

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$   
В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{CO}_2$** **А.А. Сараев<sup>1,2</sup>, А.Ю. Куренкова<sup>1</sup>, Е.А. Козлова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: asaraev@catalysis.ru

<sup>2</sup>*Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов», Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Кольцово, Россия**Статья поступила  
22.11.2024**С доработки  
30.11.2024**Принята к публикации  
02.12.2024*

Фотокаталитические процессы, позволяющие использовать энергию квантов света для получения ценных соединений, изучаются достаточно широко, при этом особое внимание уделяется разработке эффективных и стабильных фотокатализаторов. В настоящей работе представлено исследование трансформации фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного медью и ее оксидными соединениями ( $\text{CuO}_x$ ) в условиях реакции восстановления  $\text{CO}_2$  под действием излучения светодиода (397 нм), также показано влияние предварительного прокаливания  $\text{TiO}_2$  на состояние медного сокатализатора. Методом спектроскопии рентгеновского поглощения XANES в режиме *in situ* показано, что в случае нанесения меди на прокаленный  $\text{TiO}_2$  наблюдается увеличение доли меди в состояниях (0) и (1+) по сравнению с фотокатализатором на основе непрокаленного  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что в ходе реакции в обоих фотокатализаторах происходит увеличение доли меди в металлическом состоянии за счет накопления фотогенерированных электронов на медном сокатализаторе.

DOI: 10.26902/JSC\_id142329

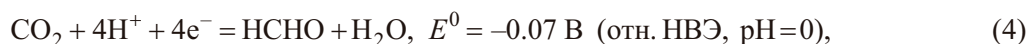
EDN: ENSPBY

**Ключевые слова:** фотокатализ, фотокатализатор, спектроскопия рентгеновского поглощения, XANES, медь, оксид меди(I), оксид меди(II).**ВВЕДЕНИЕ**

Проблема растущих выбросов парниковых газов, вызванная в первую очередь неуклонным ростом энергопотребления, – одна из наиболее актуальных в последние десятилетия. Утилизации парниковых газов, в особенности  $\text{CO}_2$ , уделяется большое внимание в исследовательском сообществе. Перспективна конверсия  $\text{CO}_2$  в органические продукты, такие, как метан, олефины, спирты, которые затем могут использоваться в качестве топлива [1]. Таким образом, происходит не только утилизация  $\text{CO}_2$ , но и формирование источников энергии, что позволяет замкнуть углеродный цикл. Прямое гидрирование  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{CH}_4$  протекает при температурах 300–500 °С, что делает процесс высокоэнергозатратным [2]. Образование синтетических видов топлива посредством конверсии  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре и атмосферном давлении возможно в фотокаталитических процессах [3, 4]. В данном случае активация и восстановление  $\text{CO}_2$  протекают на поверхности фотокатализатора за счет использования энергии светового излучения [5]. Под действием кванта света (если его энергия больше либо равна ширине запрещенной зоны полупроводникового фотокатализатора) происходит генерация электрон-дыроч-

ной пары за счет перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости [6]. Фотогенерированные заряды могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности полупроводникового фотокатализатора, таким образом осуществляя трансформацию энергии кванта света в энергию химических связей [7].

Фотокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$ , как правило, проводится в присутствии воды, которая выступает в качестве источника протонов. В таком случае на поверхности фотокатализатора могут протекать следующие реакции с участием фотогенерированных электронов [8]:



Как видно из уравнений (1)–(6), побочным процессом восстановления  $\text{CO}_2$  в присутствии воды является реакция электронов и протонов с образованием молекулярного водорода. Стоит отметить, что данная реакция более термодинамически выгодна, чем двухэлектронные процессы восстановления  $\text{CO}_2$  (уравнения (2) и (3)), а более термодинамически выгодные реакции конверсии  $\text{CO}_2$  в метанол и метан (уравнения (5) и (6)) кинетически затруднены из-за участия большого количества электронов. Для снятия кинетических затруднений и повышения эффективности проведения процесса восстановления  $\text{CO}_2$  фотокатализатор подвергают модификациям с целью повышения электронной плотности его активных центров [9]. При достаточно высоком времени жизни фотогенерированных электронов равновесие реакции смещается в сторону образования наиболее термодинамически выгодных продуктов – метанола и метана. На поверхности фотокатализатора метанол легко подвергается окислению фотогенерированными дырками, поэтому основной детектируемый продукт реакции восстановления  $\text{CO}_2$  в данном случае – метан [10].

Среди различных способов модификации полупроводников с целью повышения времени жизни фотогенерированных зарядов один из наиболее эффективных – осаждение переходных металлов или их соединений. Переходные металлы, такие, как Pt, Pd, Cu, Ni и др., при контакте с полупроводниками *n*-типа, например,  $\text{TiO}_2$ , образуют барьер Шоттки вследствие разницы уровней Ферми [11]. В таких структурах фотогенерированные электроны переходят из зоны проводимости полупроводника на уровень Ферми металла, что обеспечивает пространственное разделение зарядов и увеличивает их время жизни. Таким образом, металлический сокатализатор выполняет роль центра накопления фотогенерированных электронов. Платина – наиболее эффективная «ловушка» для электронов за счет высокого значения работы выхода, достигающего 5.1–5.9 эВ [12]. С другой стороны, свободная энергия Гиббса адсорбции атомов водорода на поверхности платины близка к нулю, что способствует образованию молекулярного водорода, но в результате снижает эффективность использования фотогенерированных электронов в процессе восстановления  $\text{CO}_2$  [13]. Кроме того, применение платины как сокатализатора значительно увеличивает стоимость фотокатализатора и снижает экономическую целесообразность процесса конверсии  $\text{CO}_2$  в синтетическое топливо. Перспективная альтернатива платине в качестве сокатализатора – медь, значение работы выхода которой составляет 4.5–4.6 эВ [14]. Однако медные сокатализаторы менее устойчивы в условиях протекания фотокаталитического процесса, что может приводить к изменению активности и/или селективности фотокатализатора в целевом процессе. Оксиды металлов, в частности, оксиды меди также могут способствовать увеличению активности фотокатализатора за счет образования гетеропереходов, но, как правило, оксидные соединения – менее эффективные сокатализаторы, чем металлы. В нашей предыдущей работе исследованы фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного медью и ее ок-

сидами до и после фотокаталитической реакции и высказано предположение, что увеличение размера наночастиц меди снижает эффективность «накопления» заряда (электронов) [15]. Данное предположение косвенно подтверждается результатами исследований с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения, однако для прямого подтверждения данной гипотезы необходимо применение метода, позволяющего непосредственно в ходе фотокаталитического процесса определить зарядовое состояние сокатализатора. Данным методом может выступать спектроскопия рентгеновского поглощения, а именно XANES, чувствительная к зарядовому состоянию меди и фазовому составу медных соединений [16–18].

Исходя из сказанного, цель настоящей работы – исследование трансформации фотокатализаторов  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  непосредственно в ходе протекания реакции восстановления  $\text{CO}_2$  под действием светодиода ( $\lambda_{\text{max}} = 397$  нм) методом XANES. В работе установлены состав и строение медного сокатализатора, его трансформация в ходе реакции, а также влияние предварительного прокаливания  $\text{TiO}_2$  (Evonik P25) на состояние сокатализатора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композитные фотокатализаторы  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ -700 синтезированы с использованием коммерческого образца  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 и  $\text{TiO}_2$  Evonik P25, прошедшего термическую обработку при  $700$  °С. Для термической обработки навеску  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 помещали в тигель и выдерживали при температуре  $700$  °С в муфельной печи в течение 3 ч, скорость нагрева составляла 10 град./мин. На поверхность  $\text{TiO}_2$  наносили медь методом осаждения из водного раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Для этого к водной суспензии  $\text{TiO}_2$ , предварительно обработанной ультразвуком, добавляли 0.1 М раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 98 %+, Acros Organics) и перемешивали 30 мин, затем добавляли избыток свежеприготовленного 0.1 М раствора  $\text{NaBH}_4$  (98 %+, Acros Organics). Полученный фотокатализатор промывали несколько раз дистиллированной водой, отделяя осадок на центрифуге, и затем сушили при  $60$  °С в течение 6 ч.

Исследование фотокаталитической активности синтезированных образцов проводилось в статическом реакторе с кварцевым окном под действием светодиода ( $\lambda_{\text{max}} = 397$  нм, плотность мощности  $60$  мВт/см<sup>2</sup>). В реактор добавляли 1 мл дистиллированной воды для создания насыщенных паров, затем помещали фотокатализатор (30 мг) на стеклянной подложке и продували сначала аргоном (99.998 %), затем  $\text{CO}_2$  (99.995 %). Схема установки представлена в работе [19]. Фотокаталитическая активность изучена на протяжении 4.5 ч, состав газовой фазы анализировали на газовом хроматографе «Хроматэк–Кристалл 5000» (СКБ «Хроматэк»), оснащенный детектором по теплопроводности, пламенно-ионизационным детектором и метанатором. В качестве газа-носителя использовался аргон (99.9998 %). Основными продуктами восстановления  $\text{CO}_2$  являлись  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Скорость образования продуктов определялась по линейному участку, общая скорость расходования фотогенерированных электронов для восстановления  $\text{CO}_2$   $R_e(\text{CO}_2)$  рассчитывалась по уравнению:

$$R_e(\text{CO}_2) = 8 \cdot R(\text{CH}_4) + 2 \cdot R(\text{CO}), \quad (7)$$

где  $R(\text{CH}_4)$  и  $R(\text{CO})$  – скорость формирования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  соответственно; 8 и 2 – коэффициенты для учета электронного баланса.

Фотокатализаторы исследовались методом рентгеновской спектроскопии при проведении реакции восстановления  $\text{CO}_2$  (in situ XANES) на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения (КИСИ, НИЦ «Курчатовский институт», Москва) и УНУ «Станция EXAFS спектроскопии» Сибирского центра Синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск). Степень окисления катионов меди и фазовый состав сокатализатора определялись по спектрам поглощения, измеренным на  $K$  крае поглощения меди. Спектры рентгеновского поглощения регистрировались в геометрии измерения выхода флуоресценции. Калибровка по энергии проводилась по первой точке перегиба в спектре  $\text{CuK}$  края медной фольги ( $E_0 = 8979.0$  эВ).

Спектры обрабатывались с использованием стандартных процедур вычитания фона и нормализации на величину скачка  $K$  края поглощения с программным пакетом DEMETER [20]. На обеих станциях реализована одинаковая схема измерения спектров рентгеновского поглощения. Для получения спектров исследуемый образец облучался пучком рентгеновского излучения, интенсивность которого детектировалась с помощью ионизационной камеры, заполненной смесью азота и аргона. Сигнал (измерение ионизационного тока) оцифрован с помощью пикоамперметров Keithley 6487 (Keithley Instruments, США). Интенсивность рентгеновской флуоресценции в случае проведения экспериментов на станции «Структурное материаловедение» КИСИ измерялась с помощью кремниевого дрейфового детектора Si-PIN X-123 (Amptek Inc., США), в случае проведения экспериментов на УНУ «Станция EXAFS спектроскопии» СЦСТИ – с помощью кремниевого дрейфового детектора «X-123 70 mm<sup>2</sup> FAST SDD» (Amptek Inc., США). Для калибровки монохроматора одновременно с измерением спектра рентгеновского поглощения  $K$  края меди записывался спектр рентгеновского поглощения реперного образца – медной фольги.

Для проведения *in situ* измерений порошок исследуемых катализаторов наносили на прозрачную в оптическом диапазоне клейкую ленту, которую помещали в специализированную камеру-реактор. На рис. 1 представлена трехмерная модель камеры-реактора: основной блок (1), изготовленный из нержавеющей стали, два окна (2), прижимные фланцы (3), капилляры для ввода (4) и вывода (5) газов, а также патронные нагреватели (6). Материал окон газоплотный и прозрачный в рентгеновском диапазоне (полиимидная пленка, углеродная фольга, клейкая пленка); материал окон выбирается в зависимости от условий эксперимента. В настоящей работе в качестве материала окон выбрана клейкая пленка, клейкая сторона которой с нанесенным фотокатализатором располагалась со стороны внутреннего объема камеры-реактора и находилась в непосредственном контакте с газовой атмосферой. Встраиваемые нагреватели позволяют осуществлять нагрев исследуемого образца до 600 °С, однако в настоящей работе эта опция не использовалась и эксперименты проводились при комнатной температуре.

*In situ* спектры рентгеновского поглощения записывались в потоке влажного CO<sub>2</sub> без облучения и при облучении фотокатализатора светом с длиной волны 397 нм. Скорость газового потока составляла 10 см<sup>3</sup>/мин. Для оценки степени окисления катионов меди и фазового состава сокатализатора XANES спектры аппроксимировались линейной комбинацией спектров реперных соединений меди (Cu<sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>) с пакетом программ DEMETER.

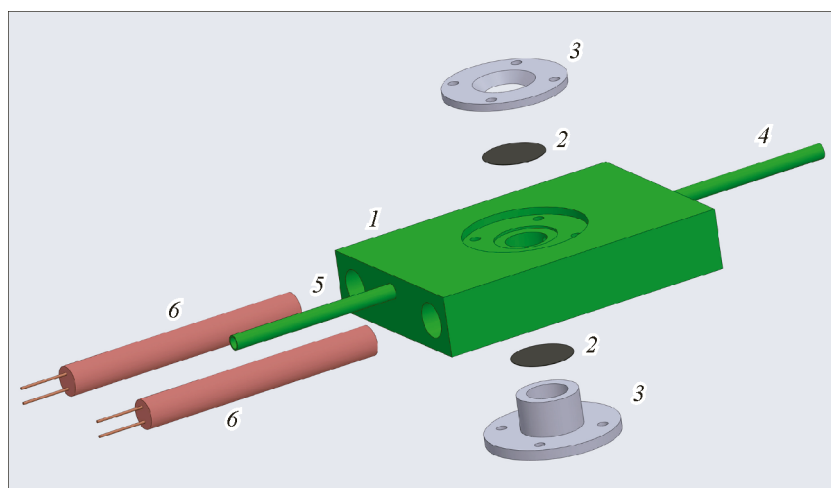


Рис. 1. Трехмерная модель камеры-реактора для проведения *in situ* XANES исследований. Камера-реактор состоит из основного блока (1), двух окон (2), прижимных фланцев (3), капилляров для ввода (4) и вывода газов (5), нагревателей (6)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование активности  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$  в процессе восстановления  $\text{CO}_2$  показало, что данные фотокатализаторы обладают различной селективностью к продуктам восстановления  $\text{CO}_2$ – $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  (табл. 1).

Фотокатализатор на основе коммерческого образца  $\text{TiO}_2$  обладает более высокой скоростью образования  $\text{CO}$  по сравнению с таковым на основе прокаленного  $\text{TiO}_2$  (рис. 2а). Однако скорость образования  $\text{CH}_4$  на фотокатализаторе  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  достаточно низкая (рис. 2б). Фотокатализатор  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$ , напротив, демонстрирует высокую скорость образования  $\text{CH}_4$  (выше скорости образования  $\text{CO}$ ). Поскольку формирование  $\text{CH}_4$  требует участия восьми электронов, данный процесс вносит больший вклад в расчет общей скорости расходования фотогенерированных электронов на процесс восстановления  $\text{CO}_2$ . Таким образом, фотокатализатор  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$  обладает большей активностью в процессе восстановления  $\text{CO}_2$ , чем фотокатализатор  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ , с учетом скорости расходования фотогенерированных электронов.

Для исследования эволюции катионного распределения и фазового состава сокатализатора в процессе фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  фотокатализаторы исследованы с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения в режиме *in situ*. На рис. 3а показаны *in situ* XANES спектры  $\text{CuK}$  края фотокатализаторов, полученные в потоке влажного  $\text{CO}_2$  без облучения фотокатализатора, а также спектров реперных соединений меди – металлическая фольга, оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , оксид меди  $\text{CuO}$  и гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Сравнение спектров  $\text{K}$  края поглощения  $\text{Cu}$  со спектрами реперных соединений позволяет утверждать, что медь, во-первых, находится в частично окисленном состоянии, и, во-вторых, наблюдается несколько медьсодержащих фаз [21–23]. В спектре  $\text{CuK}$  края  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  фотокатализатора наблюдается широкий интенсивный пик в районе 8996.6 эВ (пик *b*), что позволяет предположить, что медь находится преимущественно в окисленной форме, в предкраевой области в диапазоне 8975–8985 эВ также

Т а б л и ц а 1

Активность фотокатализаторов  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$  в реакции восстановления  $\text{CO}_2$

Фотокатализатор	$R(\text{CO})$ , мкмоль/ч·г	$R(\text{CH}_4)$ , мкмоль/ч·г	$R_c(\text{CO}_2)$ , мкмоль/ч
$\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$	2.2	0.6	9.5
$\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$	1.6	3.0	27.5

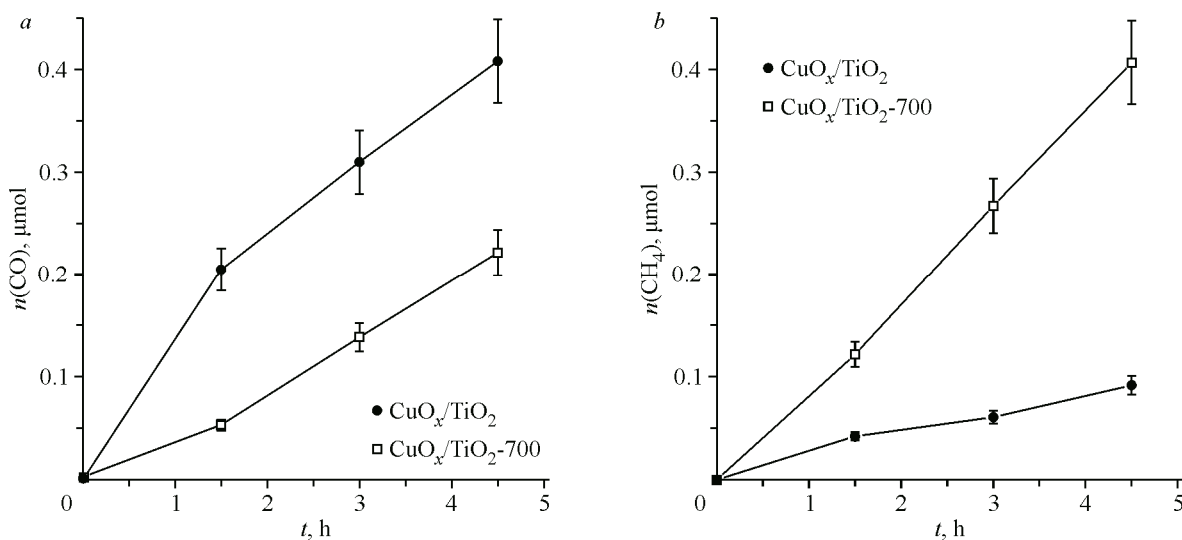


Рис. 2. Скорость образования  $\text{CO}$  (а) и  $\text{CH}_4$  (б) на фотокатализаторах  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$ . Условия реакции:  $m_{\text{кат}} = 30$  мг,  $P(\text{CO}_2) = 1$  бар,  $V(\text{H}_2\text{O}) = 1$  мл,  $\lambda_{\text{max}} = 397$  нм

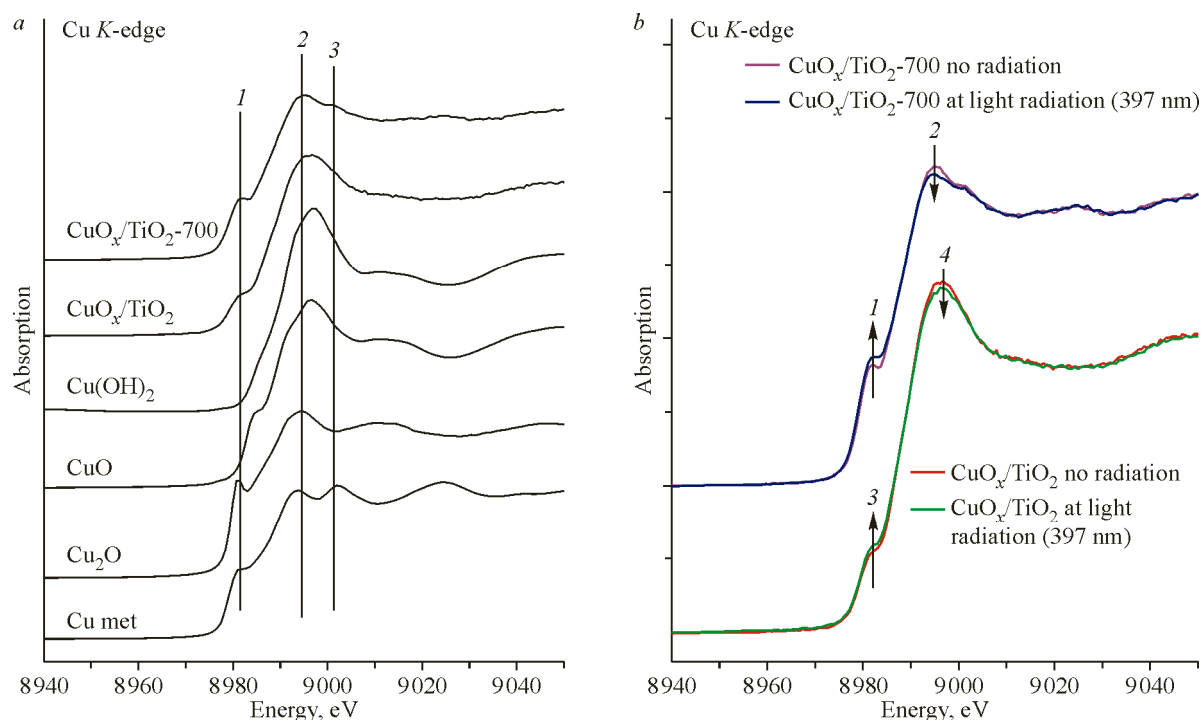


Рис. 3. Спектры XANES K края поглощения меди фотокатализаторов  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2\text{-700}$  в реакционных условиях

наблюдается малоинтенсивный пик (пик *a*), характерный для меди в состоянии  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^{1+}$ . Согласно разложению спектра на индивидуальные компоненты, медь преимущественно присутствует в состояниях  $\text{Cu}^{2+}$  в виде фаз  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{CuO}$ , при этом доля  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{CuO}$  составляют около 40 и 20 % соответственно (табл. 2). Важно отметить, что также наблюдается значительное количество меди в металлическом состоянии (30 %). В случае  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2\text{-700}$  фотокатализатора на спектре  $\text{CuK}$  края наблюдаются особенности (пики *a* и *c*), характерные для меди в восстановленном состоянии. Действительно, аппроксимация спектра индивидуальными компонентами указывает, что медь преимущественно находится в состояниях  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^{1+}$ , при этом ее доля в металлическом состоянии и состоянии  $\text{Cu}^{1+}$  составляет примерно 50 и 20 % соответственно (табл. 2). Многообразие состояний медного сокатализатора обусловлено методом осаждения сокатализатора на поверхность  $\text{TiO}_2$ , а именно восстановлением катионов меди в водном раст-

Т а б л и ц а 2

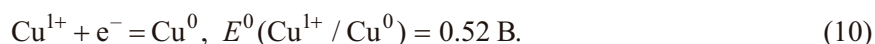
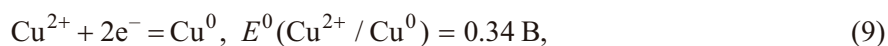
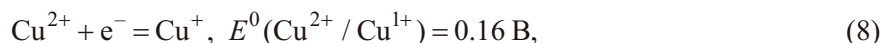
Содержание различных фаз по данным XANES в фотокатализаторах  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2\text{-700}$  при фотокаталитическом восстановлении  $\text{CO}_2$

Условия	Анализ K края поглощения Cu			
	$\text{Cu}^0$	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{CuO}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
$\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$				
Поток $\text{CO}_2$ с парами воды без облучения	31	9	21	39
Поток $\text{CO}_2$ с парами воды при облучении (397 нм)	37	8	23	32
$\text{CuO}_x/\text{TiO}_2\text{-700}$				
Поток $\text{CO}_2$ с парами воды без облучения	52	23	5	20
Поток $\text{CO}_2$ с парами воды при облучении (397 нм)	58	23	4	15

воре и сушкой синтезированных фотокатализаторов на воздухе, что приводит к формированию оксидов и гидроксидов меди.

Спектры XANES  $K$  края поглощения меди фотокатализаторов  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$  в реакционных условиях без облучения и при облучении светодиодом (397 нм) представлены на рис. 3*b*. Как видно из рис. 3*b*, при облучении меди источником света (397 нм) происходит заметное изменение спектров. Так, в случае обоих фотокатализаторов ( $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$ ) увеличиваются интенсивности предкраевого пика в районе 8982 эВ (пики *a* и *c* соответственно) с одновременным уменьшением интенсивности белой линии (пик *b* в районе 8997 в случае образца  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$  и пик *d* в районе 8995 эВ в случае образца  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2-700$ ). Важно отметить, что наблюдаемые изменения произошли в течение первых минут после облучения образцов источником света (397 нм), и при дальнейшем облучении данные спектры уже значительно не менялись. Преобразование формы спектров свидетельствует об изменении зарядового состояния катионов меди.

Как видно из табл. 2, фазовое и катионное распределение меди отличается от *ex situ* исследований, представленных в работе [15]. Основная причина различия фазового состава заключается в долгом хранении синтезированных образцов на воздухе после синтеза, что приводит к увеличению доли меди, находящейся в окисленном состоянии. Для данной серии экспериментов синтезирована новая серия катализаторов, что позволило определить эволюцию сокатализатора более точно. Как видно из табл. 2, состояния сокатализатора сильно различаются в зависимости от состояния диоксида титана. Так, на непрокаленном диоксиде титана медь преимущественно находится в окисленном состоянии  $\text{Cu}^{2+}$  в виде оксида меди  $\text{CuO}$  и гидроксида меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , а в случае прокаленного диоксида титана в состоянии  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^{1+}$ . В обоих фотокатализаторах облучение приводит к увеличению доли меди в состояниях  $\text{Cu}^0$ , а доля состояния  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшается. Данный эффект указывает на восстановление медного сокатализатора в ходе реакции. Под действием излучения на частицах  $\text{TiO}_2$  образуются электроны, которые затем мигрируют на частицы меди, где могут вступать в реакцию восстановления  $\text{CO}_2$  либо восстанавливать медь, находящуюся в окисленном состоянии:



Стоит отметить различия в механизмах переноса зарядов с  $\text{TiO}_2$  на металлическую медь и с  $\text{TiO}_2$  на оксиды меди  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ .  $\text{CuO}$  является полупроводником с очень узкой запрещенной зоной ( $\approx 1.4$  эВ), при этом дно зоны проводимости  $\text{CuO}$  лежит ниже, а потолок валентной зоны – выше, чем соответствующие уровни  $\text{TiO}_2$  [24, 25]. При воздействии излучения в местах контакта  $\text{CuO}$  и  $\text{TiO}_2$  как электроны, так и дырки перемещаются из  $\text{TiO}_2$  на  $\text{CuO}$  (рис. 4*a*) [26].  $\text{Cu}_2\text{O}$  обладает более широкой запрещенной зоной ( $\approx 2.4$  эВ) и более высоким уровнем зоны проводимости, чем  $\text{CuO}$ , что приводит к образованию гетероперехода II типа в местах контакта  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ , в соответствии с которым электроны мигрируют из  $\text{Cu}_2\text{O}$  на  $\text{CuO}$  (рис. 4*b*) [27]. Таким образом, под воздействием излучения ( $\lambda_{\text{max}} = 397$  нм)  $\text{CuO}$  способен аккумулировать электроны как с  $\text{TiO}_2$ , так и с  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что приводит к частичному восстановлению  $\text{CuO}$  в ходе реакции. При этом металлическая медь, вероятно, – более эффективный сокатализатор процесса восстановления  $\text{CO}_2$ , поскольку обладает большим значением работы выхода электрона, что приводит к накоплению электронов и снимает кинетические затруднения при протекании восьми-электронного процесса восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$ .

На основе результатов кинетических экспериментов и исследования трансформации медного сокатализатора можно предположить, что повышение содержания меди в металлической форме способствует увеличению активности фотокатализатора в реакции восстановления  $\text{CO}_2$ , а непосредственно в реакционных условиях в первые минуты происходит восстановление и активация сокатализатора. Далее фотокатализатор остается стабильным, что также подтверждается линейной кинетикой образования продуктов реакции в диапазоне 1.5–4.5 ч.

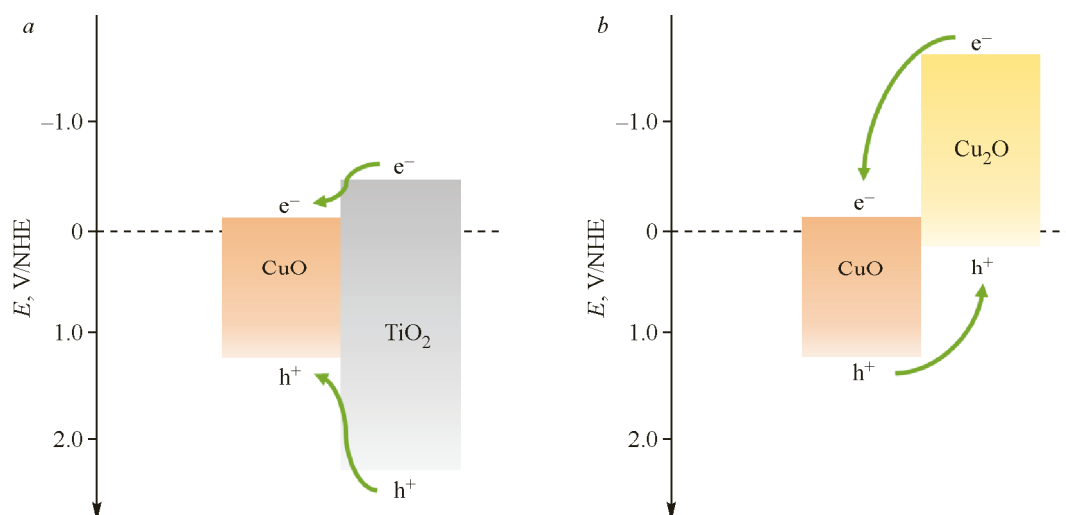


Рис. 4. Схема гетеропереходов между CuO и TiO<sub>2</sub> (a), CuO и Cu<sub>2</sub>O (b)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фотокатализаторы на основе коммерческого образца TiO<sub>2</sub> с термической обработкой и без нее, модифицированные медью и ее оксидными соединениями. Показано, что медный сокатализатор, полученный осаждением на поверхность TiO<sub>2</sub>, состоит из нескольких фаз меди, находящейся в степенях окисления 0, 1+, 2+, при этом предварительная термическая обработка TiO<sub>2</sub> влияет на состав медного сокатализатора. Содержание меди в состояниях 0 и 1+ в фотокатализаторе CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-700 значительно превышает значения для фотокатализатора CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, что приводит к большей скорости образования CH<sub>4</sub> и общей скорости расходования фотогенерированных электронов на фотокатализаторе CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-700. Методом спектроскопии рентгеновского поглощения XANES в режиме *in situ* показана трансформация медного сокатализатора, протекающая в первые минуты облучения. Как для фотокатализатора CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, так и для CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-700 зафиксировано уменьшение доли меди в состоянии 2+ под воздействием излучения ( $\lambda_{\max} = 397$  нм), сопровождающееся увеличением доли металлической меди и меди в состоянии 1+. Данный эффект указывает на частичное восстановление меди фотогенерированными электронами на начальном этапе реакции и активацию сокатализатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-263). Часть экспериментов проводилась с использованием УНУ «Станция EXAFS спектроскопии» Сибирского центра Синхротронного и терагерцового излучения.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов сотрудникам Курчатовского центра синхротронных исследований А.Л. Тригубу и Е.В. Храмову.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Z. Turakulov, A. Kamolov, A. Norkobilov, M. Variny, G. Díaz-Sainz, L. Gómez-Coma, M. Fallanza. Assessing various CO<sub>2</sub> utilization technologies: A brief comparative review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2024**, 99(6), 1291–1307. <https://doi.org/10.1002/jctb.7606>
2. S. Cheng, Y. Zheng, G. Li, J. Gao, R. Li, T. Yue. Research progress on phase change absorbents for CO<sub>2</sub> capture in industrial flue gas: Principles and application prospects. *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 354, 129296. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129296>
3. Y. He, L. Yin, N. Yuan, G. Zhang. Adsorption and activation, active site and reaction pathway of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: A review. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 481, 148754. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148754>
4. S. Fang, M. Rahaman, J. Bharti, E. Reisner, M. Robert, G.A. Ozin, Y.H. Hu. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Nat. Rev. Methods Primers*, **2023**, 3(1), 61. <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00243-w>



5. R.F. Alekseev, A.A. Saraev, A.Y. Kurenkova, E.A. Kozlova. Heterostructures based on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Russ. Chem. Rev.*, **2024**, 93(5), RCR5124. <https://doi.org/10.59761/rcr5124>
6. S.-K. Lee, A. Mills, C. O'Rourke. Action spectra in semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(16), 4877–4894. <https://doi.org/10.1039/c7cs00136c>
7. B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16(19), 8751. <https://doi.org/10.1039/c3cp55317e>
8. T. Nakamoto, S. Iguchi, S. Naniwa, T. Tanaka, K. Teramura. Surface modifications of heterogeneous photocatalysts for photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>O as the electron donor. *ChemCatChem*, **2024**, 16(22). <https://doi.org/10.1002/cctc.202400594>
9. A.Yu. Kurenkova, A.D. Radina, V.S. Baidyshev, P.V. Povalyaev, E.E. Aidakov, E.Yu. Gerasimov, D.D. Mishchenko, A.V. Zhurenok, A.Ya. Pak, E.A. Kozlova, A.G. Kvashnin. Photocatalytic H<sub>2</sub> generation and CO<sub>2</sub> reduction by WB<sub>5-x</sub> cocatalyst of TiO<sub>2</sub> catalyst. *Appl. Surf. Sci.*, **2024**, 661, 160095. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160095>
10. A. Garcia-Baldovi, A.M. Asiri, H. Garcia. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to methanol: How can the dilemma be solved? *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2023**, 41, 100831. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100831>
11. X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, **2010**, 110(11), 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
12. W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(27), 4607–4626. <https://doi.org/10.1002/adma.201400087>
13. G. Murali, J.K. Reddy Modigunta, Y.H. Park, J.-H. Lee, J. Rawal, S.-Y. Lee, I. In, S.-J. Park. A review on MXene synthesis, stability, and photocatalytic applications. *ACS Nano*, **2022**, 16(9), 13370–13429. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04750>
14. N. Nosrati-Ghods, J. Teržan, M. Finšgar, B. Likozar, W. Marquart, E. van Steen. Impact of copper on activity, selectivity, and deactivation in the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2024**, 457, 115914. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115914>
15. A.A. Saraev, A.Y. Kurenkova, D.D. Mishchenko, A.L. Trigub, E.Y. Gerasimov, E.A. Kozlova. Cu/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction: Structure and evolution of the cocatalyst active form. *Trans. Tianjin Univ.*, **2024**, 30(2), 140–151. <https://doi.org/10.1007/s12209-024-00384-3>
16. O.A. Bulavchenko, Z.S. Vinokurov, A.G. Selyutin, D.D. Mishchenko, A.A. Saraev, B.G. Goldenberg, S.V. Tsybulya, Y.V. Zubavichus. Concept design of the CCU SKIF–NSU experimental station 1–7 «Basic methods of synchrotron diagnostics for educational, research, and innovative activities of students.» *J. Struct. Chem.*, **2023**, 64(7), 1329–1340. <https://doi.org/10.1134/s0022476623070168>
17. M.N. Likhatskii, A.A. Karacharov, A.S. Romanchenko, V.I. Zaikovskii, Y.L. Mikhlin. A comparative study of the deposition of nanoscale au–s intermediates from aqueous solutions on CuO, TiO<sub>2</sub>, and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces. *J. Struct. Chem.*, **2021**, 62(4), 613–621. <https://doi.org/10.1134/s0022476621040132>
18. A.M. Kremneva, A.V. Fedorov, A.A. Saraev, O.A. Bulavchenko, V.A. Yakovlev, V.V. Kaichev. In situ X-ray absorption spectroscopy studies of carbon monoxide oxidation in the presence of nanocomposite Cu–Fe–Al oxide catalysts. *Kinet. Catal.*, **2021**, 62(1), 160–171. <https://doi.org/10.1134/s0023158421010079>
19. A.Y. Kurenkova, E.Y. Gerasimov, A.A. Saraev, E.A. Kozlova. Photocatalysts Pt/TiO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> reduction under ultraviolet irradiation. *Russ. Chem. Bull.*, **2023**, 72(1), 269–276. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3732-2>
20. B. Ravel, M. Newville. *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS*: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *J. Synchrotron Radiat.*, **2005**, 12(4), 537–541. <https://doi.org/10.1107/s0909049505012719>
21. A.V. Fedorov, A.M. Tsapina, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, G.V. Odegova, D.Y. Ermakov, Y.V. Zubavichus, V.A. Yakovlev, V.V. Kaichev. Structure and chemistry of Cu–Fe–Al nanocomposite catalysts for CO oxidation. *Catal. Lett.*, **2018**, 148(12), 3715–3722. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2539-5>
22. O.A. Bulavchenko, Z.S. Vinokurov, A.A. Saraev, A.M. Tsapina, A.L. Trigub, E.Y. Gerasimov, A.Y. Gladky, A.V. Fedorov, V.A. Yakovlev, V.V. Kaichev. The influence of Cu and Al additives on reduction of iron(III) oxide: In situ XRD and XANES study. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58(8), 4842–4850. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03403>
23. A.A. Saraev, A.M. Tsapina, A.V. Fedorov, A.L. Trigub, O.A. Bulavchenko, Z.S. Vinokurov, Y.V. Zubavichus, V.V. Kaichev. CuFeAl-composite catalysts of oxidation of gasification products of solid fuels: In situ XAS and XRD study. *Radiat. Phys. Chem.*, **2020**, 175, 108071. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.025>

24. M. Saffari, Z. Hagheh Kavousi, M. Ghorbanloo, A.A. Nada, M.F. Bekheet, D. Bezzerga, J. Hong, A. Morsali, Y. Holade, R. Viter, H.H. El-Maghrabi, R. Hosny, F.S. Soliman, I. Iatsunskyi, E. Coy, M. Bechelany. Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate based metal organic framework (MOF) derived CuO/TiO<sub>2</sub> nanofibers and their use as visible light active photocatalyst for the hydrogen production. *Appl. Surf. Sci.*, **2024**, 678, 161061. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161061>
25. D. Guerrero-Araque, P. Acevedo-Peña, D. Ramírez-Ortega, H.A. Calderon, R. Gómez. Charge transfer processes involved in photocatalytic hydrogen production over CuO/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, 42(15), 9744–9753. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.050>
26. S.J.A. Moniz, J. Tang. Charge transfer and photocatalytic activity in CuO/TiO<sub>2</sub> nanoparticle heterojunctions synthesised through a rapid, one-pot, microwave solvothermal route. *ChemCatChem*, **2015**, 7(11), 1659–1667. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500315>
27. D. Jeong, W. Jo, J. Jeong, T. Kim, S. Han, M.-K. Son, H. Jung. Characterization of Cu<sub>2</sub>O/CuO heterostructure photocathode by tailoring CuO thickness for photoelectrochemical water splitting. *RSC Adv.*, **2022**, 12(5), 2632–2640. <https://doi.org/10.1039/d1ra08863g>