ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1670–1673

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 544.32

О ВЛИЯНИИ ЖЕРТВЕННЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДЫ СУСПЕНЗИЯМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2023 г. О. А. Федяева[a],*, Е. Г. Пошелюжная[a]

[a]*Омский государственный технический университет, Омск, Россия*

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

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.
После доработки 21.02.2023 г.
Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методом люминесценции определена концентрация пероксида водорода в подвергнутых облучению суспензиях сульфида кадмия, содержащих добавки сульфита натрия, уксусной и муравьиной кислот. Установлено, что взаимодействие данных жертвенных реагентов с пероксидом водорода приводит к полному или частичному его удалению из растворов.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотокатализатор, пероксид водорода, водород

DOI: 10.31857/S0044453723110080, **EDN:** DMGFNN

Фотокаталитическое получение молекулярного водорода путем расщепления воды – это устойчивая технология производства универсального экологически чистого топлива [1]. Одним из ограничений применения фотокатализа для разложения воды является низкая его эффективность, поскольку одновременное окисление и восстановление воды приводит к рекомбинации образующихся кислорода и водорода, что снижает квантовую эффективность процесса. В настоящее время большое внимание уделяется получению водорода путем восстановления воды с использованием жертвенных реагентов в качестве доноров электронов.

Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия является одним из наиболее изученных. Недостатком данного материала, как и большинства сульфидов металлов, является быстрая рекомбинация фотогенерированных электронно-дырочных пар, фотокоррозия и агрегация наночастиц. Согласно [2–4], при фотокоррозии сульфида кадмия сульфид-ионы на его поверхности быстро окисляются до серы за счет реакции с фотогенерированными дырками по уравнению:

$$CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{+2} + S.$$

Для уменьшения фотокоррозии и повышения фотокаталитической активности CdS используют жертвенные реагенты, такие как сульфид S^{2-}, сульфит SO_3^{2-}, смесь $S^{2-} - SO_3^{2-}$ [5–14], глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота, триэтаноламин, карбоновые кислоты, хлор- и фосфорорганические соединения, азокрасители [11–19]. Эти вещества являются донорами электронов, необратимо поглощают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов. Поскольку кислород не производится, то обратная реакция с образованием воды подавляется и увеличивается выход водорода. Однако выход водорода может быть снижен за счет конкурирующих реакций с продуктами, образующимися при окислении жертвенных реагентов [20]. При изучении фотокаталитического восстановления воды частицами сульфида кадмия, содержащими молекулярную серу, в продуктах реакции нами был обнаружен пероксид водорода, который участвует в превращении серы в сероводород, в сульфит- и сульфат-ионы [21].

Целью данной работы явилось определение концентрации пероксида водорода, образующегося в подвергнутых облучению суспензиях сульфида кадмия, содержащих добавки сульфита натрия, уксусной и муравьиной кислот, и рассмотрение возможных взаимодействий пероксида водорода с данными жертвенными реагентами.

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 высушивании в вакуумном шкафу при давлении 0.01 МПа и температуре 423 K в течение 6 ч. Синтезированные частицы содержат

Таблица 1. Результаты определения концентрации пероксида водорода в фильтратах суспензий сульфида кадмия, подвергнутых облучению в течение 40 мин. Масса растворенных частиц CdS и состав Cd_xS_{1-x} после растворения в воде

Характеристика	Суспензия CdS в воде	Суспензия CdS в воде с 0.5 мл 0.1 н. HCOOH	Суспензия CdS в воде с 0.5 мл 0.1 н. CH_3COOH	Суспензия CdS в воде с 1 мл 0.02 М Na_2SO_3	Суспензия CdS в воде с 0.5 мл 0.1 н. HCOOH и 1 мл 0.02 М Na_2SO_3	Суспензия CdS в воде с 0.5 мл 0.1 н. CH_3COOH и 1 мл 0.02 М Na_2SO_3
H_2O_2, моль/л	0.053	0	0	0.023	0.024	0.017
Масса растворенного CdS, мг	2.7	2.2	2.1	1.7	1.8	5.0
Состав x, мол. доли	0.1164	0.1166	0.1196	0.1148	0.1163	0.1223

Примечание. Масса навески CdS 0.1 г, объем воды 37 мл.

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 [22, 23].

Реакцию фотокаталитического восстановления воды проводили в газометре. 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, жертвенный реагент или их смесь. В качестве жертвенных реагентов использовали 0.02 М раствор Na_2SO_3, 0.1 н. растворы HCOOH и CH_3COOH. Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновыйа термодатчик и магнитная мешалка [24]. Содержание пероксида водорода в дистиллированной воде и суспензиях CdS, подвергнутых облучению, определяли методом люминесценции на приборе “Флюорат 02–3М” по разработанной нами методике [22]. Результаты анализа фильтратов суспензий и состава частиц представлены в таблице 1.

Согласно полученным данным, пероксид водорода в облученных образцах дистиллированной воды и в фильтратах суспензий с добавками муравьиной и уксусной кислот не был обнаружен. Наибольшее содержание H_2O_2 оказалось в суспензии с дистиллированной водой, а наименьшее – в суспензии с добавкой смеси CH_3COOH и Na_2SO_3. Следует отметить, что добавление жертвенных реагентов снижает фотокоррозию частиц сульфида кадмия. Исключение составляет смесь уксусной кислоты и сульфита натрия, при добавлении которой в суспензию происходит увеличение фотокорозии частиц в 1.85 раза по сравнению с фотокоррозией частиц в дистиллированной воде. Наилучшую защиту от фотокоррозии CdS показал сульфит натрия, так как потеря массы частиц минимальна.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим процесс фотохимического расщепления воды суспензией CdS в присутствии жертвенных реагентов. Под действием УФ-излучения в объеме полупроводника образуется свободный электрон (e) и свободная дырка (h^+), которые мигрируют по кристаллической решетке, локализуются на структурных дефектах или рекомбинируют [25]:

$$CdS + h\nu \rightarrow e + h^+.$$

Адсорбированные на координационно-ненасыщенных атомах поверхности полупроводника молекулы воды образуют донорно-акцепторные комплексы [26], которые служат ловушками для фотогенерированных дырок:

$$H_2O^{+\delta} - Me^{-\delta}.$$

При участии дырок и электронов решетки на поверхности фотокатализатора в водных растворах могут происходить следующие процессы:

$$H_2O^{+\delta} - Me^{-\delta} + h^+ \rightarrow HO^{\bullet}_{(адс)} + H^+_{(адс)},$$

$$OH^-_{(адс)} + h^+ \rightarrow HO^{\bullet}_{(адс)},$$

$$2H^+_{(адс)} + 2e \rightarrow H_2,$$

$$H_2 + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + H^{\bullet} \text{ [27].}$$

Рекомбинация гидроксильных радикалов приводит к образованию пероксида водорода, который может связывать фотогенерируемые электроны и препятствовать реакции восстановления воды:

$$HO^{\bullet}_{(адс)}(HO^{\bullet}) \rightarrow H_2O_{2(адс)},$$

$$H_2O_{2(адс)} + e \rightarrow H_2O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^-_{(адс)} + HO^{\bullet}_{(адс)} \text{ [28]},$$

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-.$$

Не исключено также, что пероксид водорода будет вступать во взаимодействие с жертвенными реагентами и образовывать с ними побочные продукты.

Известный в настоящее время механизм реакции фотокаталитического выделения водорода из воды в присутствии жертвенного реагента сульфита натрия представляют следующими уравнениями [29, 30]:

$$SO_3^{2-} + h\nu \rightarrow SO_3^{2-\bullet},$$
$$SO_3^{2-\bullet} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e, \quad (1)$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-. \quad (2)$$

При этом допускают, что фотокаталитическое окисление сульфита натрия в водных суспензиях полупроводника будет индуцировать также и другие реакции. Так, обнаруженный нами пероксид водорода, будет, скорее всего, восстанавливаться электронами, высвобождающимися при окислении радикалов $SO_3^{2-\bullet}$, по реакции:

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-.$$

Суммарная окислительно-восстановительная реакция с участием радикалов $SO_3^{2-\bullet}$ и пероксида водорода будет иметь вид:

$$SO_3^{2-\bullet} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O.$$

За счет связывания пероксида водорода радикалами $SO_3^{2-\bullet}$ его концентрация в суспензии уменьшается в 2.3 раза по сравнению с суспензией без добавления Na_2SO_3.

Использование в качестве жертвенных реагентов муравьиной и уксусной кислот приводит к полному удалению пероксида водорода из раствора. Это может быть связано с реакцией пероксида водорода с данными реагентами с образованием пермуравьиной и перуксусной кислот, которые разлагаются с выделением кислорода:

$$HCOOH + H_2O_2 \rightarrow HCOOOH + H_2O,$$
$$CH_3COOH + H_2O_2 \rightarrow CH_3COOOH + H_2O,$$
$$HCOOOH \rightarrow HCOOH + 0.5O_2,$$
$$CH_3COOOH \rightarrow CH_3COOH + 0.5O_2.$$

При использовании сульфит-формиатной и сульфит-ацетатной смесей в составе продуктов реакций снова появляется пероксид водорода. Его содержание в сульфит-формиатном растворе суспензий немного больше, чем в сульфит-ацетатном. Поскольку при подкислении сульфита натрия муравьиной или уксусной кислотами происходит выделение диоксида серы, то пероксид водорода не успевает взаимодействовать этими кислотами и накапливается в суспензии:

$$Na_2SO_3 + 2HCOOH \rightarrow 2HCOONa + SO_2 + H_2O,$$
$$Na_2SO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CH_3COONa + SO_2 + H_2O.$$

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что при облучении суспензий сульфида кадмия в растворе появляется пероксид водорода, который препятствует реакции восстановления воды. Взаимодействие жертвенных реагентов с пероксидом водорода приводит к полному или частичному его удалению из растворов. Обнаружение пероксида водорода в суспензиях сульфида кадмия позволило уточнить известные предполагаемые схемы механизмов реакций фотохимического выделения водорода из водных суспензий, содержащих жертвенные реагенты. Добавки в суспензии растворов сульфита натрия, муравьиной и уксусной кислот уменьшают фотокоррозию частиц CdS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mohsin M., Ishaq T., Bhatti I.A. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. P. 546.
2. *Shi Z., Dong X., Dang H.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 5908.
3. *Cai J., Shen J., Zhang X., Ng Y.H. et al.* // Nanostructures: A Review. Small. 2019. V. 3. P. 1800184.
4. *Wang C., Wang, L., Jin, J., Liu, J. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 188. P. 351.
5. *Пармон В.Н.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 1703.
6. *Saadi S., Bouguelia A., Derbal A., Trari M.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2007. V. 187. P. 97.
7. *Peng T.Y., Li K., Zeng P. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 22720.
8. *Boudjemaa A., Bouarab R., Saadi S. et al.* // Appl. Energy 2009. V. 86. P. 1080.
9. *Yao W.F., Song X.L., Huang C.P. et al.* // Catal. Today 2013. V. 199. P. 42.
10. *Preethi V., Kanmani S.* // Materials Science Semiconductors Processing. 2013. V. 16. P. 561.
11. *Buehler N., Meier K., Reber J.F.* // J. of Physical Chemistry. 1984. V. 88. P. 3261.
12. *Zhang G., Zhang W., Crittenden J. et al.* // J. of Renewable and Sustainable Energy. 2014. V. 6. P. 033131.
13. *Yan H., Yang J., Ma G. et al.* // J. Catal. 2009. V. 266. P. 165.
14. *Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al.* // Small. 2012. V. 8. P. 291.
15. *Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al.* // J.of Materials Chemistry A. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
16. *Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q., Lu G.X., Li S.B.* // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1312.
17. *Li Y., Du J., Peng S., Xie D., Lu G., Li S.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 8. P. 2007.
18. *Kumaravel V., Imam M.D., Badreldin A. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. P. 276.
19. *Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. P. 115.
20. *Schneider J., Bahnemann D.W.* // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 3479.

21. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2022. V. 96. № 9. P. 2038.
22. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
23. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G., Trenikhin M.V.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
24. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высшая школа, 1986. 495 с.
25. *Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф.* Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. 288 с.
26. *Федяева О.А.* // Вестн. Иркутского гос. технического ун-та. 2011. Т. 52. № 5. С. 134.
27. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. М.: Высшая школа, 1988. 383 с.
28. *Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 2. С.125.
29. *Linkous C.A., Huang C., Fowler J.R.* // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2004. V. 168. P. 153.
30. *Huang C., Linkous C.A., Adebiyi O., T-Raissi A.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 5283.