ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1806–1811

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 544.32

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СМЕСЕЙ СУЛЬФИТА НАТРИЯ, МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 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 19.03.2023 г.
После доработки 19.03.2023 г.
Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методами измерения электродвижущих сил и газометрии изучена реакция фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия, содержащими смеси растворов сульфита натрия, муравьиной и уксусной кислот. Установлено, что на аноде в сульфитно-ацетатных растворах суспензий окисляются сульфит-ионы, а в сульфитно-формиатных растворах протекают реакции окисления сульфит-ионов и муравьиной кислоты. В составе продуктов фотохимической реакции обнаружен пероксид водорода, который участвует в окислении радикалов сульфит-ионов, молекулярной серы, входящей в состав частиц CdS, и препятствует реакции восстановления воды.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотокатализатор, электродвижущие силы, водород, пероксид водорода, жертвенные реагенты

DOI: 10.31857/S0044453723120087, **EDN:** NTZERY

Фотокаталитическое получение молекулярного водорода путем расщепления воды – это новая технология производства универсального экологически чистого топлива. Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия является одним из наиболее изученных материалов. Он имеет ширину запрещенной зоной 2.42 эВ, может поглощать видимый и ультрафиолетовый свет в пределах длины волны ≤514 нм. Недостатком данного материала, как и большинства сульфидов металлов, является быстрая рекомбинация фотогенерированных электронно-дырочных пар, фотокоррозия и агрегация наночастиц. Согласно [1–3], при фотокоррозии сульфида кадмия в отсутствии кислорода сульфид-ионы на его поверхности окисляются фотогенерированными дырками до молекулярной серы по уравнению:

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

В присутствии кислорода фоторазложение CdS протекает с образованием сульфат-ионов:

$$CdS + 2O_2 \rightarrow Cd^{+2} + SO_4^{2-}.$$

Для уменьшения фотокоррозии и повышения фотокаталитической активности CdS используют жертвенные реагенты, такие как сульфид S^{2-}, сульфит SO_3^{2-}, смесь $S^{2-} - SO_3^{2-}$ [4–13], глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота, триэтаноламин, карбоновые кислоты и др. [10–18]. Эти вещества являются донорами электронов, необратимо поглощают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов.

Настоящая работа является продолжением исследований фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия в присутствии жертвенных реагентов методом измерения электродвижущих сил. Ранее нами было установлено, что на электроде в суспензиях CdS в дистиллированной воде и в растворе сульфита натрия протекают реакции с выделением водорода и окисления сульфит-ионов [19]. В продуктах реакции обнаружен пероксид водорода, который участвует в превращении сульфит-ионов и молекулярной серы, содержащейся в составе частиц CdS, в сульфат-ионы. Целью данной работы явилось изучение влияния смеси растворов сульфита натрия, муравьиной и уксусной кислот на фотохимическое восстановление воды и фотокоррозию частиц сульфида кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали частицы сульфида кадмия, полученные химическим осаждением из 0.1 М растворов солей Na_2S и $CdCl_2$, и после-

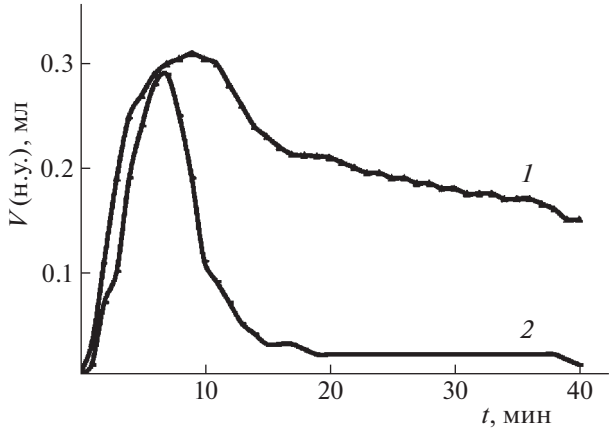

Рис. 1. Кривые выделения газообразных продуктов из суспензииCdSc добавлением растворов HCOOH и Na_2SO_3 (*1*), CH_3COOH и Na_2SO_3 (*2*) от времени облучения.

дующем высушивании в вакууме при давлении 0.01 МПа и температуре 423 K в течение 6 ч. Согласно [20, 21], 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 суспензий 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, 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3 и 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной или уксусной кислоты. Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновый термодатчик и магнитная мешалка [22]. 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, в продуктах реакции фотокаталитического восстановления воды в сульфитно-ацетатном растворе суспензий были обнаружены (в об. %): H_2 – 9.38, CH_4 – 10.94, CO_2 – 2.18, C_2H_6 – 5.16. Продуктами реакции в сульфитно-формиатном растворе суспензий оказались (в об. %): H_2 – 13.56 и CO_2 – 8.52.

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

$$V_{\text{газа}}(\text{н.у.}) = \frac{V_{\text{опыт газа}}(P_{\text{бар}} - P_{H_2O}) \times 273}{101\,325(273 + t_{\text{опыт}})},$$

$V_{\text{опыт газа}}$ – экспериментальный объем газа, мл; $P_{\text{бар}}$ – барометрическое давление, Па; P_{H_2O} – 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. 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, добавляли 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3 и 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной (или уксусной) кислоты. В оба стакана погружали комбинированные электроды для измерения pH. Перемешивание растворов в стаканах осуществляли магнитными мешалками.

Результаты газометрических исследований, представленные на рис. 1, показали, что наибольшее выделение газов происходит из сульфитно-формиатного раствора суспензий, а наименьшее – из сульфитно-ацетатного раствора. Максимальное давление газов в реакторе с суспензией CdS в сульфитно-формиатном растворе составило 0.0034 атм, а через 40 мин от начала реакции – 0.0017 атм. В суспензии в сульфитно-ацетатном растворе эти параметры оказались равными 0.0032 атм и 0.0002 атм.

Результаты газометрических измерений оказались в соответствии с результатами измерения электродвижущих сил и pH полуэлементов (рис. 2, 3). Исследования показали, что одновременно с уменьшением количества газа в реакционной колбе ЭДС-цепи, водородные показатели в суспензиях продолжают увеличиваться.

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

$$(-)\text{Cu, CdS, кислота, } Na_2SO_3,$$
$$H_2|2H^+(C_1)|H_2O|H_2|2H^+(C_2),\text{Cu}\,(+).$$

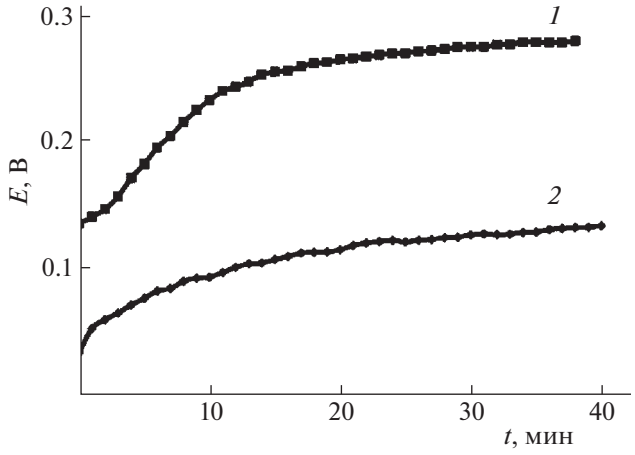

Рис. 2. Кривые изменения ЭДС гальванического элемента в реакции фотовосстановления воды в суспензии CdS с добавлением растворов HCOOH и Na_2SO_3 (*1*), CH_3COOH и Na_2SO_3 (*2*) от времени облучения.

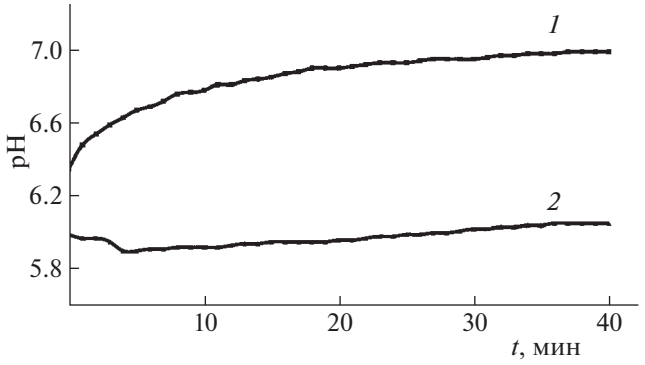

Рис. 3. Изменения pH среды полуэлементов с суспензией CdS от времени облучения: суспензия с добавлением растворов HCOOH и Na_2SO_3 (*1*), суспензия с добавлением растворов CH_3COOH и Na_2SO_3 (*2*).

Рассмотрим возможные реакции, протекающие на электродах в гальванических элементах.

Потенциал электродов для реакции $2H^+ + 2e = H_2$ при pH < 7, согласно [23], рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi^0_{2H^+/H_2} + \frac{0.059}{1}\left(\lg a_{H^+} - \frac{1}{2}\lg P_{H_2}\right).$$

Потенциал реакции $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ определяется по уравнению:

$$\varphi_{O_2/H_2O} = \varphi^0_{O_2/H_2O} + \frac{0.059}{4}\left(4\lg a_{H^+} + \lg P_{O_2}\right),$$

$$\varphi^0_{O_2/H_2O} = 1.23 \text{ В}.$$

Потенциал реакции $O_2 + H_2O + 2e = HO_2^- + OH^-$ рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = \varphi^0_{O_2/OH^-} + \frac{0.059}{2}\times$$
$$\times\left(\lg P_{O_2} - \lg a_{HO_2^-} - \lg a_{OH^-}\right),$$

$$\varphi^0_{O_2/OH^-} = -0.427 \text{ В}.$$

Потенциал реакции $HCOOH - 2e = CO_2 + 2H^+$ определяется по уравнению:

$$\varphi_{CO_2/HCOOH} = \varphi^0_{CO_2/HCOOH} + \frac{0.059}{2}\times$$
$$\times\left(\lg P_{CO_2} + 2\lg a_{H^+} - \lg a_{HCOOH}\right),$$

$$\varphi^0_{CO_2/HCOOH} = -0.14 \text{ В}.$$

При вычислении электродных потенциалов учтем парциальные давления газов и активности ионов, находящихся в растворе. По стандартным методикам в суспензиях CdS, подвергнутых облучению в течение 40 мин, были определены ионы SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^- [24]. Ионы Cd^{+2} определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Квант-2а. Содержание пероксида водорода в суспензиях CdS определяли методом люминесценции на приборе "Флюорат 02-3М" по разработанной нами методике [20]. Результаты химического анализа фильтратов суспензий представлены в таблице 1.

Согласно полученным данным, в фильтратах суспензий присутствует пероксид водорода. Его содержание в сульфитно-формиатном растворе суспензий больше, чем в сульфитно-ацетатном растворе. При этом концентрация ионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-} в сульфитно-ацетатном растворе значительно выше, чем в сульфитно-формиатном. Возможно, в присутствии уксусной кислоты большее количество пероксида водорода вступает во взаимодействие с молекулярной серой, содержащейся в составе частиц CdS, с образованием диоксида серы:

$$S + H_2O_2 \leftrightarrow H_2S + O_2,$$

$$2H_2S + 3O_2 \leftrightarrow 2SO_2 + 2H_2O \text{ [21]}.$$

Кроме того, выделение диоксида серы происходит в результате подкисления сульфита натрия муравьиной или уксусной кислотой. Пероксид водорода не успевает взаимодействовать этими кислотами и накапливается в растворе. Реакции в сульфитно-формиатном и сульфитно-ацетатном растворах суспензий можно представить следующими уравнениями:

$$Na_2SO_3 + 2HCOOH \rightarrow 2HCOONa + SO_2 + H_2O,$$

$$Na_2SO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COONa +$$
$$+ SO_2 + H_2O,$$

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3 \leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow 2H + SO_3^{2-},$$
$$H_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2H_2SO_4.$$

Появление в растворе ионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-}, изменение водородного показателя pH свидетельствуют о протекании в гальваническом элементе анодной реакции:

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SO_4^{2-} + H_2O \varphi^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} =$$
$$= -0.93 \text{ В [23].}$$

$$\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = \varphi^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} + \frac{0.059}{2} \times$$
$$\times \left(\lg a_{SO_4^{2-}} - \lg a_{SO_3^{2-}} - 2\lg a_{OH^-}\right).$$

Результаты расчета потенциалов электродов гальванических элементов и их ЭДС также представлены в таблице 1.

Сравнение экспериментальных (рис. 2) и теоретических значений ЭДС, рассчитанных по электродным потенциалам катода и анода показало, что в гальваническом элементе на каждом из электродов могут протекать несколько реакций. Так, на аноде в сульфитно-ацетатном растворе суспензий окисляются ионы SO_3^{2-}, а в сульфитно-формиатном растворе происходит окисление SO_3^{2-} и муравьиной кислоты. На катоде протекают реакции восстановления протонов и двухэлектронное восстановление кислорода.

В соответствии с полученными экспериментальными результатами справедливы следующие рассуждения. Известный в настоящее время механизм реакции фотокаталитического выделения водорода из воды в присутствии жертвенного реагента сульфита натрия представляют уравнениями [25, 26]:

$$SO_3^{2-} + h\nu \rightarrow SO_3^{2-\bullet},$$
$$SO_3^{2-\bullet} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e,$$
$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-.$$

При этом допускают, что фотокаталитическое окисление сульфита натрия в водных суспензиях полупроводника будут индуцировать также и другие реакции. Так, обнаруженный нами пероксид

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 с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора HCOOH и 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3		Суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора CH_3COOH и 1 мл 0.02 М раствора Na_2SO_3	
	Анод	Катод	Анод	Катод
pH	6.99	6.30	6.05	6.45
Содержание в фильтрате				
Cd^{+2}, мг	0.9825	–	0.8180	–
SO_4^{2-}, мг	3.3	–	10.6	–
SO_3^{2-}, мг	0.9	–	3.3	–
HCO_3^-, мг	3.04	–	0.61	–
H_2O_2, моль/л	0.024	0.000	0.017	0.000
Масса растворенного CdS, мг	1.8	–	5.0	–
Парциальные давления				
H_2, атм	2.26×10^{-4}	0.0061	2.09×10^{-5}	0.0061
CO_2, атм	1.42×10^{-4}	–	4.85×10^{-6}	–
Электродные потенциалы, В	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.3048$ $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.5021$ $\varphi_{HCOOH/CO_2} = -0.5812$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.3064$ $\varphi_{O_2/H_2O} = 0.8213$ $\varphi_{O_2/OH^-} = -0.2738$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.2195$ $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.4483$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.3152$ $\varphi_{O_2/H_2O} = 0.8124$ $\varphi_{O_2/OH^-} = -0.2783$
Теоретическое значение E, В	0.1957–0.3074		0.1331–0.1700	

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:

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

Добавление в суспензию CdS сульфита натрия и муравьиной кислоты приводит к появлению в составе газообразных продуктов водорода и углекислого газа, а в составе раствора – гидрокарбонат-ионов. Это позволяет считать, что муравьиная кислота подвергается декарбоксилированию за счет окисления ее молекул и формиат-ионов гидроксильными радикалами, образующимися при облучении воды, и дырками полупроводника. Ион-радикалы углекислого газа окисляются с образованием гидрокарбонат-ионов и углекислого газа [27–30]:

$$HCOO^- + HO^\bullet \rightarrow H_2O + CO_2^{\bullet-},$$

$$HCOO^- + h^+ \rightarrow H^+ + CO_2^{\bullet-},$$

$$HCOOH^{+\delta} - Me^{-\delta} + h^+ \rightarrow CO_2 + H_2,$$

$$CO_2^{\bullet-} + HO^\bullet \rightarrow HCO_3^-,$$

$$CO_2^{\bullet-} + h^+ \rightarrow CO_2.$$

В суспензии, содержащей добавки сульфита натрия и уксусной кислоты, в составе газообразных продуктов присутствуют водород, углекислый газ, метан и этан, а в составе раствора – HCO_3^-. Возможные реакции с участием адсорбированных молекул кислоты, ацетат-ионов и дырок полупроводника имеют вид:

$$CH_3COOH^{+\delta} - Me^{-\delta} + h^+ \rightarrow CO_2 + CH_4,$$

$$CH_3COO^- + h^+ \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 \text{ [31]},$$

$$2CH_3^\bullet \rightarrow CH_3{-}CH_3,$$

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-.$$

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что при облучении суспензий сульфида кадмия, содержащих смеси жертвенных реагентов из сульфита натрия, муравьиной или уксусной кислоты, в растворе появляется пероксид водорода, который участвует в окислении радикалов $SO_3^{2-\bullet}$, молекулярной серы, входящей в состав частиц CdS, и препятствует реакции восстановления воды. Обнаружение пероксида водорода в суспензиях сульфида кадмия позволило уточнить известные предполагаемые схемы механизмов реакций фотохимического выделения водорода из водных суспензий, содержащих жертвенные реагенты. В гальваническом элементе на аноде в сульфитно-формиатном растворе суспензий при облучении протекают реакции окисления SO_3^{2-} и муравьиной кислоты, а в сульфитно-ацетатном растворе происходит окисление SO_3^{2-}. Количество выделяющегося водорода в сульфитно-ацетатном растворе суспензий на 4.18% меньше, чем в сульфитно-формиатном растворе. Фотокоррозия частиц CdS в сульфитно-формиатном растворе уменьшается в 1.5 раза по сравнению с фотокоррозией в дистиллированной воде, а в сульфитно-ацетатном растворе она усиливается в 1.85 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shi Z., Dong X., Dang H.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 5908.
2. *Cai J., Shen J., Zhang X. et al.* // Nanostructures: A Review. Small. 2019. V. 3. P. 1800184.
3. *Wang C., Wang L., Jin J. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 188. P. 351.
4. *Пармон В.Н.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 1703.
5. *Saadi S., Bouguelia A., Derbal A., Trari M.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2007. V. 187. P. 97.
6. *Peng T.Y., Li K., Zeng P. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 22720.
7. *Boudjemaa A., Bouarab R., Saadi S. et al.* // Appl. Energy. 2009. V. 86. P. 1080.
8. *Yao W.F., Song X.L., Huang C.P. et al.* // Catal. Today. 2013. V. 199. P. 42.
9. *Preethi V., Kanmani S.* // Materials Science Semiconductors Processing. 2013. V. 16. P. 561.
10. *Buehler N., Meier K., Reber J.F.* // J. of Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3261.
11. *Zhang G., Zhang W., Crittenden J. et al.* // J. of Renewable and Sustainable Energy. 2014. V. 6. P. 033131.
12. *Yan H., Yang J., Ma G. et al.* // J. Catal. 2009. V. 266. P. 165.
13. *Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al.* // Small. 2012. V. 8. P. 291.
14. *Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al.* // J. of Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
15. *Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1312.
16. *Li Y., Du J., Peng S. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 8. P. 2007.
17. *Kumaravel V., Imam M.D., Badreldin A. et al.* // Catalysts. 2019.V. 9. № 3. P. 276.
18. *Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. P. 115.
19. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 9. P. 2038.

20. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
21. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G., Trenikhin M.V.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
22. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высш. школа, 1986. 495 с.
23. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой – СПб.: "Иван Федоров", 2003. 240 с.
24. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Высш. школа, 1991. 318 с.
25. *Linkous C.A., Huang C., Fowler J.R.* // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2004. V. 168. P. 153.
26. *Huang C., Linkous C.A., Adebiyi O., T-Raissi A.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 5283.
27. *Bideau M., Claudel B., Faure L.* // J. Photochem. 1987. V. 39. № 1. P. 107.
28. *Harada H., Sacata T., Ueda T.* // J. American Chemical Society. 1985. V. 107. P. 1773.
29. *Sacata T., Kawai T., Hashimoto K.* // J. Physical Chemistry. 1984. V. 88. P. 2344.
30. *Bideau M., Claudel B., Otterbein M.* // J. Photochemistry. 1980. V. 14. P. 291.
31. *Carraway E.R., Hoffman A.J., Hoffman M.R.* // Environmental science and technology. 1991. V. 25. P. 786.