

مطالعه سینتیکی احیای فتوکاتالیستی CO_2 با H_2O با استفاده از کاتالیست TiO_2

مهران آقائی*

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده شیمی

بهروز خضری، کریم زارع و حسین آقائی

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده: کاتالیست تیتانیم اکسید به دلیل داشتن سطوح انرژی مناسب و پایداری و طول عمر کافی در برابر تابش فوتون به طور گسترده برای احیای CO_2 به CH_4 و CH_3OH به کار می رود. با نشان دادن ذرات فلزات مناسب بر روی سطح این کاتالیست می توان گزینش پذیری آن را برای دستیابی به فراورده های مختلف به طور دلخواه کنترل نمود. با افزایش خصلت d در فلز نشانده شده، واکنش احیا به سمت تشکیل CH_4 گرایش پیدا می کند. عکس آن به تولید متانول می انجامد. از بررسی سینتیک احیای فتوکاتالیستی CO_2 به متانول، این نتیجه به دست آمد که فلزات نشانده شده با تراز انرژی فرمی بالاتر باعث افزایش بیشتر در سرعت واکنش تشکیل متانول می شوند. همچنین، معلوم شد که انرژی فعال سازی کلی به آنتالپی جذب CO_2 ، آنتالپی تشکیل HCO_2 و انرژی فعال سازی هیدروژن دار شدن HCO_2 بستگی دارد.

واژه های کلیدی: فتوکاتالیست، هیدروژناسیون، انرژی فعال سازی، ثابت سرعت واکنش.

KEY WORDS: Reduction of CO_2 , BOC-MP, Photocatalyst, Fermi-level, TiO_2 .

مقدمه

امروزه انتشار حجم زیاد کربن دی اکسید از منابع مختلف به درون جو به عنوان یکی از جدی ترین و خطرناک ترین مشکلات زیست محیطی بر روی کره زمین به ویژه اثر گلخانه ای آن، با پیامدهای ویران کننده ای همراه است. به همین دلیل استفاده از کربن دی اکسید برای تولید فراورده های صنعتی مفید به عنوان یکی از موضوع های پژوهشی خیلی مهم در عرصه شیمی کاربردی و شیمی نظری است [۱، ۲].

در این میان، دو سامانه واکنش زیر ممکن است مفید باشد:

(۱) کاهش فتوکاتالیستی CO_2 با H_2O با استفاده از فتوکاتالیست های فعال، نظیر ذرات کوچک نیمه رسانای TiO_2 .
(۲) کاهش فتوالکتروشیمیایی CO_2 در محیط های آبی با استفاده از الکترود های نیمه رسانا.
در بخشی از این کار به بررسی نظری ویژگی های دینامیکی حالت های برانگیخته مراکز فعال در سطح کاتالیست و تشخیص مستقیم گونه های واسطه ای پرداخته شده است تا از این راه اطلاعات لازم از مکانیسم واکنش فتوکاتالیستی در سطح مولکولی به دست آید.

+E-mail: m_ghaie@iau-tmb.ac.ir , marmin20042000@yahoo.com

*عهد دار مکاتبات

*نشانی فعلی: مهاباد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مهاباد، گروه شیمی

فتوکاتالیست Cu/TiO_2 منجر به کاهش نسبی میزان تولید CH_4 می‌شود، اما تولید CH_3OH را بالا می‌برد.

بررسی‌های طیفی (X-ray photoelectron spectroscopy) آشکار ساخته‌اند که Cu در کاتالیست Cu/TiO_2 به صورت Cu^+ است و دارای اثر کاتالیستی قابل توجهی در تولید متانول از سیستم " $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ " می‌باشد [۱۶، ۱۵]. علاوه بر آن، از این بررسی‌ها معلوم شده است که برخی گروه‌های کربوکسیلاتی به عنوان واسطه در جریان احیای فتوکاتالیستی CO_2 با H_2O تشکیل می‌شوند.

در شکل ۲ طیف زیر مربوط به سطح تک کریستال TiO_2 تمیز و در تماس با مخلوط $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ قبل و بعد از تابش UV مشاهده می‌شود [۱۸، ۱۷].

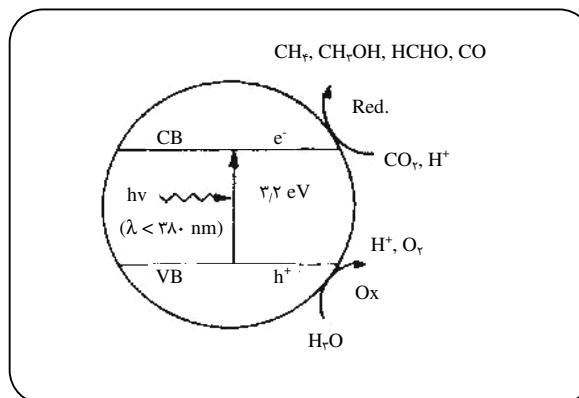
High- Resonance Electron- Energy Lose- Spectroscopy (HREEL) دو پیکی که بعد از تابش نمودار شده‌اند، یکی در ناحیه 2920 cm^{-1} و دیگری در ناحیه 3630 cm^{-1} می‌توانند به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند C-H در گونه‌های CH_x و ارتعاش کششی پیوند O-H در گروه‌های هیدروکسیلی نسبت داده شوند [۲۰، ۱۹]. در ضمن، پیک‌های ظاهر شده در ناحیه 680 cm^{-1} ممکن است به فوتون‌های وابسته به شبکه TiO_2 مرتبط باشند (قسمت b شکل ۲). قسمت a از شکل ۲ معرف طیف یاد شده قبل از تابش است و پیک دیده شده در آن می‌تواند به ارتعاش کششی O-H مربوط باشد.

نتیجه‌ها و بحث

مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل متانول از $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ در حضور فتوکاتالیست TiO_2 که مقداری Cu یا Cr روی آن نشاندۀ شده باشد ممکن است به صورت شکل ۳ باشد. از سوی دیگر مکانیسم تشکیل متان از $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ در صورت استفاده از Pt ، Rh ، Ru و TiO_2 به صورت شکل ۴ پیشنهاد می‌شود.

برای ارزیابی مکانیسم پیشنهادی، در گام نخست بایستی معلوم شود که امکان به دام افتادن الکترون یا حفره توسط ذرات تشکیل شده در سطح، کدام بیشتر است. برای مثال، شاهدی زیادی وجود دارد که جذب CO_2 روی سطح همراه با به دام اندازی الکترون است (شکل ۵).

اکنون می‌توان سینتیک و مکانیسم (شکل ۵) را به راحتی بررسی و ارتباط میان سرعت و ویژگی‌های الکترونی فتوکاتالیست را کشف نمود. ثابت‌های سرعت واکنش‌های رفت و برگشت

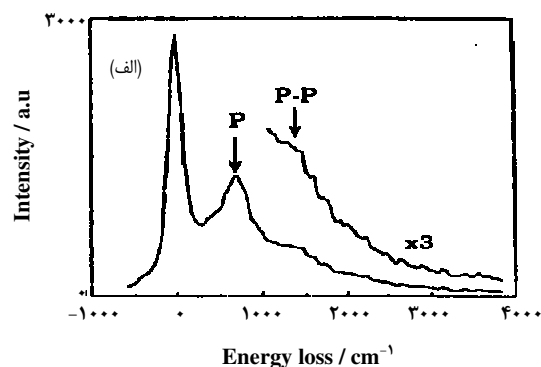
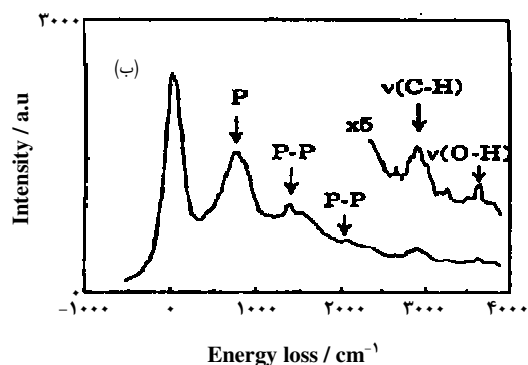


شکل ۱- چگونگی کاهش فتوکاتالیستی CO_2 با H_2O بر روی کاتالیست TiO_2 . معرف لایه ظرفیت و CB بیانگر باند رسانایی است.

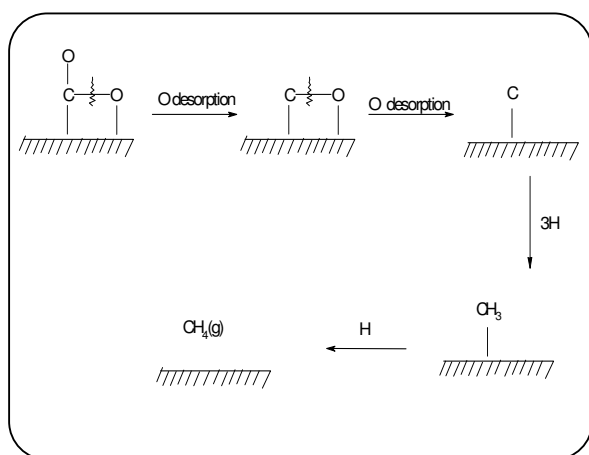
چگونگی کاهش فتو کاتالیستی CO_2 با H_2O برای تولید CH_4 و CH_3OH به طور مؤثر به فتوکاتالیست مورد استفاده بستگی دارد. برای مثال، پژوهش‌های بسیار زیادی بر روی کاتالیست نیمه رسانای TiO_2 به دلیل فعال و پایدار بودن صورت گرفته است [۷-۳]. در شکل ۱ برخی اطلاعات اولیه در ارتباط با کاهش کربن دی اکسید با آب بر روی فتوکاتالیست نیمه رسانای TiO_2 ذکر شده است. با وجود این، پتانسیل کاهش الکتروشیمیایی CO_2 در آن، در مقایسه با سطح انرژی الکترون در فتوکاتالیست TiO_2 بسیار بالا است. وقتی اندازه ذرات نیمه رسانای TiO_2 کاهش پیدا کند فاصله بین باند رسانایی و لایه ظرفیت افزایش می‌یابد [۸] و به عنوان عاملی برای کاهش CO_2 به حساب خواهد آمد. وقتی ذرات فتوکاتالیست TiO_2 خیلی ریز و با ابعاد کمتر از $100 \text{ \AA}$ باشند، اثرات کوانتومی اندازه و یا اثرات تصحیح سطح در ساختار هندسی دارای نقش مهمی در واکنش‌پذیری فتوکاتالیست خواهد شد [۹، ۸].

تابش فوتون‌های در گستره UV به مخلوط گازی " $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ " در دمای 275 K ، در حضور کاتالیست TiO_2 به صورت پودر، منجر به تولید متان در فاز گاز می‌شود که با تولید مقدار کمی اتیلن نیز همراه است. میزان این فراورده‌ها با زمان تابش افزایش می‌یابد، در حالی که هیچ فراورده‌ای در نبود تابش نور شناسایی نشده است. از بررسی‌های به عمل آمده معلوم شده است که کاهش فتوکاتالیستی CO_2 با H_2O در سیستم فازی "جامد - گاز" رخ می‌دهد [۱۴ - ۱۰].

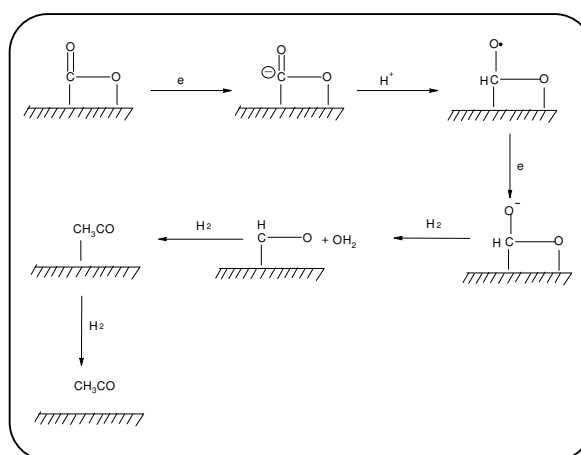
تأثیر نشان دادن Cu بر روی کاتالیست TiO_2 در واکنش احیای CO_2 با H_2O مورد مطالعه و پژوهش فراوان قرار گرفته است [۱۵]. اگرچه نشان دادن Cu بر روی ذرات کوچک TiO_2 و تشکیل



شکل ۲- طیف HREES مربوط به TiO_2 در تماس $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ، (الف) قبل و (ب) بعد از تابش UV.



شکل ۴ - مکانیسم تشکیل متان از $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ بر روی کاتالیست TiO_2 / Pt یا TiO_2 / Rh یا TiO_2 / Ru .



شکل ۳- مکانیسم تشکیل متانول از $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ به کمک کاتالیست TiO_2 / Cr یا TiO_2 / Cu .

انرژی فعال‌سازی ظاهری واکنش، E_{app} ، از تساوی $\Delta H_1 = E_{app} = E_{a(\Delta)} + \Delta H_2 + \Delta H_3$ به دست می‌آید که در آن: آنتالپی جذب CO_2 و ΔH_2 آنتالپی تشکیل HCO_2 را می‌رساند. در شکل ۶ مقایسه‌ای از برخی نمادهای به کار رفته دیده می‌شود.

از سوی دیگر در سنتز متان، امکان به دام افتادن الکترون یا حفره مطابق شکل ۷ می‌باشد. بر این اساس، سرعت تشکیل متان با تکیه به تقریب حالت پایا عبارت است از:

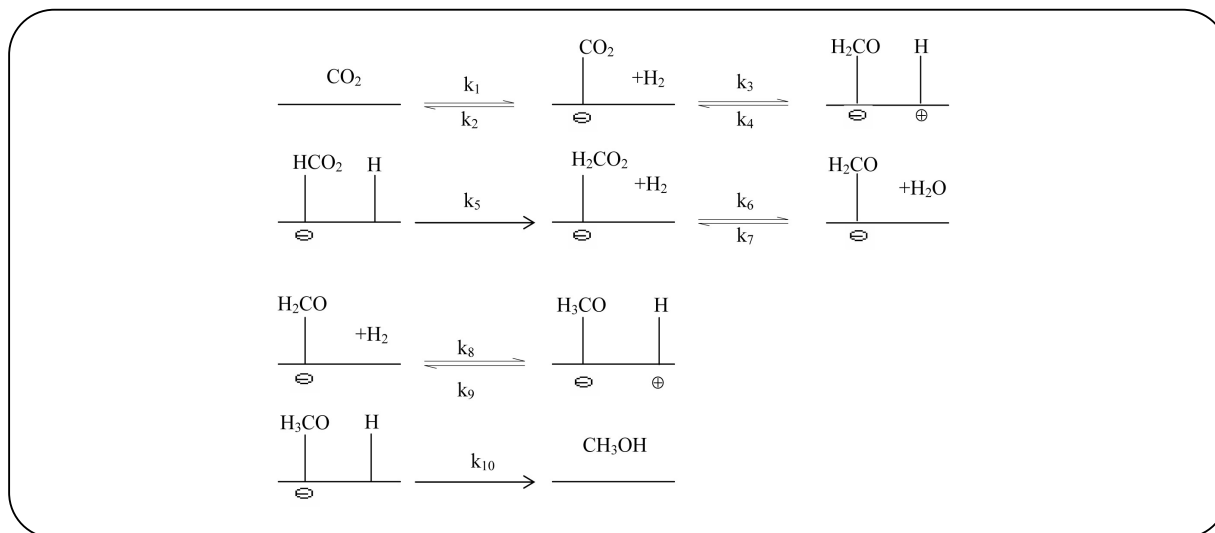
$$\text{rate} = k_a \frac{k_v}{k_a} \frac{k_i}{k_r} \frac{k_r}{k_f} \exp\left(-\frac{\omega_s^+}{kT}\right) \exp\left(+\frac{\varepsilon_s^+}{kT}\right) P_{H_2} P_{CO_2} \quad (3)$$

در مکانیسم داده شده را به ترتیب k_1 ، k_2 ، k_3 ، و k_4 در نظر می‌گیریم. بر این اساس، پاسخ زیر برای عبارت سرعت تشکیل متانول با تکیه به تقریب حالت پایا به دست خواهد آمد:

$$\exp\left(-\frac{\omega_s^+}{kT}\right) \exp\left(+\frac{\varepsilon_s^+}{kT}\right) P_{H_2} P_{CO_2} \quad (1)$$

در حالی که ω_s^+ و ε_s^+ به ترتیب فاصله دهنده الکترون از لایه رسانایی و فاصله تراز فرمی از لایه رسانایی را می‌رساند. بدین‌سان سرعت واکنش با افزایش انرژی تراز فرمی افزایش می‌یابد. از سویی ثابت سرعت کلی، k ، می‌شود.

$$k = k_a \times \frac{k_r}{k_f} \times \frac{k_i}{k_v} \quad (2)$$



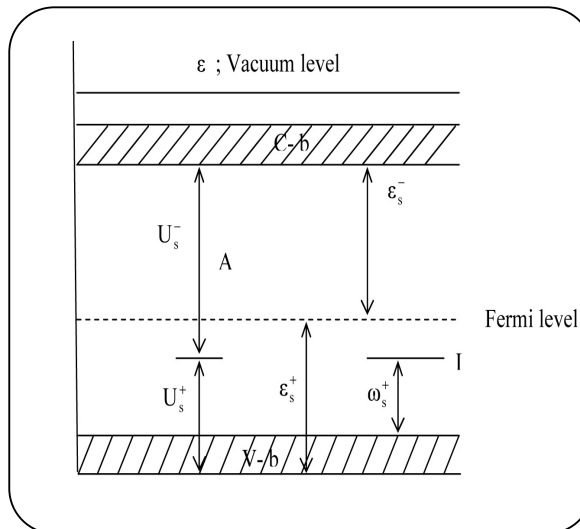
شکل ۵ - مکانیسم پیشنهادی تشکیل متانول از $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ همراه با به دام افتادن الکترون یا حفره توسط ذرات جذب شده روی سطح.

نتیجه گیری

از کاتالیست تیتانیم اکسید به دلیل دارا بودن سطوح انرژی مناسب و مقاومت در برابر خوردگی حاصل از تابش فوتون برای احیای CO_2 به CH_4 و یا CH_3OH استفاده می‌شود. در برخی موارد با نشان دادن فلزات Pt, Ru, Rh, Cu, Co, Cr, Ni و W بر روی کاتالیست TiO_2 می‌توان گزینش پذیری آن را به طور دلخواه کنترل نمود. در مدل پیشنهادی، موضوع گزینش پذیری کاتالیست TiO_2 برای تشکیل فراورده‌ی دلخواه به بحث گذاشته شده است.

هر اندازه خلصت d- فلز نشانده شده بر روی کاتالیست TiO_2 بیشتر باشد گزینش پذیری واکنش برای تشکیل CH_4 بیشتر است. برعکس هر اندازه خلصت d- فلز نشانده شده بر روی کاتالیست TiO_2 کمتر باشد گزینش پذیری برای تشکیل متانول افزایش می‌یابد.

نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش انرژی تراز فرمی سرعت واکنش مورد نظر افزایش می‌یابد و انرژی فعال سازی ظاهری واکنش به آنتالپی جذب CO_2 ، آنتالپی تشکیل HCO_2 و انرژی فعال سازی مرحله هیدروژناسیون فرمیت، HCO_2 بستگی دارد. به همین گونه، در کاهش فتوکاتالیتیک CO_2 به متان نیز با بالا رفتن تراز فرمی سرعت واکنش افزایش می‌یابد و انرژی فعال سازی ظاهری واکنش به آنتالپی جذب CO_2 ، انرژی فعال سازی فرایند هیدروژناسیون گونه CH_3 ، آنتالپی جذب تشکیل گونه CH_3 ، انرژی فعال سازی مربوط به شکستن پیوند C-O و انرژی فعال سازی هیدروژناسیون گونه CH بستگی دارد.



شکل ۶- مقایسه‌ای از برخی نمادهای ضروری. ϵ_s^+ : فاصله تراز فرمی از لایه رسانایی، ϵ_s^- : فاصله تراز فرمی از لایه ظرفیت، U_s^+ : فاصله پذیرنده الکترون از لایه رسانایی، U_s^- : فاصله پذیرنده الکترون از لایه ظرفیت، ω_s^+ : فاصله دهنده الکترون از لایه رسانایی، ω_s^- : فاصله دهنده الکترون از لایه ظرفیت.

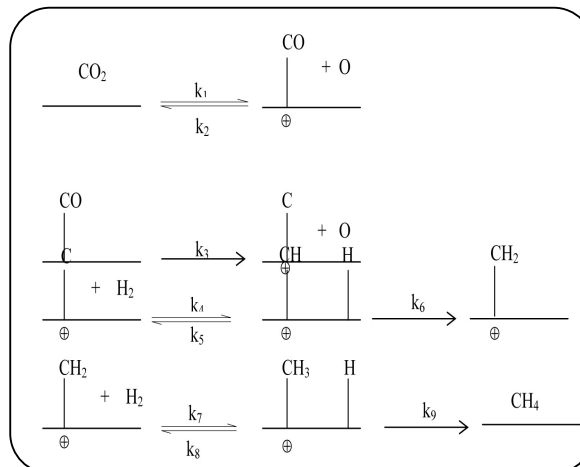
در اینجا نیز با افزایش انرژی تراز فرمی سرعت تولید متان بیشتر می‌شود و ثابت سرعت کلی واکنش، برابر است با

$$k = k_a \frac{k_v k_1 k_r}{k_a k_r k_f} \quad (4)$$

$$E_{app} = E_{a(s)} + \Delta H_v + \Delta H_1 + E_{a(r)} - E_{a(e)}$$

تشکر و قدردانی

از جناب آقای دکتر فریدون گیل استاد دانشگاه صنعتی شریف که با راهنمایی‌های ارزنده خود ما را برای رسیدن به نتیجه‌های این کار کمک نمودند صمیمانه تشکر می‌نماییم.



شکل ۷ - مکانیسم پیشنهادی تشکیل متان همراه با به دام افتادن الکترون یا حفره توسط ذرات جذب شده روی سطح. گونه H_2 از تفکیک H_2O حاصل می‌شود..

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۴/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۲۵

مراجع

- [1] Khezry B., Gobal F., Routes to CO_2 Fixation: A BOC-MP Approach, in: "Iranian Physical Chemistry Seminar In Urmia", p.86 (2003).
- [2] Gratzel M., "Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis", Academic Press, New York, (1983).
- [3] Hemminger J.E., Carr R., Samorlai G.A., The Photoassisted Reaction of Gaseous Water and Carbon Dioxide Adsorbed on the SrTiO_3 (111) Crystal Face to form Methane, *Chem. Phys. Lett.*, **57**, p. 100 (1978).
- [4] Inoue T., Fujishima A., Konishi S., Honda K., Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Power, *Nature*, **277**, p. 637 (1979).
- [5] Aurian-Blajein B., Halmann M., Manassen J., Photoreduction of Carbon Dioxide and Water into Formaldehyde and Methanol on Semiconductor Materials, *Solar Energy*, **25**, p. 165 (1980).
- [6] Halmann M., Ulman M., Bkajeni B.A., Photochemical Solar Collector for the Photoassisted Reduction of Aqueous Carbon Dioxide, *Solar Energy*, **31**, p. 429 (1983).
- [7] Chandrasekaran K., Thomas J.K., Photochemical Reduction of Carbonate to Formaldehyde on TiO_2 Power, *Chem. Phys. Lett.*, **99**, p.7 (1983).
- [8] Anpo M., Shima T., Kodama S., Kubokawa Y., Photocatalytic Hydrogenation of CH_3CCH with H_2O on Small-Particle TiO_2 : Size Quantization Effects and Reaction Intermediates, *J. Phys. Chem.*, **91**, p. 4305 (1987).
- [9] Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results, *Chem. Rev.*, **95**, p. 735 (1995).

- [10] Hirano K., Inoue K., Yasu T., Photocatalysed Reduction of CO₂ in Aqueous TiO₂ Suspension Mixed with Copper powder, *J. Photochem. Photobilo, A: Chem.*, **64**, p. 255 (1992).
- [11] Ishitani O., Inoue K., Suzuki T., Ibusuki T., Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol and Acetic Acid by an Aqueous Suspension of Metal-Deposited TiO₂, *J. Photochem. Photobilo, A: Chem.*, **72**, p. 269 (1993).
- [12] Valchopoulos N., Liska P., Augustynski J., Gratzel M., Very Efficient Visible Light Energy Harvesting and Conversion by Spectral Sensitization of High Surface Area Polycrystalline Titanium Dioxide Films, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, p. 1216 (1988).
- [13] Ulmann M., Tinnemens A.H.A., Mackor A., Aurian-Blajeni B., Halmann M., Photoreduction of Carbon Dioxide to Formic Acid, Formaldehyde, Methanol, Acetaldehyde and Ethanol Using Aquoes Suspensions of Strontium Titanate with Transition Metal Additives, *Int. J. Solar Energy*, **1**, p. 213 (1982).
- [14] Raphael M.W., Malati M.A., The Photocatalysed Reduction of Aqueous Sodium Carbonate to Carbon Using Platinised Titana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1418 (1987).
- [15] Frese K.W., Electrochemical Reduction of CO₂ at Intentionally Oxidized Copper Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, p. 3338 (1991).
- [16] Solymosi F., The Bonding, Structure and Reactions of CO₂ Adsorbed on Clean and Promoted Metal Surfaces, *J. Mol. Catal.*, **65**, p. 337 (1991).
- [17] Yamashita H., Kamada N., He H., Tanaka K., Ehar S., Anpo M., Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ (100) and TiO₂ (110) Single Crystals Under UV-Irradiation, *Chem. Lett.*, p. 855 (1994).
- [18] Anpo M., Aikawa N., Kubokawa Y., Che M., Louis C., Giamello E., Photoformation and Structure of O₂-and Nitrogen Containing Anion Radicals Adsorbed on Highly Dispersed Titanium Oxide Anchored on to Porous Vycor Glass, *J. Phys. Chem.*, **89**, p. 5689 (1985).
- [19] Yamashiata H., Ichihashi Y., Harada M., Stewart G., Fox M.A., Anpo M., Photocatalytic Degradation of 1-Otanol on Anchored Titanium Oxide and on TiO₂ Powder Catalysts, *J. Catal.*, **158**, p. 97 (1996).
- [20] Spanhel L., Hasse M., Weller H., Henglein A., Photochemistry of Colloidal Semiconductors 20. Surface Modification and Stability of Strong Luminescing CdS Particles, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, p. 5649 (1997).