

СОПРЯЖЕННОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2 И H^+ В ПРИСУТСТВИИ ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ 2,2'-БИПИРИДИНА

© 2023 г. Е. В. Окина, Л. А. Климаева*, Д. Б. Чугунов, С. Г. Кострюков,
А. Ш. Козлов, О. В. Тарасова, А. Д. Юдина

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»,
Россия, 430005 Саранск, ул. Большевистская, 68

*e-mail: l_klimaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 31.12.2022 г.

Изучена возможность сопряженного электровосстановления углекислого газа и водорода в присутствии 2,2'-бипиридина и его *N*-замещенных солей в присутствии кислот с разными значениями pK_a . Выявлено влияние силы кислоты на эффективность процесса, в частности определено, что присутствие метилсульфоновой кислоты в системе способствует сопряженному образованию водорода и восстановлению диоксида углерода до муравьиной кислоты. Предложены вероятные механизмы протекающих реакций.

Ключевые слова: электровосстановление, 2,2'-бипиридин, циклическая вольтамперометрия, диоксид углерода, молекулярный водород

DOI: 10.31857/S0514749223110095, **EDN:** NCIWKA

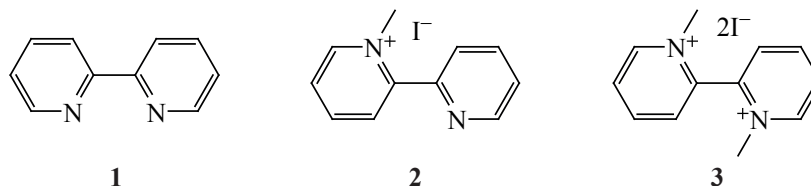
ВВЕДЕНИЕ

Быстрое увеличение концентрации CO_2 в атмосфере Земли привело к многочисленным экологическим проблемам, таким как глобальное потепление, закисление океана, таяние полярных льдов, повышение уровня мирового океана [1, 2]. Исходя из этого понятно, что в настоящее время перед человечеством встает задача замены используемых методов утилизации выбросов углекислого газа на более доступные и экологичные [3]. Ввиду того, что молекула CO_2 чрезвычайно устойчива, ее химическое преобразование – затратный и трудоемкий процесс [4–6]. Для конверсии CO_2 разработан ряд методов, в том числе химическое, фотохимическое, электрохимическое восстановление и биологические превращения [7–10]. Несмотря на значительный достигнутый прогресс, есть еще много проблем в поисках высокоэффективных катализаторов конверсии CO_2 с высокой избирательностью и эффективностью [11–14].

В настоящее время выброс CO_2 в окружающую среду не контролируется промышленными и техногенными процессами. Открытый цикл этих процессов, который способствует выбросам CO_2 в окружающую среду, не только неустойчив, но также противоречит естественному углеродному циклу. Возможность эффективно превращать CO_2 в топливо будет иметь наибольшую пользу и влияние на сокращение выбросов CO_2 [15, 16].

Одним из способов решения задачи быстрой утилизации лишнего CO_2 является его использование в качестве строительного блока для синтеза различных органических соединений. Разработка эффективных электрокаталитических систем является ключевой задачей для электрохимических конверсионных технологий переработки CO_2 . Цель представленного исследования направлена на изучение возможности реализации сопряженного процесса образования водорода и управляемого селективного восстановления углекислого газа до

Схема 1. Структурные формулы 2,2'-бипиридина (1), *N*-метил-2,2'-бипиридиния йодида (2) и *N,N'*-диметил-2,2'-бипиридиния йодида (3)



муравьиной кислоты, либо монооксида углерода. Ранее был рассмотрен ряд производных пиридина как перспективных катализаторов. Объединение в одной молекуле 2 и более каталитических центров на основе пиридина приведет к увеличению эффективности и селективности процесса, следовательно, их использование позволит реализовать электрокаталитическую реакцию на отдельных центрах: на незамещенном центре – восстановление CO_2 , на замещенном – образование молекулярного водорода. В качестве катализаторов рассматривали 2,2'-бипиридин и его замещенные соли – йодиды *N*-метил-2,2'-бипиридиния и *N,N'*-диметил-2,2'-бипиридиния (схема 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В среде аргона все исследуемые соединения проявляют электрохимическую активность в катодной области. При пропускании углекислого газа через раствор соли и последующей регистрации вольтамперограмм не отмечено никаких существенных трансформаций исходных кривых, что говорит об отсутствии структурных изменений или химических превращений (рис. 1, *a–c*).

Затем каталитические свойства исследуемых систем рассматривали в присутствии кислот, различающихся по значению $\text{p}K_a$. Были использованы следующие кислоты: хлорная, $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{HClO}_4 = 2.1$; метилсульфоновая, $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} = 8.7$; трифторуксусная, $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CF}_3\text{COOH} = 10.6$, и уксусная, $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CH}_3\text{COOH} = 22.3$.

Для всех исследуемых солей добавление 5 экв кислоты, за исключением уксусной, приводит к смещению потенциалов исходных волн в анодную область. Пропускание углекислого газа через растворы солей в присутствии хлорной и трифторуксусной кислоты приводит к образованию пика при одном и том же потенциале ($E = -0.8 \text{ В}$), что свидетельствует о протекании процесса восстано-

вления водорода и углекислого газа при одном потенциале, и не приводит к каким-либо структурным изменениям. Из вольтамперограмм видно, что доминирующим является процесс восстановления протонов над процессом восстановления углекислого газа, что подтверждается данными газохроматографического анализа. В исследуемой газовой смеси после проведения электролиза наблюдается присутствие лишь молекулярного водорода, тогда как продукты восстановления CO_2 не регистрируются даже в малых количествах.

Добавление уксусной кислоты во всех случаях, ожидаемо, не меняет картину циклической вольтамперограммы (ЦВА), что однозначно указывает на отсутствие каталитической реакции. Это связано с тем, что уксусная кислота имеет высокое значение $\text{p}K_a$ и не обладает достаточной кислотностью, чтобы протонировать образующийся интермедиат. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что использование более сильных кислот наиболее целесообразно, так как в их присутствии может наблюдаться протонирование радикала по атому азота, что и должно приводить к каталитической реакции.

Наиболее интересными оказались результаты при добавлении метилсульфоновой кислоты, в таком случае наблюдается появление пика при потенциале $E = -0.8 \text{ В}$, однако при увеличении концентрации кислоты в системе наблюдается небольшой сдвиг волны анодную область, а также появление новой волны при потенциале $E = -1.25 \text{ В}$ (рис. 2).

При пропускании углекислого газа через раствор соли в присутствии метилсульфоновой кислоты наблюдается смещение пика в анодную область и увеличение тока, что свидетельствует о восстановлении другого продукта. При увеличении концентрации кислоты происходит линейное увеличение тока пика, а также преобладает про-

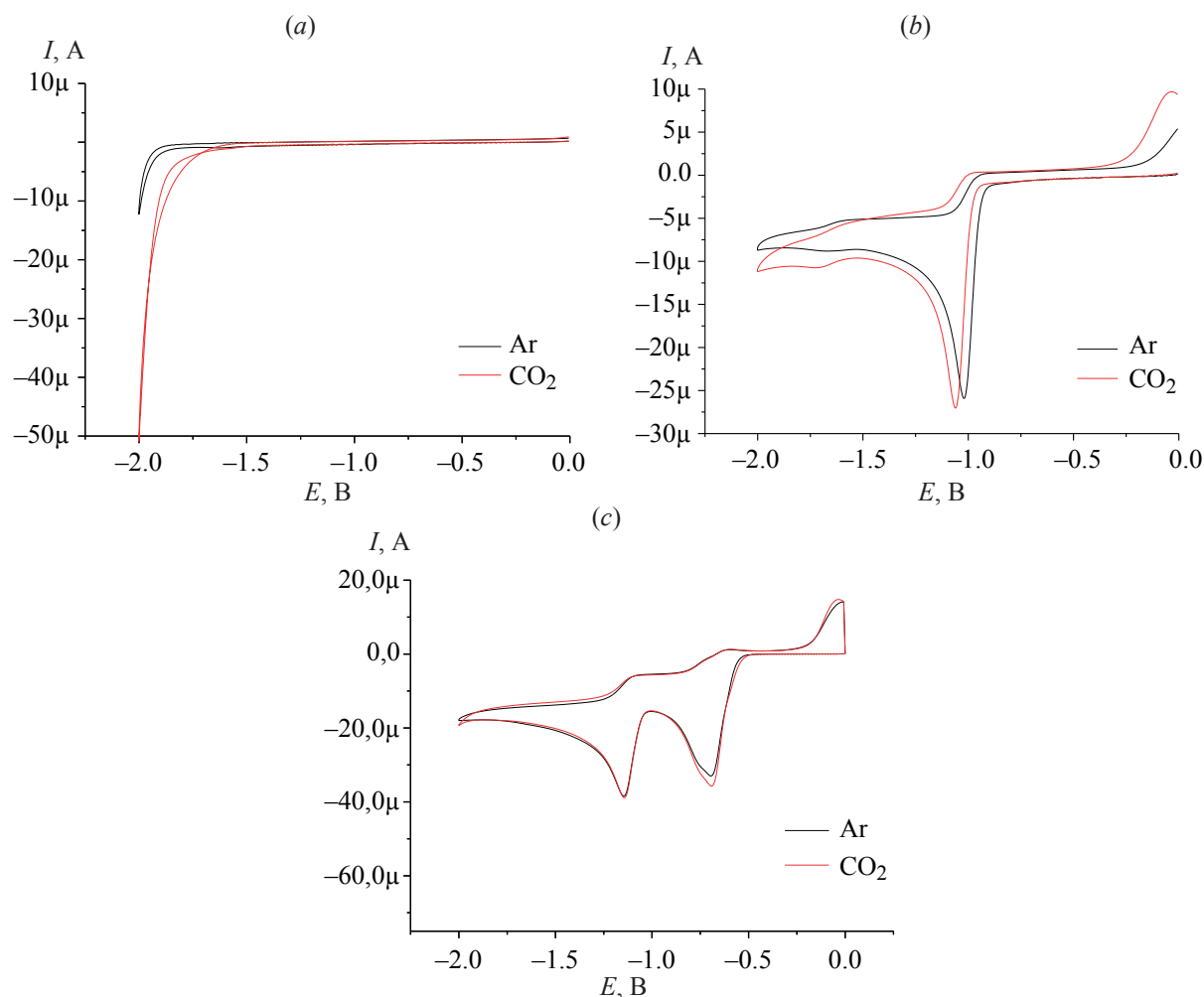


Рис. 1. Вольтамперограммы 1 мМ ацетонитрильных растворов соединений 1 (а), 2 (b), 3 (с) (стеклоуглеродный электрод (СУ), 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$)

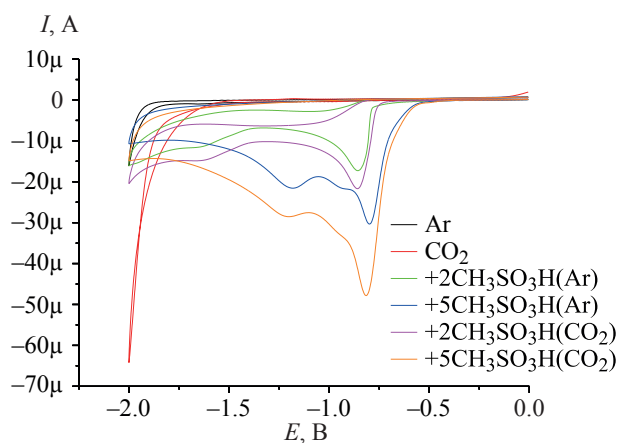
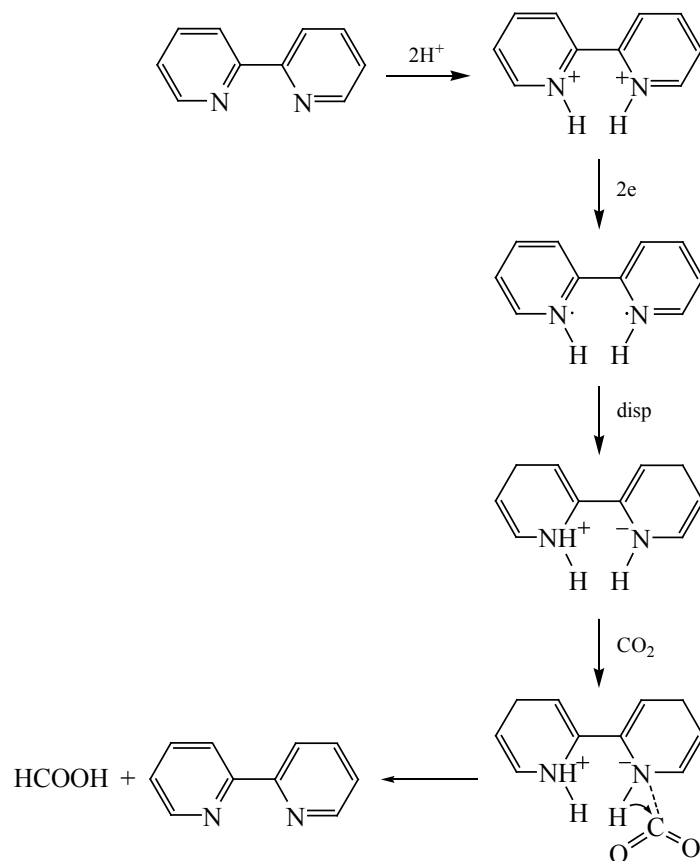


Рис. 2. Вольтамперограмма 2,2'-бипиридина в присутствии метилсульфоновой кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$)

процесс восстановления углекислого газа над процессом восстановления водорода.

По данным газохроматографического анализа в газовой смеси при проведении электролиза при потенциале $E = -0.8$ В наблюдается образование молекулярного водорода, тогда как доля продукта восстановления углекислого газа – муравьиной кислоты – составляет 1–2%. Однако проведение электролиза при потенциале $E = -0.7$ В (потенциал восстановления углекислого газа) приводит к образованию 45% муравьиной кислоты, остальную часть смеси составляет молекулярный водород. Исходя из полученных данных, предложен вероятный механизм сопряженного восстановления углекислого газа и протона в присутствии 2,2'-бипиридина и метилсульфоновой кислоты (схема 2).

Схема 2. Возможный путь сопряженного восстановления CO_2 и H^+ в присутствии 2,2'-бипиридина

Тем не менее наличие заместителей у атома азота оказывает существенное влияние на ход реакции (рис. 3).

Введение одной метильной группы приводит к значительным изменениям – на вольтамперограмме видно, что добавление 2 экв метилсульфоновой кислоты приводит к образованию пика с потенциалом $E = -0.6$ В, причем при пропускании углекислого газа наблюдаются наиболее выраженные пики, нежели чем при пропускании через раствор соли аргона, а увеличение концентрации кислоты в системе до 5 экв приводит к сглаживанию пика с потенциалом $E = -0.6$ В, образованного при пропускании через раствор аргона. Это может говорить о том, что процесс восстановления углекислого газа доминирует над процессом восстановления водорода (схема 3).

На вольтамперограмме N,N' -дизамещенной соли видно, что присутствие метилсульфоновой кислоты и пропускание углекислого газа способствует росту тока исходных пиков, но не оказы-

вает влияния на смещение потенциалов пиков (рис. 4).

Результаты эксперимента позволяют говорить о том, что процесс сопряженного восстановления углекислого газа и водорода не наблюдается.

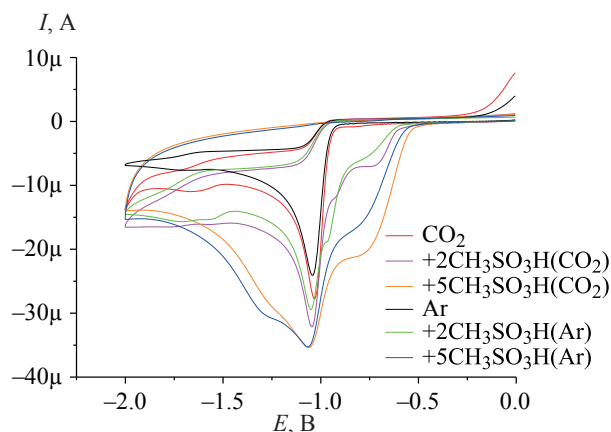
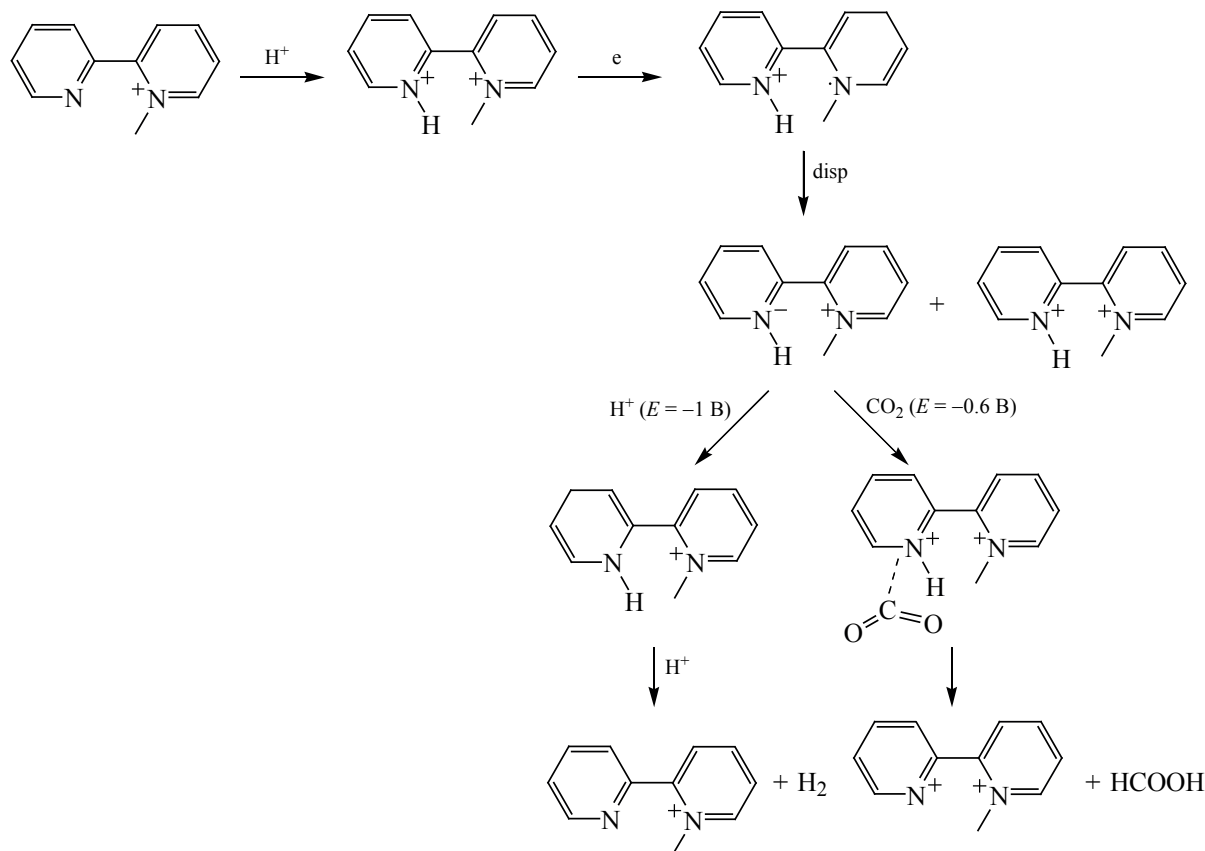
**Рис. 3.** Вольтамперограмма N -метил-2,2'-бипиридиния йодида в присутствии метилсульфоновой кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$)

Схема 3. Возможный путь сопряженного восстановления CO_2 и H^+ в присутствии N -метил-2,2'-бипиридиния йодида



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические измерения проводили с помощью цифрового потенциостата-гальваностата CorrTest CS300 (Китай), подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали в растворе ацетонитрила [0.1 М раствор

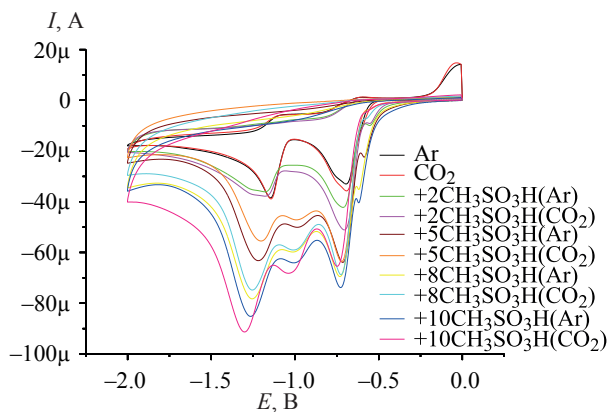


Рис. 4. Вольтамперограмма N,N' -диметил-2,2'-бипиридиния йодида в присутствии метилсульфоновой кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$)

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{BF}_4$ использовали как фоновый электролит] при 25°C в специальной трехэлектродной ячейке (10 мл). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод ($S = 0.0314 \text{ cm}^2$); вспомогательный электрод – платиновый электрод; электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный электрод [$E_0 = 0.33 \text{ V}$ (ACN) vs Fc/Fc^+]. Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродную ячейку также промывали дистиллированной водой и ацетоном. Все растворы были предварительно деаэрированы аргоном. Вольтамперные кривые регистрировали при пропускании через полученную смесь углекислого газа.

Качественный и количественный анализ газовой смеси проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М. Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 30 м с внутренним диаметром 250 мкм при 120°C для детектора и при 80°C для печи. В качестве газа-носителя использовали аргон со скоростью потока 40 мл/мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрокаталитические характеристики 2,2'-бипиридина и его замещенных солей в реакции сопряженного электровосстановления углекислого газа и водорода в присутствии кислот различной силы. Выявлено, что значения pK_a кислот оказывают значительное влияние на механизм протекающего процесса, а также установлено, что наиболее эффективной каталитической системой в реакции селективного восстановления CO₂ на одном каталитическом центре молекулы и H₂ на другом является система «*N*-метил-2,2'-бипиридиний йодид–метилсульфоновая кислота».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jenkinson D.S., Adams D.E., Wild A. *Nature*. **1991**, 351, 304–306. doi 10.1038/351304a0
2. Weimer T., Schaber K., Specht M., Bansi A. *Energy Convers. Manag.* **1996**, 370020, 1351–1356. doi 10.1016/0196-8904(95)00345-2
3. Liu J.-L., Wang X., Li X.-S., Likojar B., Zhu A.-M. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2020**, 53, 253001. doi 10.1088/1361-6463/ab7c04
4. Jessop P.G., Joó F., Tai C.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425–2442. doi 10.1016/j.ccr.2004.05.019
5. Glockler G. *Phys. Chem.* **1958**, 62, 1049–1054. doi 10.1021/j150567a006
6. Tanaka K. *BCSJ.* **1998**, 71, 17–29. doi 10.1246/bcsj.71.17
7. Ren S., Joulié D., Salvatore D., Torbensen K., Wang M., Robert M., Berlinguette C.P. *Science*. **2019**, 365, 367–369. doi 10.1126/science.aax4608
8. Jin S., Hao Z., Zhang K., Yan Z., Chen J. *Angew. Chem.* **2021**, 133, 20795–20816. doi 10.1002/ange.202101818
9. Zhu D.D., Liu J.L., Qiao S.Z. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 3423–3452. doi 10.1002/adma.201504766
10. Alberico E., Nielsen M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6714–6725. doi 10.1039/C4CC09471A
11. Dong K., Razzaq R., Hu Y., Ding K. *Top Curr. Chem.* **2017**, 375, 23. doi 10.1007/s41061-017-0107-x
12. Qiao J., Liu Y., Hong F., Zhang J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 631–675. doi 10.1039/C3CS60323G
13. Zheng Y., Vasileff A., Zhou X., Jiao Y., Jaroniec M., Qiao S.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 7646–7659. doi 10.1021/jacs.9b02124
14. Boutin E., Robert M. *Trends Chem.* **2021**, 3, 359–372. doi 10.1016/j.trechm.2021.02.003
15. Lim R. J., Xie M., Sk M.A., Lee J.-M., Fisher A., Wang X., Lim K.H. *Catal. Today*. **2014**, 233, 169–180. doi 10.1016/j.cattod.2013.11.037
16. Specht M., Staiss F., Bandi A., Weimer T. *Int. J. Hydrog. Energy*. **1998**, 23, 387–396. doi 10.1016/S0360-3199(97)00077-3

Coupled Electoreduction of CO₂ and H⁺ in the Presence of Substituted Salts of 2,2'-Bipyridine

E. V. Okina, L. A. Klimaeva*, D. B. Chugunov, S. G. Kostryukov, A. Sh. Kozlov,
O. V. Tarasova, and A. D. Yudina

National Research Ogarev Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 Russia

**e-mail: l_klimaeva@mail.ru*

Received December 22, 2022; revised December 29, 2022; accepted December 31, 2022

The possibility of conjugate electroreduction of carbon dioxide and hydrogen in the presence of 2,2'-bipyridine and its *N*-substituted salts in the presence of acids with different pK_a values was studied. It was revealed how the strength of the acid affects the efficiency of the process; in particular, it was determined that the presence of methylsulfonic acid in the system promotes the conjugate formation of hydrogen and the reduction of carbon dioxide to formic acid. Probable mechanisms for the reactions occurring have been proposed.

Keywords: electroreduction, 2,2'-bipyridine, cyclic voltammetry, carbon dioxide, molecular hydrogen