

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 544.32

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДЫ ЧАСТИЦАМИ
СУЛЬФИДА КАДМИЯ В РАСТВОРЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

© 2022 г. О. А. Федяева^{а,*}, Е. Г. Пошелюжная^а

^аОмский государственный технический университет, Омск, Россия

*e-mail: kosatine@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 25.03.2022 г.

Предложен метод измерения электродвижущих сил для изучения реакции фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия. Составлен гальванический элемент с изменяющейся концентрацией ионов водорода и количества газообразных продуктов. Установлено, что на электроде в суспензиях сульфида кадмия протекают реакции с выделением водорода и окисления сульфит-ионов. Отмечена корреляция в изменении электродвижущих сил в гальванических элементах с газовой выделением в реакторе.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотокатализатор, электродвижущие силы, водород

DOI: 10.31857/S0044453722090096

Фотокаталитическое восстановление воды для получения молекулярного водорода как универсального экологически чистого топлива имеет большое практическое значение. В настоящее время известно около 130 материалов с полупроводниковыми свойствами, которые способны к осуществлению такого процесса [1–14]. Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия — важный материал благодаря его низкой стоимости, высокому поглощению в видимой области спектра, заметной каталитической активности и подходящей шириной запрещенной зоны (2.8 эВ). Недостатки данного материала, как и большинства сульфидов металлов, — быстрая рекомбинация фотогенерированных электронно-дырочных пар и фотокоррозия. Для предотвращения разрушения сульфидных материалов и увеличения выхода водорода используют смесь, содержащую ионы S^{2-} — SO_3^{2-} [15–20] или добавки органических соединений (глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота, триэтаноламин, карбоновые кислоты, хлор- и фосфорорганические соединения, азокрасители [3, 21–23]). Эти вещества служат донорами электронов, необратимо поглощают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов. Для улучшения фотокаталитической активности сульфида кадмия в настоящее время наметились такие тенденции как модификация сокатализатора, контроль структуры и морфологии, создание гетеропереходов [21, 24–27] и др.

Для оценки эффективности преобразования световой энергии в химическую определяют квантовые выходы реакций, рассчитанные на число фотонов, поглощенных активными центрами фотокатализаторов [28]. Авторы работы [29] использовали метод фотоэлектролиза для определения коэффициента фотоконверсии световой энергии на пленочных фотокатализаторах. Суть метода заключалась в регистрации фототока, возникающего в результате перемещения фотогенерированных электронов по внешней цепи от фотоанода к катоду. В настоящей работе мы предлагаем использовать метод измерения электродвижущих сил для изучения фотокаталитической реакции в водных суспензиях.

Цель данной работы — изучение реакции фотохимического восстановления воды суспензией сульфида кадмия методом измерения электродвижущих сил. В качестве жертвенного реагента — донора электронов — использован сульфит натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частицы сульфида кадмия получали химическим осаждением из 0.1 М растворов солей Na_2S и $CdCl_2$ с последующей фильтрацией осадка через фильтр “красная лента”, его промывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушиванием в вакуумном шкафу при давлении 0.01 МПа и температуре 423 К в течение 6 ч. Согласно нашим работам [30, 31],

синтезированные частицы содержат включения молекулярной серы, их состав в мольных долях отвечает формуле $Cd_{0.1183}S_{0.8817}$. Размеры и ширина запрещенной зоны частиц составляют соответственно 5.8–6.1 нм и 2.96–2.92 эВ.

Каталитические свойства частиц сульфида кадмия изучали газометрическим методом с хроматографическим анализом продуктов реакции. Для разделения газообразных продуктов использовали двухметровую колонку с активным углем АГ-3. Источником излучения служила ртутная лампа с максимумом излучения 253.7 нм. Навеску CdS (0.1 г) помещали в кварцевую колбу, добавляли 37 мл дистиллированной воды и 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3 . Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновый термодатчик и магнитная мешалка [32]. За ходом реакции наблюдали по изменению объема выделившегося газа через различные промежутки времени от начала реакции. В газометре с помощью уравнительного сосуда поддерживали давление, равное атмосферному. Согласно данным хроматографического анализа, продуктом реакции фотохимического восстановления воды является газообразный водород с незначительными примесями кислорода.

Экспериментальный объем газа, приведенный к нормальным условиям, рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{газа}}(\text{н.у.}) = \frac{V_{\text{опыт}}(P_{\text{бар}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times 273}{101325(273 + t_{\text{опыт}})},$$

где $V_{\text{опыт}}$ – экспериментальный объем газа, мл; $P_{\text{бар}}$ – барометрическое давление, Па; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенных паров воды при температуре опыта, Па; $t_{\text{опыт}}$ – температура опыта.

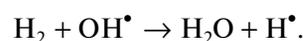
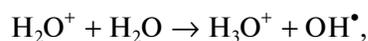
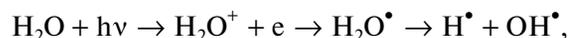
Об изменениях, происходящих в растворах суспензий катализатора при облучении, судили по результатам измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и водородного показателя полуэлементов. При этом предполагалось, что наряду с радиолизом воды, продуктами которого являются молекулярный водород, пероксид водорода и др. [33], в полуэлементе с суспензией CdS в растворе Na_2SO_3 количество выделенного газа и изменение pH будут отличаться от этих показателей в полуэлементе с дистиллированной водой. Это приведет к возникновению ЭДС в гальваническом элементе. Регистрацию ЭДС выполняли на компьютеризированном комплексе “Химия”. Гальванический элемент составляли из двух медных электродов, опущенных в стаканы с дистиллированной водой (по 37 мл), соединенных солевым мостиком. В первый стакан помещали 0.1 г CdS и добавляли 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3 . В оба стакана погру-

жали комбинированные электроды для измерения pH. Перемешивание растворов в стаканах осуществляли магнитными мешалками.

Для установления влияния сульфита натрия на изучаемую реакцию описанные выше эксперименты выполняли без добавления этого реагента в суспензию CdS и с добавлением 10 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3 к 28 мл воды.

Результаты газометрических исследований, представленные на рис. 1, показали, что выделение газов из дистиллированной воды начинается практически сразу после включения облучения и через 18 мин перестает изменяться. Поскольку при разложении воды образуется водород и кислород в соотношении 2 : 1, то зная общее давление в реакторе, можно рассчитать парциальные давления этих газов. Так, давления кислорода и водорода составили $P_{O_2} = 0.0031$ атм. и $P_{H_2} = 0.0061$ атм. При облучении суспензий CdS выделение газов происходит в меньшей степени, чем при облучении дистиллированной воды, и изменяется через максимум. В момент наибольшего выделения газов суспензия с добавкой 1 мл раствора сульфита натрия проявляет большую активность, чем суспензия без введения этого реагента. Максимальное давление газов в реакторе с суспензией CdS в воде составило 0.0052 атм., а через 40 мин от начала реакции – 0.0043 атм. В суспензии с добавлением сульфита натрия эти параметры оказались равными 0.0055 и 0.0026 атм. Добавление в суспензию 10 мл сульфита натрия значительно уменьшает выход газообразных продуктов. По-видимому, избыточное количество данного реагента в суспензии блокирует активные центры фотокатализатора.

На основании результатов газометрических измерений нами предположено, что при появлении в растворе продуктов фотокоррозии сульфида кадмия прекращается выделение кислорода из воды, а содержание молекулярного водорода в реакционном объеме снижается за счет его разрушения радикалами OH^\bullet , образующимися при радиолизе воды [33]:



В соответствии с данными газометрических измерений оказались результаты измерения электродвижущих сил и pH полуэлементов (рис. 2, 3). Исследования показали, что одновременно с уменьшением количества газа в реакционной колбе ЭДС цепи стабилизируется, водородные показатели в суспензиях начинают уменьшаться, а в дистиллированной воде немного расти. Значе-

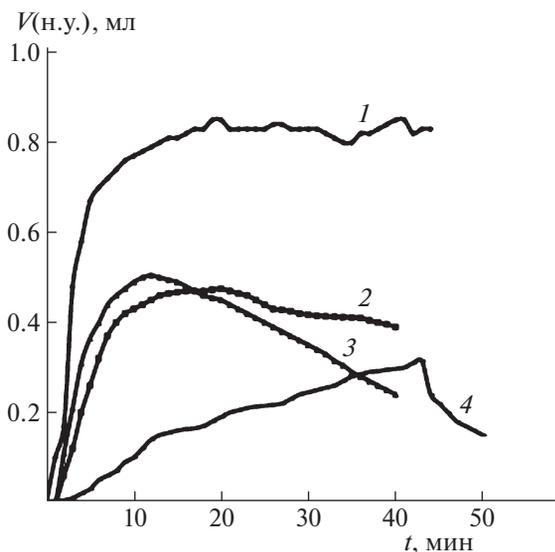
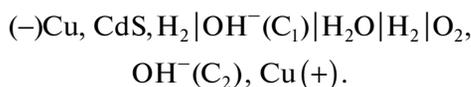


Рис. 1. Кривые выделения газообразного водорода из дистиллированной воды (1), водной суспензии CdS (2), суспензии с добавлением раствора 1 мл Na_2SO_3 (3) и 10 мл Na_2SO_3 (4) от времени облучения.

ния ЭДС цепи с суспензией CdS в воде и в растворе сульфита натрия постепенно сближаются.

Схему гальванического элемента, роль анода в котором выполняет полуэлемент с суспензией CdS, можно записать следующим образом:



Рассмотрим возможные реакции, протекающие на электродах в гальванических элементах. Потенциал электродов для реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ при $\text{pH} \geq 7$, согласно [34], определяется уравнением:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} &= \Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 - \frac{0.059}{1} \times \\ &\times \left(\lg a_{\text{OH}^-} - \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2} \right), \\ \Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 &= -0.828 \text{ В}. \end{aligned}$$

Для значения $\text{pH} < 7$ электродный потенциал реакции $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ рассчитывается по формуле:

$$\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{1} \left(\lg a_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2} \right).$$

Потенциал реакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ определяется по уравнению:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= \Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0.059}{4} (4 \lg a_{\text{H}^+} + \lg P_{\text{O}_2}), \\ \Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 &= 1.23 \text{ В}. \end{aligned}$$

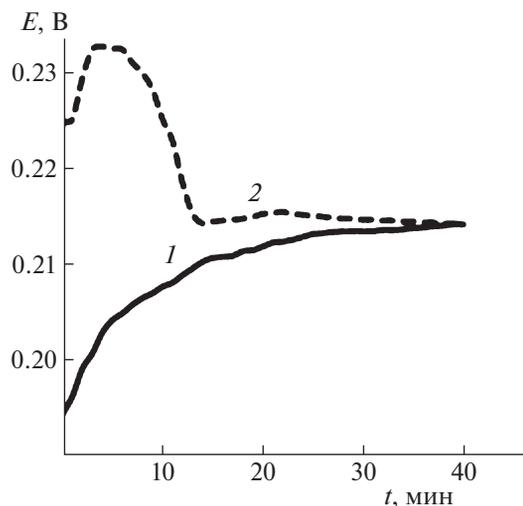


Рис. 2. Кривые изменения ЭДС гальванического элемента в реакции фотовосстановления воды в суспензии CdS (1) и суспензии с добавлением 1 мл раствора Na_2SO_3 (2) от времени облучения.

Потенциал реакции $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= \Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0.059}{2} \times \\ &\times \left(\lg P_{\text{O}_2} - \lg a_{\text{HO}_2^-} - \lg a_{\text{OH}^-} \right), \\ \Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 &= -0.427 \text{ В}. \end{aligned}$$

При вычислении электродных потенциалов учтем парциальные давления газов и активности

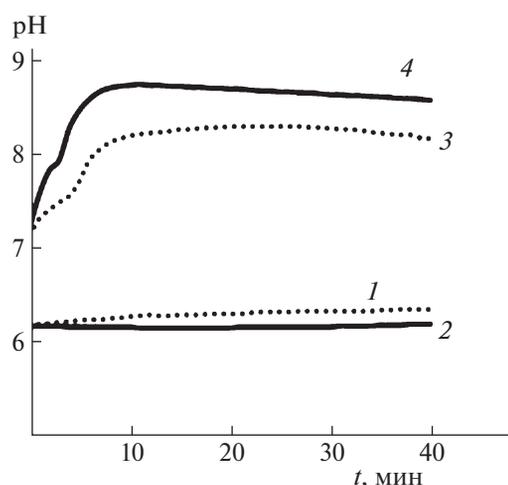


Рис. 3. Изменения pH среды полуэлементов гальванической цепи в реакции фотовосстановления воды: вода (1) – суспензия CdS (3), вода (2) – суспензия CdS с добавлением 1 мл раствора Na_2SO_3 (4) от времени облучения.

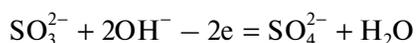
Таблица 1. Результаты химического анализа фильтратов суспензий сульфида кадмия, подвергнутых облучению в течение 40 мин, расчетные значения потенциалов электродов и ЭДС гальванических элементов

Характеристика	Суспензия CdS в воде		Суспензия CdS в воде с 1 мл 0.02 М раствора Na ₂ SO ₃	
	Анод	Катод	Анод	Катод
pH	8.30	6.36	8.58	6.19
Содержание в фильтрате				
Cd ²⁺ , мг	1.2715	—	1.0719	—
SO ₄ ²⁻ , мг	4.2	—	1.4	—
SO ₃ ²⁻ , мг	0.2	—	1.6	—
H ₂ O ₂ , моль/л	0.053	0.000	0.023	0.000
Электродные потенциалы, В	Φ _{ОН⁻/H₂O/H₂} = -0.5615	Φ _{2H⁺/H₂} = -0.4457	Φ _{ОН⁻/H₂O/H₂} = -0.5059	Φ _{2H⁺/H₂} = -0.2998
	Φ _{SO₄²⁻/SO₃²⁻} = -0.5593	Φ _{O₂/H₂O} = 0.8177	Φ _{SO₄²⁻/SO₃²⁻} = -0.5690	Φ _{O₂/H₂O} = 0.8277
		Φ _{O₂/ОН⁻} = -0.2756		Φ _{O₂/ОН⁻} = -0.2706
Теоретическое значение E, В	0.1158–0.2859		0.2061–0.2984	

Таблица 2. ЭДС гальванических элементов в реакции фотокаталитического расщепления воды в суспензии сульфида кадмия

Суспензия CdS	В воде		В воде с добавлением 1 мл 0.02 М раствора Na ₂ SO ₃	
	максимальное	через 40 мин	максимальное	через 40 мин
Выделение газа				
Экспериментальное значение E, В	0.2120	0.2143	0.2186	0.2143

ионов, находящихся в растворе. По стандартным методикам в водной суспензии CdS, подвергнутой облучению в течение 40 мин, были определены ионы SO₃²⁻ и SO₄²⁻ [35]. Ионы Cd²⁺ определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Квант-2а. Содержание пероксида водорода в дистиллированной воде и суспензиях CdS определяли методом люминесценции на приборе “Флюорат 02-3М” по разработанной нами методике [30]. Результаты химического анализа фильтратов суспензий представлены в табл. 1. Изменение pH суспензий, появление в ней ионов SO₃²⁻, SO₄²⁻, позволяет предположить, что на аноде при облучении воды наряду с реакцией образования водорода протекает побочная реакция:



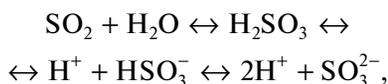
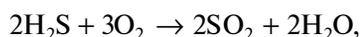
$$\Phi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}^0 = -0.93 \text{ В [32],}$$

$$\Phi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = \Phi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}^0 + \frac{0.059}{2} \times \left(\lg a_{SO_4^{2-}} - \lg a_{SO_3^{2-}} - 2 \lg a_{ОН^-} \right).$$

На протекание этой реакции при облучении суспензии сульфида кадмия указывали также авторы [18–20]. Результаты расчета потенциалов электродов гальванических элементов и их ЭДС также представлены в табл. 1.

Сравнение экспериментальных (табл. 2) и теоретических значений ЭДС, рассчитанных по электродным потенциалам катода и анода показало, что в гальваническом элементе на каждом из электродов могут протекать две реакции: на аноде – выделение водорода и окисление SO₃²⁻, а на катоде – восстановление протонов и двухэлектронное восстановление кислорода.

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что воздействие облучения на суспензию CdS приводит к появлению в растворе H₂O₂, SO₃²⁻, SO₄²⁻, Cd²⁺. Пероксид водорода, образующийся при облучении воды, может участвовать в превращении молекулярной серы, содержащейся в составе частиц сульфида кадмия, в сероводород, а затем в сульфит- и сульфат-ионы в соответствии с реакциями [31]:



Сероводород и сульфит-ионы могут связывать кислород, образующийся при фоторазложении воды.

В момент максимального выделения газообразных продуктов наибольшее значение ЭДС наблюдается в гальванических элементах с суспензиями CdS в растворе сульфита натрия. Через 40 мин от начала реакции ЭДС элементов с суспензиями CdS в воде и в растворе сульфита натрия принимают равные значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саката Т., Каваи Т. Фотосинтез и фотокатализ на полупроводниковых порошках. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М.: Мир, 1986. С. 361–388.
2. Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 2. С. 125.
3. Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 870.
4. Kozlova E.A., Vorontsov A.V. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7337.
5. Protti. S., Albini A., Serpone N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 19790.
6. Jing D., Guo L., Zhao L. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7087.
7. Hao X.H., Guo L.J., Mao X. et al. // Ibid. 2003. V. 28. P. 55.
8. Zhu J., Zach M. // Current Opinion in Colloid Interface Science. 2009. V. 14. P. 260.
9. Alexander B.D., Kulesza P.J., Rutkowska L. et al. // Journal of Materials Chemistry. 2008. V. 18. P. 2298.
10. Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C. // International Journal of Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 991.
11. Choi W. // Catalysis Surveys from Asia. 2006. V. 10. № 1. P. 16.
12. Zou Y., Guo C., Cao X. et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 6. P. 106270.
13. Wei L., Zeng D., Xie Z. et al. // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 15. April.
14. Zhang M., Chen Y, Chang J. et al. // JACS. 2021. V. 1. P. 212.
15. Пармон В.Н. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 1703.
16. Preethi V., Kanmani S. // Materials Science Semiconductors Processing. 2013. V. 16. P. 561.
17. Buehler N., Meier K., Reber J.F. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3261.
18. Zhang G., Zhang W., Crittenden J. et al. // Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2014. V. 6. P. 033131.
19. Yan H., Yang J., Ma G. et al. // J. Catal. 2009. V. 266. P. 165.
20. Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al. // Small. 2012. V. 8. P. 291.
21. Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al. // Journal of Materials Chemistry A. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
22. Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q. et al. // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1312.
23. Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. P. 115.
24. Lv F., Hung W. // Cell Reports Physical Science. 2021. V. 2. № 12. P. 100652.
25. Zhang C., Chu S., Liu B. et al. // Applied Surface Science. 2021. V. 569. P. 150987.
26. Chen Y., Yang D., Gao Y. et al. // AAAS Research. 2021. P. 9798564.
27. Liu X., Sayed M., Bie C. et al. // Journal of Materials. 2021. V. 7. № 3. P. 419.
28. Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E. et al. // Pure. Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 913.
29. Аракелян В.М., Арутюнян В.М., Шахназарян Г.Э. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2006. Т. 43. № 11. С. 78.
30. Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnyaya E.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
31. Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnyaya E.G., Trenikhin M.V. // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
32. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высшая школа, 1986. 495 с.
33. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высш. шк., 1988. 383 с.
34. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб.: "Иван Федоров", 2003. 240 с.
35. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Высш. школа, 1991. 318 с.