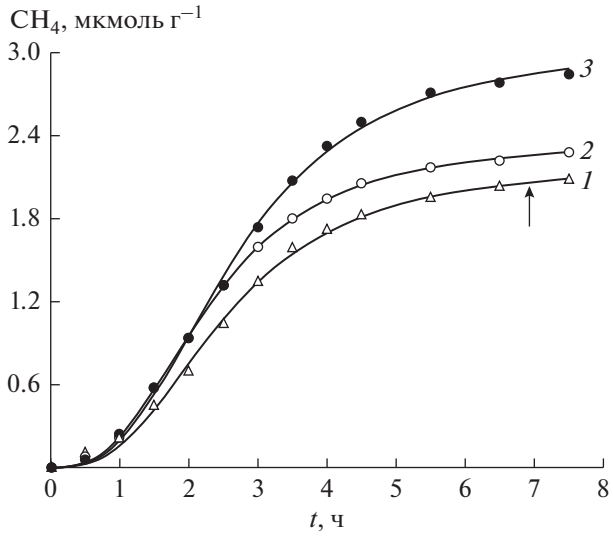


Рис. 6. Кинетика выделения CH_4 при восстановлении CO_2 водой в разных условиях приготовления катализатора. Условия: количество взятого TiO_2/Cu: *1* – 0.1 , *2* – 0.14, *3* – 0.08 г; CO_2 *1* – 0.75, *2*, *3* – 1 атм; кривая *1* – образец дополнительно насыщался CO_2 (указано стрелкой), кривая *3* –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

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 предельно 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 образования 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 разни-

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 K. 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 $e^-_{з.п}$ 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:

$$H_2O + Cu + e^-_{з.п.} \rightleftarrows Cu{-}H_{адс.} + OH^-, \quad (7)$$

$$Cu + CO_2 \rightleftarrows Cu(CO_2)_{физ.адс.}, \quad (8)$$

$$Cu{-}H_{адс.} + Cu(CO_2)_{физ.адс.} \rightarrow Cu{-}OCHO_{адс.}, \quad (9)$$

$$Cu{-}OCHO_{адс.} + Cu{-}H_{адс.} \longrightarrow \begin{matrix} Cu \\ Cu \end{matrix}\!\!>\!CH{=}O + H_2O \quad (10)$$

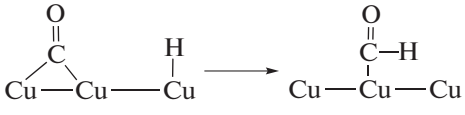
$$\begin{matrix} Cu \\ Cu \end{matrix}\!\!>\!CH{=}O \rightleftharpoons 2Cu + CO \quad (11)$$

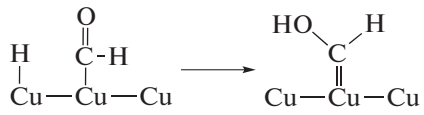
$\Delta H_{адс.} = 9$ ккал/моль для CO на Cu.

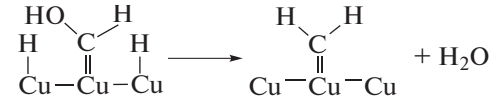
Один из часто наблюдаемых продуктов восстановления $-HCOOH$ может быть получен при акцептировании второго $e^-_{з.п}$ промежуточным продуктом реакции (3)

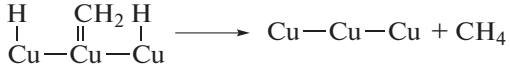
$$Cu{-}OCHO_{адс.} + e^-_{з.п} \rightarrow Cu + HCOO^-. \quad (12)$$

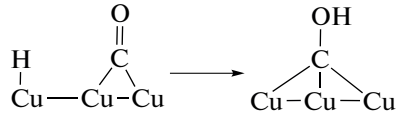
Образование же продуктов, идентифицируемых в фотокаталитическом процессе, можно представить следующим образом:

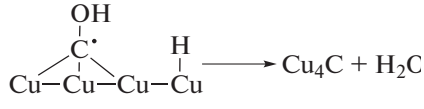

(13)


(14)


(15)


(16)


(17)


(18)

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 H_2, CO, CH_4 фотокаталитического восстановления CO_2 в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника TiO_2.

2. Выход продуктов восстановления CO_2 на катализаторе TiO_2/Cu выше, чем на катализаторе TiO_2/Pt.

3. Предложен механизм образования продуктов восстановления CO_2 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 C_1-химии / Под. ред. Кайма В. Л.: Химия, 1987. 296 с.
2. *Zhong W., Sa R., Li L., et all* // 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 all* // 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/ https://doi.org/10.1039/C8CC02046A
9. *Maeda K., Kuriki R., Zhang M., et all* // 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 all* // Adv. Mater. 2018. 30. 1802858. https://doi.org/10.1002/adma.201802858
12. *Gao S., Lin Y., Jiao X., et all* // 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., Yanchen Fan, Ying Zhu, et all* // 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. 28. 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 all* // 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 all* // Chem. Commun. 2013. 49. P. 2451. https://doi.org/10.1039/C3CC00107E
25. *White J.L., Baruch M.F., Pander III J.E., et all* // 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
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