

ВІДНОВЛЕННЯ КАРБОНУ (IV) ОКСИДУ НА МІДНИХ І БІМЕТАЛЕВИХ КАТОДАХ Ag/Cu

© Мерцало І. П., Кунтий О. І., Алексєєв Н. Л., 2018

Досліджено порівняльну каталітичну активність відновлення карбону (IV) оксиду в 0,1 М KHCO_3 водних розчинах, насичених CO_2 , на катодах з міді різної структури (металургійна, гальванічно осаджена з кислого сульфатного та пірофосфатного електролітів) та модифікованих наноструктурованих сріблом методом гальванічного заміщення. Аналізом циклічних вольтамперних кривих встановлено, що підвищеною каталітичною активністю характеризуються катода із шорсткою поверхнею, отримані електрохімічним осадження металу з кислих сульфатних електролітів. Ag/Cu катода сприяють глибокому відновленню карбону (IV) оксиду.

Ключові слова: карбону (IV) оксид, електрохімічне відновлення, Cu, Ag/Cu катода, гальванічне заміщення.

I. P. Mertyalo, O. I. Kuntiyi, N. L. Alekseev

REDUCTION OF CARBON (IV) OXIDE ON BATTERY AND BOMETAL APPARATUS Ag/Cu

© Mertyalo I. P., Kuntiyi O. I., Alekseev N. L. 2018

The comparative catalytic activity of the reduction of carbon (IV) oxide in 0.1 M KHCO_3 aqueous solutions saturated with CO_2 was studied on cathodes of copper of different structure (metallurgical, galvanically deposited from acidic sulfate and pyrophosphate electrolytes) and modified nanostructured silver electroplating substitution method. The analysis of cyclic voltammetric curves has shown that cathodes with a rough surface obtained by electrochemical deposition of metal from acidic sulfate electrolytes are marked by increased catalytic activity. Ag /Cu cathodes contribute to the deep recovery of carbon (IV) oxide.

Key words: carbon (IV) oxide, electrochemical reduction, Cu, Ag/Cu catodes, galvanic replacement.

Постановка проблеми. Каталітична активність катодів відновлення карбону (IV) оксиду в органічні продукти істотно залежить від природи їх поверхні. Остання також є визначальною для селективності продуктів конверсії CO_2 . Тому актуальним є дослідження залежності швидкості електрохімічного перетворення карбону (IV) оксиду на CO та органічні продукти від природи металу та морфології катодної поверхні, а також модифікації мідних електродів наноструктурним сріблом методом гальванічного заміщення, простим у технологічному та вигідним в економічному аспекті.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Підвищення вмісту CO_2 в атмосфері є однією з глобальних екологічних проблем людства, над вирішенням якої останніми роками інтенсивно

працюють. Одним із перспективних в екологічному, технологічному та економічному аспектах напрямках є електрохімічна конверсія CO₂ у цінні продукти – CO, метан, етан, формиатну кислоту, метанол та інші органічні речовини [1–8]. Проте відновлення є складним багатадійним і багатофакторним каталітичним процесом. Природа поверхні катода, його структура, склад електроліту, режими електрохімічного відновлення істотно впливають на швидкість перетворення CO₂ та селективність за продуктами. Найкраще вивченими катодними матеріалами є метали та бінарні металеві системи, з-поміж яких останніми роками переважають наноструктуровані поверхні [1, 2], серед яких велика частка міді, дорогоцінних металів та структур M₁-M₂ (див. таблицю). Саме природа металу та бінарної системи, морфологія поверхні, геометрія наночастинок визначальні для швидкості конверсії CO₂ та селективності за продуктами.

Енергія зв'язування між мідною поверхнею та молекулами CO найнижча серед металів [1, 2]. Тому саме карбону (II) оксид найчастіше є продуктом конверсії на мідних катодах. Модифікація останніх іншими металами підвищує енергію зв'язку M←CO, що сприяє утворенню органічних продуктів. Наприклад, на катодах PdCu утворюється етанол [12]. Перспективною є система AgCu, яка підвищує швидкість конверсії CO₂ та розширяє сортамент продуктів [12]. Тому актуальним є дослідження такої системи з різною морфологією поверхні.

Катодні матеріали, продукти відновлення та умови електролізу

Матеріал катода	Продукти конверсії	Потенціал, V (електрод порівняння)	Електроліт (М)	Літ.
Cu (фольга)	CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ , HCOOH	-0.7...-1.0 (СВЕ**)	KHCO ₃ (0.1) + KCl, KBr, KI	[3]
Cu (наночастинки, композити з карбонними нанотрубками, оксидом графену)	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO	-1,4...-2,2 (Ag/AgCl)	KHCO ₃ (0.1)	[4]
Cu (наноструктурований)	CO, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₅ OH	-1,0...-1,5 (Ag/AgCl)	KHCO ₃ (0.1...0,5)	[6]
Au (наночастинки)	CO	-0.8...-1.5 (НКЕ*)	NaHCO ₃ (0.1)	[7]
		-0,6 (СВЕ**)	KHCO ₃ (0,5)	[8]
AuAg (наночастинки)	CO	-0.8...-1.5 (НКЕ*)	NaHCO ₃ (0.1)	[7]
Au на W (моношар)	CH ₄	-1.8 (Ag/AgCl)	KHCO ₃ (0.1)	[9]
AuCu (наночастинки)	CO	-0.77 (СВЕ**)	KHCO ₃ (0.1)	[10]
AgPd (нанодендрити)	HCOOH	-0.18...-0.52 (СВЕ**)	LiClO ₄ (0.1)	[11]
PdCu (наночастинки)	C ₂ H ₅ OH		KHCO ₃ (0.1)	[12]
AgCu (нанодендрити)	CO	-1.3...-1.9 (НКЕ*)	KHCO ₃ (0,5)	[13]
AgCu (наночастинки ядро-оболонка)	CO	0...-1.35 (НКЕ*)	KHCO ₃ (0.1)	[14]

* Насичений каломельний електрод.

** Стандартний водневий електрод

Мета роботи – дослідити каталітичну активність мідних катодів різної структури та мідних, модифікованих наноструктурованим сріблом.

Експериментальна частина. Матеріали. Електрохімічне відновлення карбону (IV) оксиду вивчали методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) в 0,1 М розчині KHCO₃, насиченому CO₂. Вольтамперні дослідження здійснювали у стандартній трьохелектродній електрохімічній комірці об'ємом 0,5 дм³, спорядженій робочим (1 см²), допоміжним (4 см²) (платиновим) та для порівняння хлоридсрібним електродами. Робочим електродом був спеціально виготовлений зразок з металургійної міді (Cu_{мет}), а також такі самі мідні зразки з модифікованими поверхнями. Поляризували робочий електрод у межах потенціалів E = +2.0...-2,0 В, а також E = 0...-2,0 В із швидкістю розгортки потенціалу 5, 10, 20, 50 mV·s⁻¹. Циклічні поляризаційні криві одержували на потенціостаті ПИ-50-1.1, укомплектованому комп'ютером і цифровим перетворювачем. Перед

кожним експериментом поверхню мідного електрода зачищали шліфувальним папером “0”, промивали ацетоном, протравлювали 5 с у розчині кислот (сульфатна + нітратна кислоти (3:2) і добре промивали проточною і дистильованою водами. Всі експерименти повторювали тричі. Графічно відображали результати досліджень за допомогою програм П-150 та Excel.

Модифікували поверхню зразка з металургійної міді електролітичними міддю та сріблом. Міднення здійснювали у кислому сульфатному ($\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{кисл}}$), а також у пірофосфатному ($\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{піро}}$) електролітах [16] за кімнатної температури протягом 30 с за густини струму 5 та 1 А·дм² відповідно. Частинки срібла на поверхні електролітичної міді одержували гальванічним заміщенням у розчинах 0,01 М AgNO_3 , а також 0,01М К $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [15]. Срібло наносили за кімнатної температури протягом 3, 5, і 10 с. Усі розчини готували на дистильованій воді з реактивів, які відповідали кваліфікації “х. ч.”.

Результати та їх обговорення. Як видно з рис. 1, водень за катодної поляризації починає виділятися вже за катодних потенціалів понад -0.2 В. Пік максимуму густини струму на ЦВА спостерігали за $E = -0.5$ В, а за $E = -0.5 \dots -0.9$ В – широку область граничних струмів, пов’язану з адсорбційними процесами.

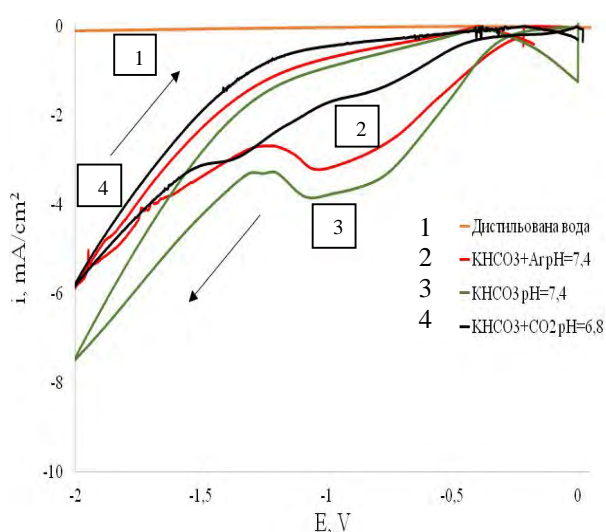


Рис. 1. ЦВА, одержані на електроді з металургійної міді за $V = 50$ мВ/с

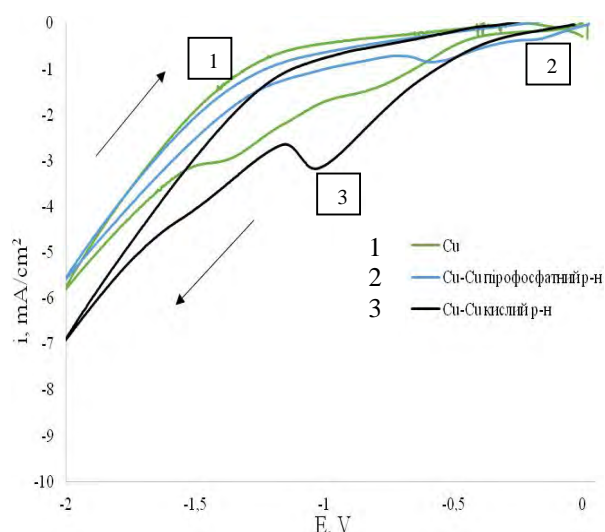


Рис. 2. ЦВА, одержані на електродах з металургійної міді та модифікованих у сульфатному й пірофосфатному електролітах за $V=50$ мВ/с

Насичення розчину CO_2 і поляризація зразка з металургійної міді в 0,1 М водному розчині $\text{KHCO}_3 + \text{CO}_2$ ($\text{pH} = 6.8$) змінюють вольтамперні залежності (рис. 1). На ЦВА з’являється другий максимум густини струмів катодного відновлення, яке відбувається за $E = -1.3$ В, з $i = 3.2$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, що є свідченням електрокаталітичної активності мідного електрода щодо відновлення карбону (IV) оксиду. Густина струмів відновлення за обох піків порівняно із попереднім вдвічі менші, що може вказувати хіба що на зменшення водневої складової у продуктах анодного процесу. Однак, незважаючи на вдвічі більшу перенапругу відновлення за другого піка, прискорення реакції за першого і другого піків невелике та майже однакове. Коефіцієнти b рівняння Тафеля дорівнюють 0,21 і 0,25 В, відповідно, а ЦВА, зняті за ширшої межі потенціалів ($E = -2.0 \dots +2.0$ В), показали пропорційність катодного й анодного піків відновлення CO_2 . Відтак катодне відновлення CO_2 – процес оборотний, тобто швидкість прямого і зворотного процесів значно вища, ніж швидкість дифузійного масоперенесення. Збільшення швидкості розгортки потенціалу призводить до збільшення густини струму відновлення та зменшення на 0,2 В перенапруги початку реакції. Це дає підстави вважати, що реакція відновлення CO_2 на електроді із металургійної міді, все ж таки, відбувається з дифузійною складовою, яка, очевидно, пов’язана з адсорбцією продуктів реакцій відновлення.

Осаджена на поверхню електрода електролітична мідь із кислого сульфатного розчину спричиняє зміну вольтамперної залежності (рис. 2) – з’являються два піки катодного відновлення CO_2 , що свідчить

про здатність ($\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{кисл}}$) електрода відновлювати CO_2 до двох і більше сполук. На такому електроді відновлення CO_2 починається за меншої перенапруги та із більшою густиною струму, порівняно із електродом з металургійної міді, що пов'язано зі зміною структури поверхневого шару металу і збільшенням істинної площі поверхні. Відновлення CO_2 відбувається за потенціалів $E = -1,1$ та $-1,5$ В з максимальними густинами струму $i = 3,16$ та $4,2 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, відповідно.

Електроліз насиченого розчину за $E = -1,2$ В протягом 0,5 год та його аналіз після електролізу показали зменшення рН на 0,5, що може вказувати на утворення кислоти за першого піка. Катодне відновлення CO_2 на електроді, модифікованому електролітичною міддю з кислого розчину, відбувається за рівняннями реакцій (1), (2) як описано в [1–3]:



Електроди з $\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{піро}}$ сприяють зсуву потенціалів двох максимумів густин струмів (ЦВА) у бік додатних значень. Вже за $E = -0,7$ В ($i = 2,1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$) починається відновлення CO_2 , що може вказувати на більшу каталітичну активність такого електрода стосовно реакції електрохімічного відновлення CO_2 та енергетичну доцільність його використання. Однак густини струмів за обох піків ($E = -0,8$ та $E = -1,3$ В) удвічі менші ($i = 1,9$ та $i = 2,1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, відповідно), очевидно, за рахунок зменшення реальної площі поверхні катода з гладко- та нанокристалічного мідного покриття з пірофосфатного електроліту [16]. Також спостерігається широка область граничних струмів, яка може свідчити про активні адсорбційні процеси під час відновлення.

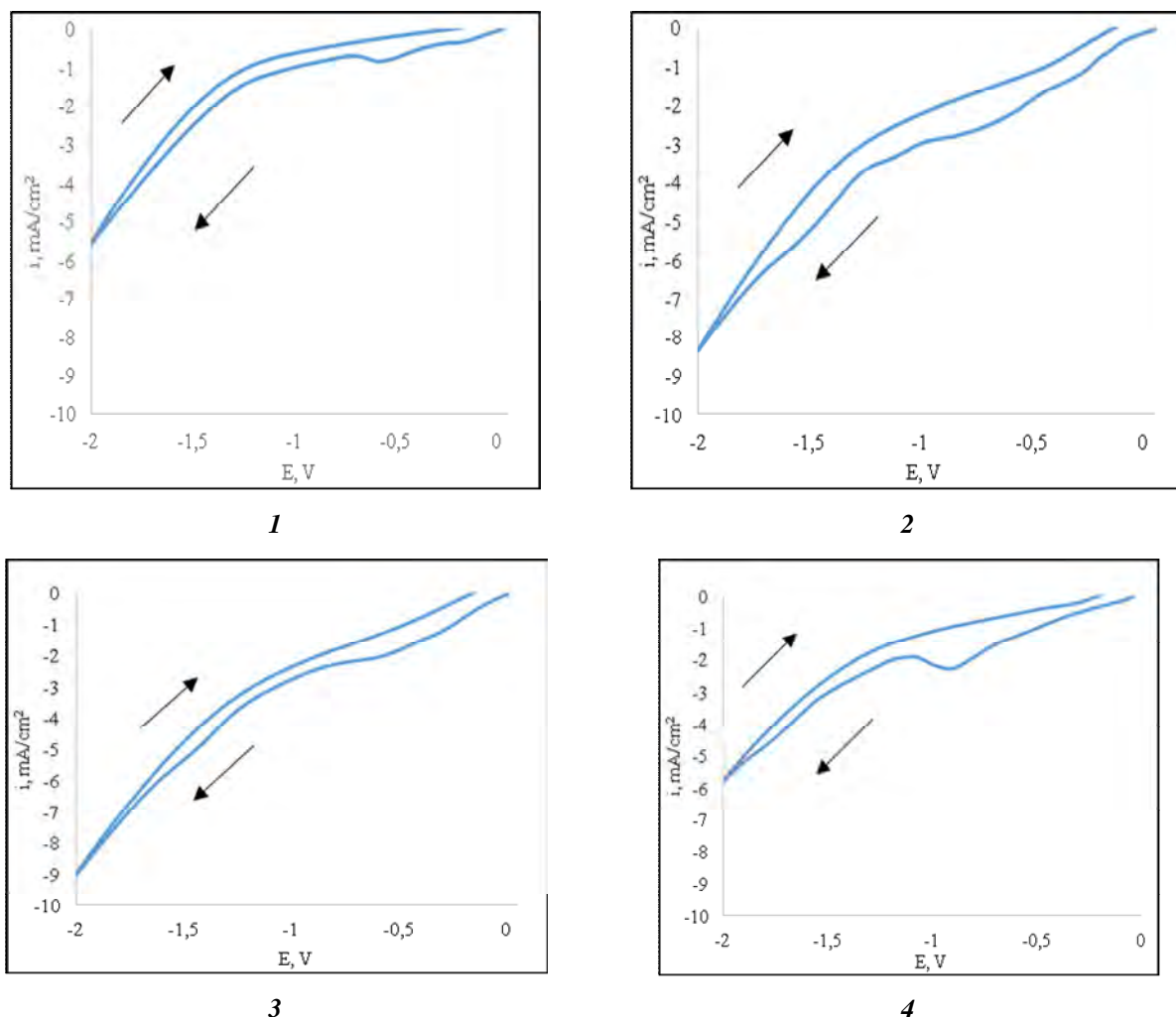


Рис. 3. ЦВА конверсії CO_2 на електродах: 1 – $\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{кисл}}$; 2 – $\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{кисл}} + \text{Ag}$ з розчину AgNO_3 (протягом 3 с); 3 – аналогічно (2) за 5 с; 4 – аналогічно (2) за 10 с. $V = 50 \text{ мВ/с}$

Як ми уже зазначали, срібло [7, 11, 13, 14] спричиняє підвищення каталітичної активності катодів у конверсії CO_2 . На ЦВА посрібленого електрода (рис. 3, 4) видно вплив срібного покриття, причому характер вольтамперограм залежить як від складу розчину, з якого наносили срібло на електрод, так і від тривалості його нанесення, тобто товщини шару.

Електроди $\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{кисл}}$ з осадженим на їх поверхню сріблом гальванічним заміщенням з розчину AgNO_3 протягом трьох секунд спричиняють глибше відновлення CO_2 порівняно з мідними, що видно з катодної гілки ЦВА (рис. 3, а, б). Окрім того, спостерігаються аж три піки густин струмів, що можна пояснити незаповненістю поверхні сріблом, а відтак й активністю обох металів. Отже, проявляється біфункціональність поверхні катода за рахунок каталітичної активності двох металів. Перший пік за $E = -0,81 \text{ В}$ ($i = 2,75 \text{ мА/см}^2$), другий – $E = -1,16 \text{ В}$ ($i = 3,5 \text{ мА/см}^2$; третій – $E = -1,55 \text{ В}$ ($i = 5,51 \text{ мА/см}^2$). Збільшення заповнення поверхні сріблом спричиняє зміну катодних процесів у бік монофункціональності. На ЦВА (рис. 3, в) наявні два максимуми – перший за $E = -0,57 \text{ В}$ ($i = 2,1 \text{ мА/см}^2$), другий – $E = -1,4 \text{ В}$ ($i = 4,8 \text{ мА/см}^2$). Це вказує на те, що відновлення CO_2 може тривати до утворення двох сполук. За практично повного покриття поверхні мідного катода сріблом спостерігається лише один пік (рис. 3, г) за $E = -0,90 \text{ В}$ ($i = 2,26 \text{ мА/см}^2$). Отже, проявляється монофункціональна каталітична дія, яка переважає і зумовлена дією срібного покриття.

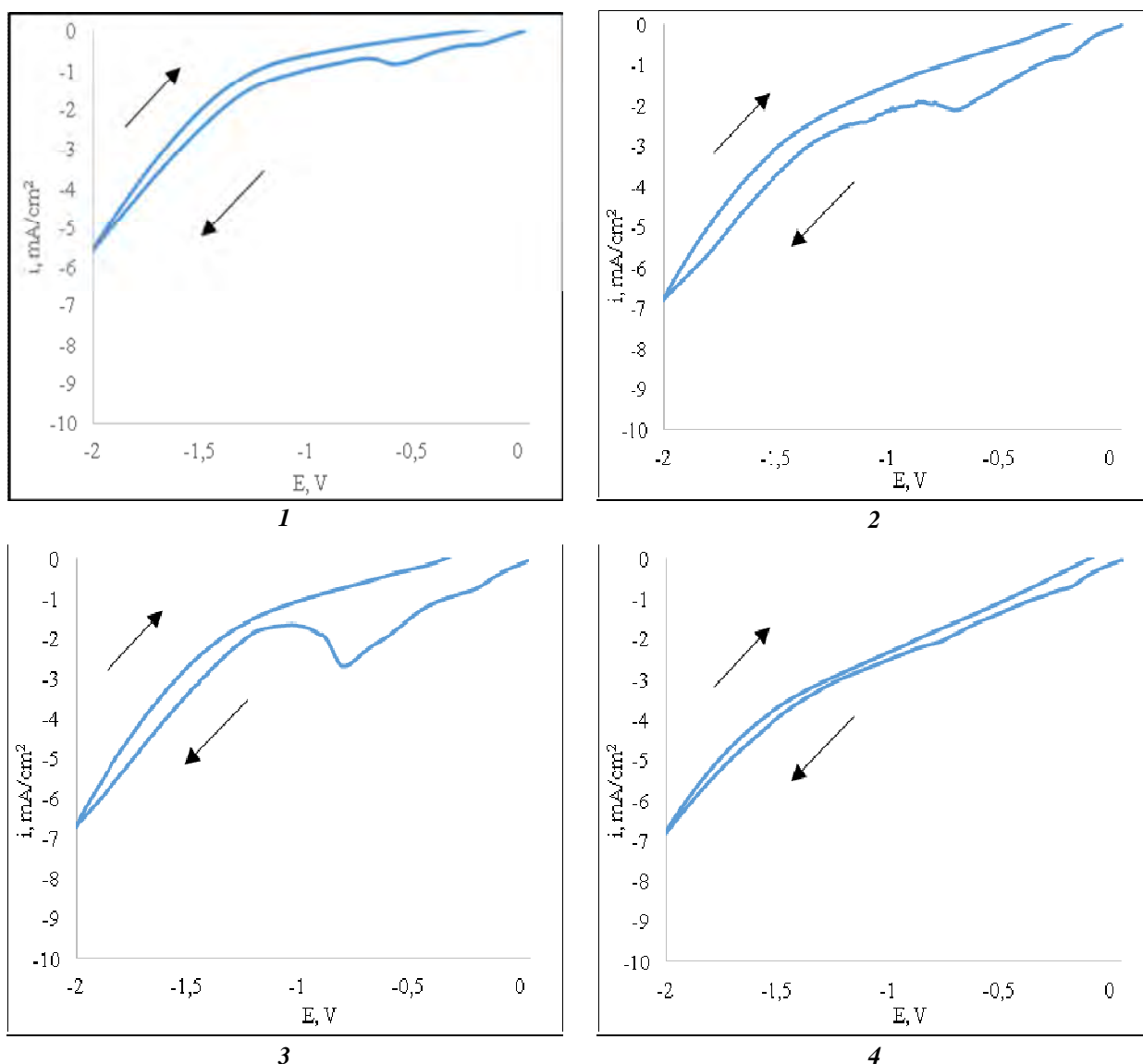


Рис 4. ЦВА конверсії CO_2 на електродах: 1 – $\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{кисл}}$; 2 – $\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{кисл}} + \text{Ag}$ з розчину $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (протягом 3 с); 3 – аналогічно (2) за 5 с; 4 – аналогічно (2) за 10 с. $V = 50 \text{ мВ/с}$

Електроди $\text{Cu}_{\text{мет}}/\text{Cu}_{\text{кисл}}$ з осадженим на їхню поверхню срібла гальванічним заміщенням з розчину $\text{K} [\text{Ag} (\text{CN})_2]$ спричиняють, насамперед, зростання струмів конверсії CO_2 як у катодний, так і в анодний бік (рис. 4). Лише два максимуми на ЦВА (рис. 4, б, в) можна пояснити більшою часткою заповнення мідної поверхні сріблом, що характерно для комплексних електролітів [16].

Висновки. 1. Каталітична активність катодів у електрохімічній конверсії карбону (IV) оксиду у водному розчині KHCO_3 , насиченому CO_2 , зростає у ряду *мідь металургійна* < *мідне покриття з кислих сульфатних електролітів* < *мідне покриття з пірофосфатних електролітів* < *посріблені мідні покриття*.

2. Відновлення CO_2 відбувається із дифузійною складовою, яка пов'язана із адсорбцією продуктів катодних реакцій.

3. Підвищена каталітична активність катодів із посріблених мідних покриттів зумовлена срібною складовою, яка найбільше проявляється за наявності на поверхні системи Ag/Cu одночасно двох металів. Це пояснюється біфункціональністю таких катодів-каталізаторів.

1. Viva F. A. *Electrochemical Reduction of CO_2 on Metal Electrodes. Fundamentals and Applications Review* // *Advanced Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 1. – P. 1–12. 2. Khezri B., Fisher A. C., Pumera M. *CO_2 reduction: the quest for electrocatalytic materials* // *J. Mater. Chem. A* 5. – 2017. – Vol. 5. – P. 17 p. 3. Tuning the Catalytic Activity and Selectivity of Cu for CO_2 Electroreduction in the Presence of Halides / A. S. Varela, W. Ju, T. Reier, P. Strasser // *ACS Catal.* – 2016. – Vol. 6. – P. 2136–2144. 4. Effect of nanostructured support on copper electrocatalytic activity toward CO_2 electroreduction to hydrocarbon fuels / O. Baturina, Q. Lu, F. Xu, etc. // *Catal. Today*. – 2017. – Vol. 288. – P. 2–10. 5. Theoretical Insight into the Trends that Guide the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid / J. S. Yoo, R. Christensen, T. Vegge // *ChemSusChem*. – 2016. – Vol. 9. – P. 358–363. 6. An overview of CO_2 electroreduction into hydrocarbons and liquid fuels on nanostructured copper catalysts / A. Abbas, M. Ullah, Q. Ali, etc. // *Green Chem. Lett. Rev.* – 2016. – Vol. 9. – P. 166–178. 7. An electrochemical study of carbon dioxide electroreduction on gold-based nanoparticle catalysts / V. Lates, A. Falch, A. Jordaan, etc. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 128. – P. 75–84. 8. Gold catalyst reactivity for CO_2 electro-reduction: From nano particle to layer / E. B. Nursanto, H. S. Jeon, C. K., M. S. Jee, etc. // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 260. – P. 107–111. 9. Overlayer Au-on-W Near-Surface Alloy for the Selective Electrochemical Reduction of CO_2 to Methanol: Empirical (DEMS) Corroboration of a Computational (DFT) Prediction / A. Javier, J. Baricuatro, Y.-G. Kim, M. P. Soriaga // *Electrocat.* – 2015. – Vol. 6. – P. 493–497. 10. Electrochemical Activation of CO_2 through Atomic Ordering Transformations of AuCu Nanoparticles / D. Kim, C. Xie, N. Becknell, etc. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – P. 8329–8336. 11. Site-Selective Growth of AgPd Nanodendrite-Modified Au Nanoprisms: High Electrocatalytic Performance for CO_2 Reduction / C. Shan, E. T. Martin, D. G. Peters, J. M. Zaleski // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – P. 6030–6043. 12. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO_2 to Ethanol by Ordered Pd–Cu Nanoparticles / S. Bai, Q. Shao, P. Wang, etc. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – P. 6827–6830. 13. The Tunable and Highly Selective Reduction Products on Ag@Cu Bimetallic Catalysts Toward CO_2 Electrochemical Reduction Reaction / Z. Chang, S. Huo, W. Zhang, etc. // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – Vol. 121. – P. 11368–11379. 14. Electrochemical CO_2 reduction to CO on dendritic Ag-Cu electrocatalysts prepared by electrodeposition / J. Choi, M. J. Kim, S. H. Ahn, etc. // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 229. – P. 37–44. 15. Кунтий О. І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2008. – 208 с. 16. Кунтий О. І. Гальванотехніка. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2004. – 236 с.