



Электрокаталитическое восстановление углекислого газа с помощью пектата натрия с марганцем в водном растворе KHCO_3

Е.А. Соловьев^{1,2*}, П.Я. Эндерс^{1,2}, С.Т. Минзанова^{1,2}, К.В. Холин^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, 420029, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. аркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия

*E-mail: evgeniy.solovev.anatolevich@mail.ru

Аннотация. Актуальность темы исследования обусловлена мировой тенденцией к развитию экологически чистой энергии, в частности, утилизации углекислого газа. В последнее время электрокаталитическое восстановление углекислого газа рассматривается как перспективный путь для уменьшения углеродсодержащих выбросов и производства экологически чистого топлива. Вследствие ограниченной энергоэффективности, неуправляемой селективности, низкой стабильности и неопределенных механизмов электрокаталитического восстановления CO_2 , все еще существует множество сложных проблем, требующих решения. В связи с этим, современные исследования в области электровосстановления CO_2 являются актуальными. Для электровосстановления углекислого газа необходимо разрабатывать стабильные и дешевые катализаторы. В данной статье представлен обзор на пектат натрия с марганцем в качестве катализатора в реакции восстановления углекислого газа. Экспериментально доказано, что пектат натрия с марганцем проявляет каталитические свойства в отношении восстановления углекислого газа, со снижением перенапряжения реакции на 400 мВ. Также была проверена стабильность данного комплекса в течение нескольких часов, ток в течение 8 часов растет, то есть пектат натрия с марганцем может сохранять свою каталитическую активность в реакции восстановления углекислого газа долгое время. В будущем данный комплекс способен заменить другие более дорогостоящие катализаторы.

Ключевые слова: электровосстановление, энергетика, электролиз, утилизация, конверсия углекислого газа.

Electrocatalytic reduction of carbon dioxide using sodium pectate with manganese in an aqueous solution of KHCO_3

E.A. Solov'ev^{1,2*}, P.Y. Enders^{1,2}, S.T. Minzanova^{1,2}, K.V. Kholin^{1,2}

¹Institute of Organic and Physical Chemistry. A. E. Arbuzova, st. Academician Arbuzov, 8, Kazan, 420029, Russia

²Kazan National Research Technological University, st. K.Marksa, 68, Kazan, 420015, Russia

*E-mail: evgeniy.solovev.anatolevich@mail.ru

Abstract. Relevance of the research topic is due to the global trend towards the development of clean energy, in particular, the utilization of carbon dioxide. Recently, electrocatalytic reduction of carbon dioxide has been considered as a promising way to utilize carbon resources and produce sustainable fuels. Due to the limited energy efficiency, uncontrolled selectivity, low stability, and uncertain mechanisms of electrocatalytic CO_2 reduction, there are still many complex problems to be solved. In this regard, current research in the field of electroreduction of CO_2 is relevant. Sustainable and cheap catalysts need to be developed for the electroreduction of carbon dioxide. This paper presents a review on sodium pectate with manganese as a catalyst in the carbon dioxide reduction reaction. It was experimentally proven that sodium pectate with manganese exhibits catalytic properties in carbon dioxide reduction as the overvoltage was reduced by 400 mV. The stability of this complex was also tested for some time, the current for 8 hours increases, which means that sodium pectate with manganese can maintain its catalytic activity in the carbon dioxide reduction reaction for a long time. In the future, this complex can replace other more expensive catalysts.

Keywords: electroreduction, power generation, electrolysis, recycling, carbon dioxide recycling

1. Введение

Острый энергетический кризис и серьезная проблема глобального потепления представляют собой два основных вызова, стоящих перед миром. За последние десятилетия были предприняты огромные усилия для решения этих проблем. Большая часть энергии, потребляемой человеческим обществом, была получена из невозобновляемых ископаемого топлива. Двуокись углерода является опасным парниковым газом, который выделяется в результате чрезмерного использования ископаемого топлива.

Проблема выбросов CO_2 привлекает внимание уже более 30 лет. Количество углекислого газа, производимого на Земле, должно быть равно количеству потребляемого, чтобы концентрация CO_2 в атмосфере оставалась неизменной для обеспечения экологической стабильности и благоприятного перехода к устойчивому состоянию.

Снижение выбросов CO_2 и дальнейшая регенерация CO_2 в углеродсодержащее топливо и химикаты путем имитации процесса фотосинтеза зеленых растений будет отличным методом для снижения наших требований к высокозагрязняющей ископаемой энергии и обеспечит незаменимые ресурсы для промышленного применения [1].

Преобразование отработанного газа CO_2 в углеводороды считается более целесообразным подходом благодаря его высокоэффективной утилизации и повторного использования источников углерода. Традиционные каталитические процессы поглощения, активации и преобразования CO_2 все еще страдают от некоторых недостатков, таких как высокие энергетические затраты для переноса молекул CO_2 на активные участки, низкая степень конверсии для получения углеродсодержащих химикатов и т.д.

В прошлом были разработаны различные методы для преобразования CO_2 в другие химические вещества, такие как: биологическое преобразование с помощью микроводорослей в открытом фотобиореакторе или биокатализа [2]; химическое преобразование посредством органических реакций или карбонатизации [3]; фотокаталитическое или электрокаталитическое восстановление [4]; и другие методы, такие как гидрогенизация, сухой риформинг и т.д.

Следует отметить, что реализация восстановления CO_2 электрохимическим катализом имеет уникальные достоинства [5], а именно: система электровосстановления CO_2 может быть использована для практического применения; электрокаталитический процесс в мягких условиях является умеренным и контролируемым; продукты электрохимического восстановления можно регулировать с помощью параметров реакции, таких как окислительно-восстановительный потенциал, благодаря оптимизации электрокатализаторов, побочные продукты восстановления CO_2 могут быть сведены к минимуму до низкого содержания.

Молекулы CO_2 очень инертны и стабильны, потому что атомы углерода в CO_2 находятся в высшей степени окисления. Все это приводит к необходимости разработать эффективные электрокатализаторы для активирования процесса восстановления CO_2 [6].

2. Постановка задачи (Цель исследования)

Целью работы являлось исследование каталитических свойств пектата натрия с марганцем в реакции восстановления углекислого газа в водном растворе KHCO_3 .

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Провести аналитический обзор каталитических систем для электровосстановления углекислого газа.
- 2) Получить кривые циклические вольтамперограммы в присутствии и отсутствии пектата натрия с марганцем в растворе.
- 3) Проверить на стабильность катализатора в течении нескольких часов.

3. Методы и материалы исследования

Исследование каталитических свойств пектата натрия с марганцем в водном растворе KHCO_3 (концентрация 10^{-1} М) было проведено с помощью электрохимической ячейки BASI C3 (рисунок,1) и трех электродов: рабочего, вспомогательного и электрода сравнения (рисунок,2).



Рисунок 1. Электрохимический стенд BASI C3.



Рисунок 2. Электроды: рабочий (слева), сравнения (в середине), вспомогательный (справа).

Стеклоуглеродный электрод использовался в качестве рабочего, так как данный материал имеет широкое потенциальное окно, которое было необходимо для данных исследований. В качестве вспомогательного электрода была выбрана платиновая проволока. Данный электрод обеспечивает замкнутость цепи, по которой течет ток. Хлорсеребряные электроды сравнения обеспечивают фиксированный опорный потенциал, относительно которого измеряет потенциал рабочего электрода.

Также в процессе работы был использован потенциостат Epsilon EClipse. В процессе исследования в программе Epsilon EClipse было выбрано 2 электрохимических метода: метод циклической вольтамперограммы (CV) и электролиз с контролируемым потенциалом (CPE). Метод циклической вольтамперограммы был выбран для изучения каталитических свойств пектата натрия с марганцем в реакции восстановления углекислого газа, а электролиз с контролируемым потенциалом – для проверки стабильности пектата натрия с марганцем в течение некоторого времени.

4. Полученные результаты

В электрохимическую ячейку был залит водный раствор KHCO_3 , который насыщался углекислым газом. После насыщения системы углекислым газом была получена циклическая вольтамперограмма в отсутствие пектата натрия с марганцем в системе. Далее раствор в электрохимической ячейке был заменен на водный раствор KHCO_3 и пектата натрия с марганцем, рабочий электрод был очищен. После этого была получена циклическая вольтамперограмма в присутствии комплекса пектата натрия с марганцем в системе. График сравнения двух вольтамперограмм представлен на рисунок 3.

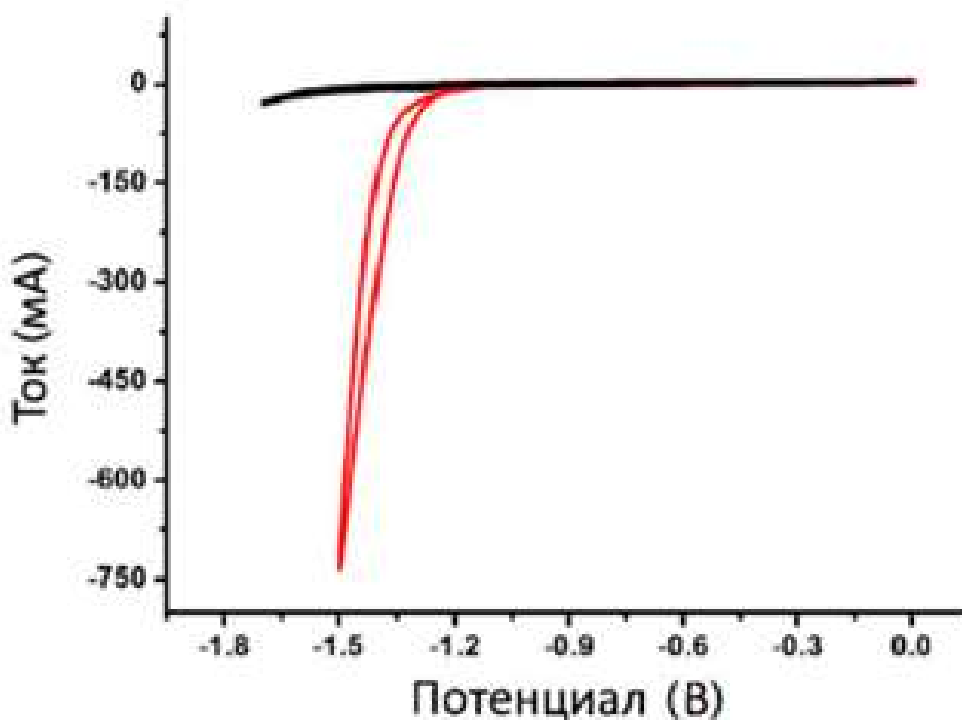


Рисунок 3. Циклическая вольтамперограмма, записанная на стеклоуглеродном электроде в присутствии комплекса ПГ-NaMn в водном растворе, насыщенном углекислым газом (красная кривая). Черная линия – циклическая вольтамперограмма при отсутствии комплекса в растворе.

Из данной циклической вольтамперограммы видно, что ток в присутствии комплекса начинает расти при потенциалах менее -1,2 В, в отсутствие комплекса – при потенциалах менее -1,6 В. Ток в присутствии пектата натрия с марганцем в системе при потенциале -1,5 В составляет -750 мА, в то время как без комплекса при данном потенциале ток составляет всего лишь -10 мА. Отсюда следует, что комплекс пектата

натрия с марганцем проявляет каталитическую активность в реакции восстановления углекислого газа, так как модуль тока в 75 раз выше тока в отсутствие данного комплекса в системе.

Для того, чтобы проверить стабильность катализатора был использован электролиз с контролируемым потенциалом. Также добавили водной раствор KHCO_3 и пектата натрия с марганцем в электрохимическую ячейку, подали углекислый газ, задали в программе потенциал $-1,5$ В, запустили эксперимент на 8 часов. Получили график зависимости тока от времени (рисунок 4).

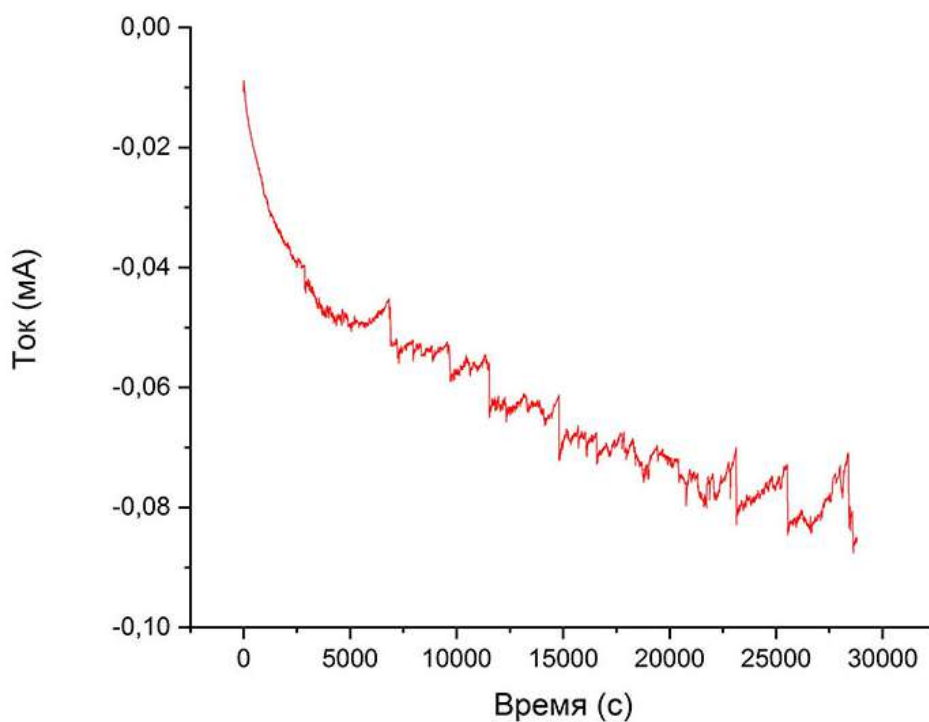


Рисунок 4. График зависимости тока от времени при потенциале $-1,5$ В в течение 8 часов.

По графику изображенному выше можно заметить, что перенос электронов с рабочего электрода увеличивается с течением времени, так как модуль тока возрастает. Пектат натрия с марганцем в водном растворе KHCO_3 начинает активно проявлять каталитические свойства в реакции восстановления углекислого газа с течением времени.

5. Выводы

При проведении данной работы экспериментально было доказано, что пектат натрия с марганцем проявляет каталитическую активность в реакции восстановления углекислого газа, снижая перенапряжение на 400 мВ. Пектат натрия с марганцем как катализатор в реакции восстановления углекислого газа стабилен в течение нескольких часов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы

1. Centi, G. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries / G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Perathoner // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – Vol. 6. – P. 1711.
2. Chen, C.Y. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review / C. Y. Chen [et al.] // *Bioresour. Technol.* – 2011. – Vol. 102. – P. 71.
3. Fiorani, G. Sustainable conversion of carbon dioxide: the advent of organocatalysis / G. Fiorani, W.S. Guo, A.W. Kleij // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17. – P. 1375.
4. Tu, W.G. Photocatalytic Reduction of CO₂ over Ag/TiO₂ Nanocomposites Prepared with a Simple and Rapid Silver Mirror Method / W.G. Tu, Y. Zhou, Z.G. Zou // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 4607.
5. Jones, J.P. Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends / J.P. Jones, G.S. Prakash, G.A. Olah // *Israel Journal of Chemistry.* – 2014. – Vol. 54. – P. 1451.
6. Innocent, B. Electro-reduction of carbon dioxide to format on lead electrode in aqueous medium / B. Innocent [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 2010. – Vol. 94. – P. 219.