

УДК 541.145

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА, ДИОКСИДА ТИТАНА И ПЛАТИНЫ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПАРАМИ ВОДЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

© 2021 г. Д. В. Марковская^а, М. Н. Люлюкин^а, А. В. Журенок^а, Е. А. Козлова^{а, *}

^аФГБУН ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: kozlova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

В ходе работы были синтезированы и охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии диффузного отражения (СДО) фотокатализаторы $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$. Каталитические свойства полученных образцов были исследованы в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды под действием излучения видимого диапазона (400–510 нм, максимальная интенсивность излучения наблюдается при длине волны 450 нм). Наибольшую каталитическую активность продемонстрировали 20% $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/TiO_2$ и 50% $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/TiO_2$. Было изучено влияние порядка нанесения компонентов Pt, $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ и TiO_2 на эффективность фотокаталитических процессов. Самые высокие значения скоростей реакции были получены на фотокатализаторе 50% $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/1\%Pt/TiO_2$ и составили 4.2 мкмоль $ч^{-1} г^{-1}$ монооксида углерода, 0.6 мкмоль $ч^{-1} г^{-1}$ метана.

Ключевые слова: фотокатализ, восстановление диоксида углерода, диоксид титана, $Cd_{1-x}Zn_xS$, платина, видимое излучение

DOI: 10.31857/S0453881121040109

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические потребности человечества ежегодно возрастают [1]. Несмотря на прогресс в развитии альтернативных источников энергии, значительная часть тепла вырабатывается за счет сгорания органических веществ до углекислого газа и воды. Диоксид углерода способен поглощать инфракрасное излучение, вследствие чего его относят к категории парниковых газов [2], содержание которых в атмосфере необходимо контролировать. За последние 50 лет концентрация CO_2 в атмосфере выросла практически в два раза [3]. Следовательно, поиск химических процессов, проходящих с участием диоксида углерода и позволяющих снизить его концентрацию в атмосфере, – это актуальная задача современной науки.

Интересным решением вопроса об утилизации углекислого газа представляется его фотоката-

литическое восстановление, подобное процессу природного фотосинтеза. Данные процессы проходят в газовой фазе при комнатной температуре, продуктами являются ценные органические вещества (например, метан), источником энергии служит солнечный свет, вследствие чего фотокаталитическое восстановление углекислого газа привлекательно с экологической точки зрения [2]. Несмотря на большое число работ в этой области, задача поиска активных фотокатализаторов до сих пор не решена. Наиболее перспективным для осуществления фотокаталитических превращений представляется использование видимого света, поскольку его доля в солнечном спектре достаточно велика [4–7]. Твердые растворы сульфидов кадмия и цинка часто применяют в качестве фотокатализаторов, активирующихся под действием видимого излучения, поскольку варьирование состава твердого раствора позволяет изменять оптические свойства, положения уровней энергии краев валентной зоны и

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; СДО – спектроскопия диффузного отражения; ОКР – область когерентного рассеяния; W – скорость реакции.

зоны проводимости и таким образом управлять каталитической активностью образцов [8].

Ранее было показано, что фотокатализаторы на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ и $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}$ проявляют высокую каталитическую активность под действием освещения видимого диапазона [9]. Накопленные экспериментальные данные в области фотокаталитического выделения водорода или окисления паров органических веществ дают возможность определить две наиболее эффективных стратегии к повышению величин каталитической активности: нанесение благородных металлов [10–12] и создание композитных образцов на основе твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и других полупроводников, например, диоксида титана [13]. Среди благородных металлов особое внимание следует уделить платине [10, 11]. Интересной задачей является изучение возможности обеих стратегий улучшения каталитической активности в рамках одной работы. Таким образом, целью настоящего исследования было формирование активных композиционных материалов, состоящих из $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, TiO_2 и Pt, для процессов фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды, протекающего под действием видимого света.

В представленной работе синтезированы композитные фотокатализаторы $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ и $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$ с разными массовыми соотношениями компонентов, изучены их физико-химические свойства и каталитическая активность. Впервые получены образцы $\text{Pt}/\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$ и $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Фотокатализаторы $\text{Pt}/\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$ продемонстрировали более высокую эффективность фотокаталитического восстановления диоксида углерода парами воды по сравнению с серией образцов $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{Pt}/\text{TiO}_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление фотокатализаторов

Фотокатализаторы состава $y\%\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ (x – мольная доля цинка по отношению к общему содержанию переходных металлов в сульфидном фотокатализаторе, $x = 0.2–0.3$; y – массовое содержание соответствующего твердого раствора сульфидов кадмия и цинка в композитном фотокатализаторе, $y = 10, 20, 50$) были приготовлены по следующей методике: к водной суспензии диоксида титана Evonik P25 приливали рассчитанное количество 0.1 М растворов хлоридов кадмия и нитрата цинка (соотношение металлов $[\text{Cd}] : [\text{Zn}] = (1-x) : x$), добавляли стехиометрическое количество 0.1 М раствора гидроксида натрия и перемешивали в течение 15 мин. К полученной взвеси приливали двукратный избыток 0.1 М раствора сульфида натрия и перемешивали на маг-

нитной мешалке в течение часа. Осадок центрифугировали и несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего сушили при температуре 50°C.

Композитные фотокатализаторы, состоящие из диоксида титана, твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и платины, синтезировали по двум схемам (рис. 1). Согласно первой схеме на поверхность предварительно приготовленного образца $y\%\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ наносили платину методом химического восстановления платинохлороводородной кислоты избытком боргидрида натрия способом, описанном ранее в [14]. Полученные образцы $1\%\text{Pt}/y\%\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ ($x = 0.2, 0.3$; $y = 20, 50$) для краткости далее обозначены как **1Pt yCd-(1-x)**. По второй схеме поверхность диоксида титана Evonik P25 модифицировали платиной (1 мас. %) по методу химического восстановления [14], после чего на приготовленный образец наносили твердый раствор сульфида кадмия и цинка выбранного состава согласно методике двухстадийного синтеза [15], изложенной выше. Синтезированные таким образом фотокатализаторы $y\%\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/1\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ($x = 0.2, 0.3$; $y = 20, 50$) далее в тексте статьи обозначены как **yCd-(1-x) 1Pt**.

Изучение физико-химических и каталитических свойств приготовленных образцов

Фазовый состав синтезированных образцов изучали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия, излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Спектры диффузного отражения образцов регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 (“Perkin Elmer”, США) с приставкой для диффузного отражения RSA-PE-20 (“Labsphere”, США), в качестве стандартного образца использовали сульфат бария.

Каталитическую активность полученных фотокатализаторов исследовали в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа [9]. Эксперименты проводили в статическом реакторе объемом 130 мл при постоянном перемешивании. Исследуемый фотокатализатор, масса которого составила 30 мг, наносили на стеклянную пластину круглой формы площадью 9.1 см² и помещали на тефлоновую подложку в реактор. Перед началом эксперимента реактор предварительно продували аргоном в течение часа для удаления кислорода. После этого в реактор вносили 2 мл бидистиллированной воды и продували углекислым газом (“РТК Kriogen”, Россия, чистота >99.999%). Общее давление в реакторе составило 1 атм, начальное количество углекислого газа в реакторе – 5.24 ммоль. Реактор освещали в течение 10 ч светодиодом 450-LED, спектр которого содержит длины волн от 400 до 510 нм [9], мощ-

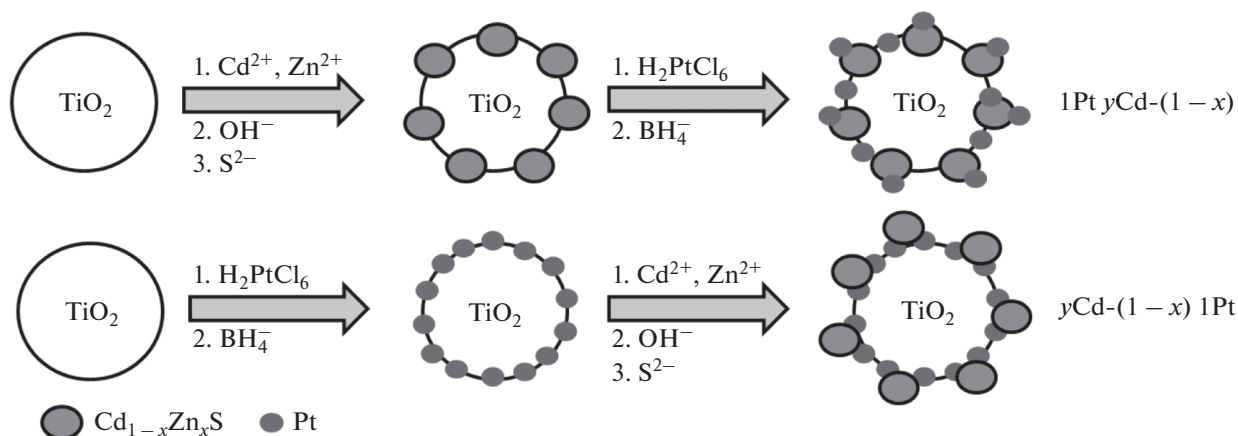


Рис. 1. Схемы синтеза трехкомпонентных композитных фотокатализаторов.

ность излучения 285 мВт/см². Качественный и количественный состав продуктов реакции анализировали методом газовой хроматографии (“Хромос”, Россия). В ходе экспериментов определяли количество выделяющихся водорода, метана и монооксида углерода; количество кислорода, образующегося в ходе фотокаталитических реакций, не измеряли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства приготовленных катализаторов

Фазовый состав приготовленных фотокатализаторов определяли методом РФА, полученные рентгенограммы показаны на рис. 2. Для всех фотокатализаторов были идентифицированы две политропные модификации диоксида титана – анатаз и рутил. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), оцененные по уравнению Шеррера, составили 85 нм для анатаза и 65 нм для рутила для всех анализируемых образцов. На рентгенограммах фотокатализаторов 20% $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$, 50% $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$, 20% $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$, 50% $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$ присутствует широкий пик небольшой интенсивности с максимумом около 44° (показан стрелкой на рис. 2). Этот пик можно отнести к твердым растворам сульфидов кадмия и цинка с разупорядоченной структурой [16]; состав твердых растворов соответствует заложенному на этапе приготовления образцов. Размер ОКР фазы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ равен менее 2 нм. По-видимому, по причине малых размеров и относительно небольшого содержания твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в фотокатализаторах 10% $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ и 10% $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$ пики, относящиеся к сульфидсодержащему компоненту, не идентифицируются на рентгенограммах.

Оптические свойства приготовленных фотокатализаторов изучали методом спектроскопии диффузного отражения. Спектры поглощения исследованных образцов представлены на рис. 3. Видно, что для всех композитных фотокатализаторов можно выделить две области поглощения: 350–400 и 400–550 нм. Первая область связана с поглощением диоксида титана [17–19], вторая характерна для твердых растворов сульфидов кадмия и цинка [9, 20–23]. Таким образом, фазовый состав приготовленных фотокатализаторов был подтвержден методами РФА и СДО.

Дополнительно были построены графики в координатах Таука (рис. 4) и рассчитаны края поглощения синтезированных фотокатализаторов (табл. 1). Из литературных данных известно, что края поглощения фотокатализаторов $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}$ и $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ составляют 470–500 нм в зависимости от метода приготовления образцов и их фазового состава [21–23]. При нанесении твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ на поверхность диоксида титана край поглощения смещается в синюю область, что может быть обусловлено генерированием электрон-дырочных пар под действием падающего излучения видимого диапазона и переносом электронной плотности из зоны проводимости $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в зону проводимости диоксида титана. Это явление описано для композитных образцов, в состав которых входят диоксид титана и сульфиды переходных металлов [8]. Следует отметить, что сдвиг края поглощения в синюю область спектра наблюдается для всех фотокатализаторов с одинаковым массовым содержанием твердого раствора при переходе от образцов $y\%\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ к образцам $y\%\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$, что связано с оптическими свойствами $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и характерно в случае уменьшения относительной доли кадмия в образце [9, 21, 23]. Для образцов, включающих разное количество $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$,

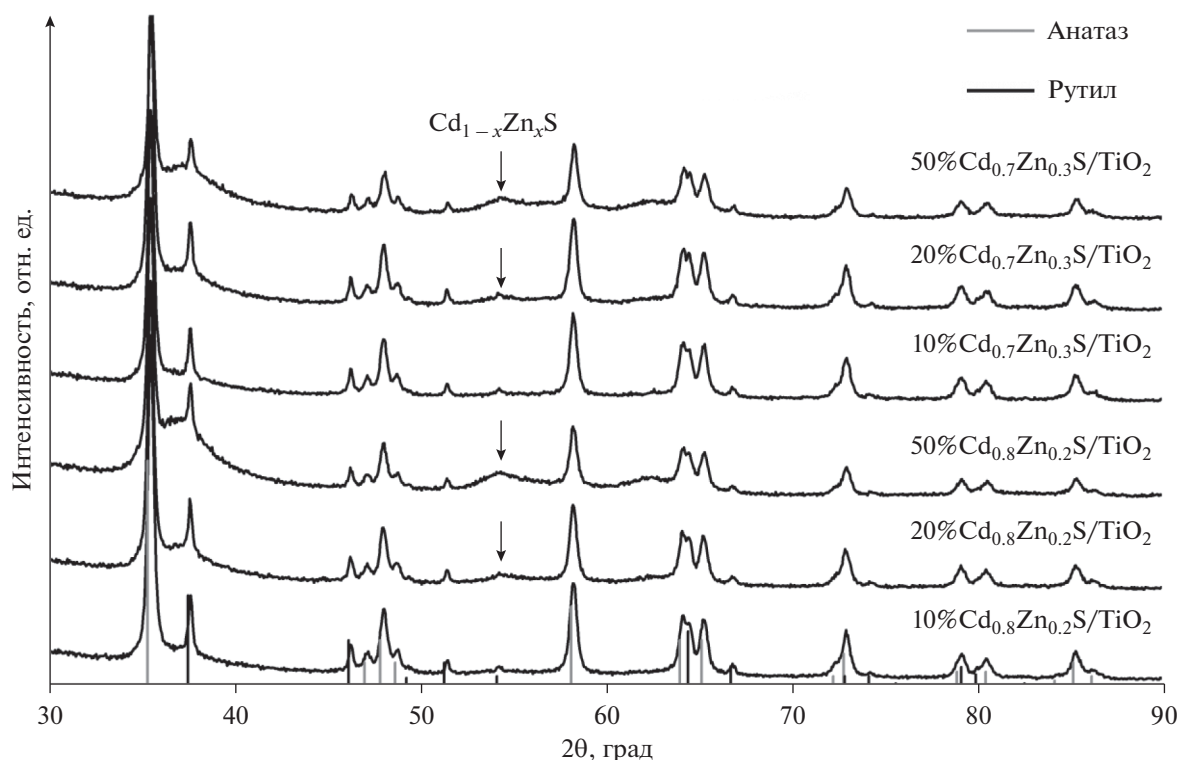


Рис. 2. Рентгенограммы фотокатализаторов $y\% \text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ и $y\% \text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$.

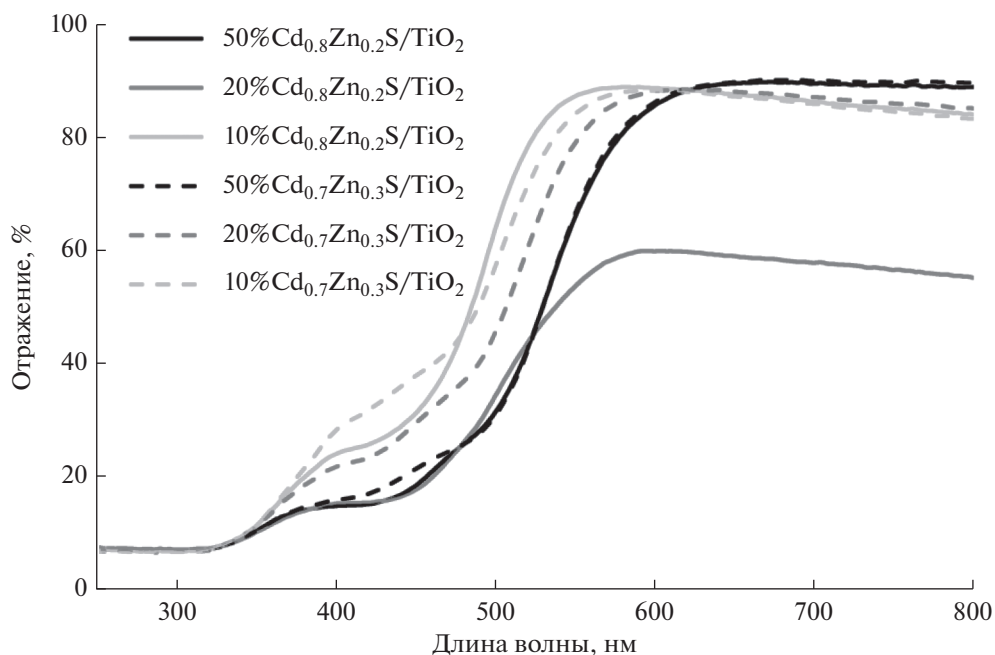


Рис. 3. Спектры отражения образцов $y\% \text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ и $y\% \text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$.

край поглощения изменяется в пределах экспериментальной погрешности. Аналогичная закономерность отмечается для образцов с разным содержанием $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}$, что согласуется с данными, описанными в литературе [22].

Каталитическая активность синтезированных образцов

Продуктами фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды, согласно литературным данным, могут быть монооксид уг-

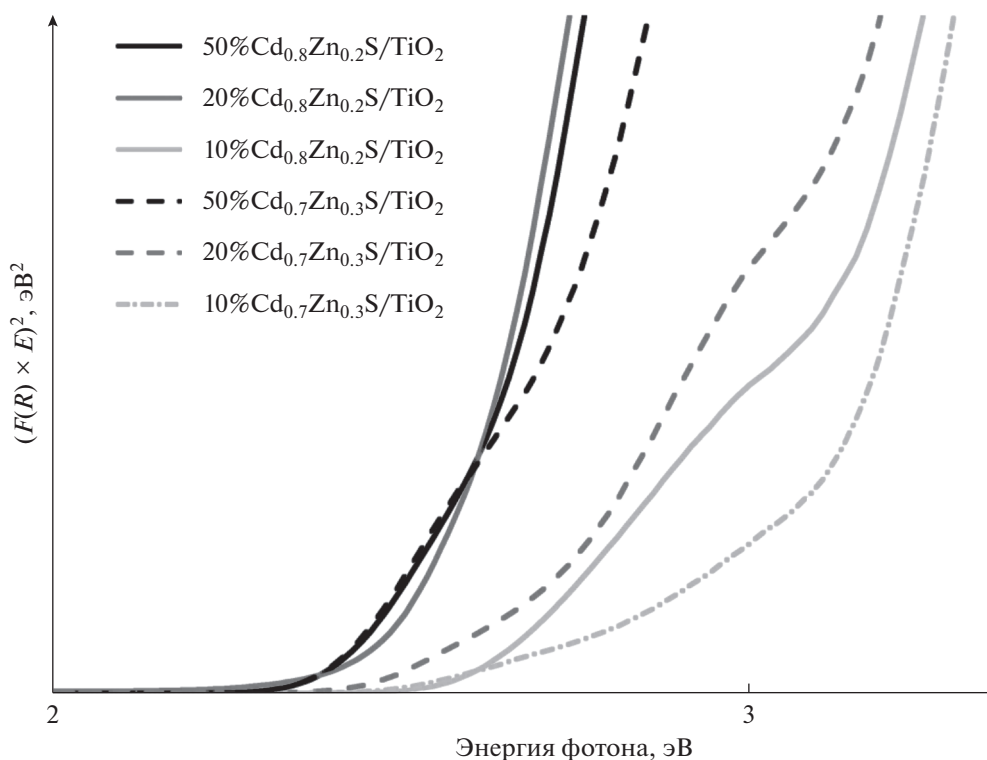
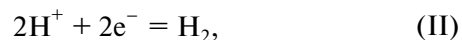
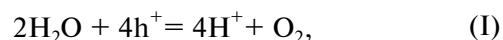


Рис. 4. Графики в координатах Таука, построенные для композитных катализаторов $y\%Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/TiO_2$ и $y\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$.

лерода [2, 14, 24], метан [2, 14, 25], метанол [2, 14, 26], формальдегид [2, 14], муравьиная кислота [2, 27]. В присутствии всех изученных в настоящей работе фотокатализаторов продуктами реакции были метан, монооксид углерода и водород, идентифицированные методом газовой хроматографии. Вероятно, в системе происходит образование протонов из воды (уравнение (I)), которые впоследствии могут связываться между собой с выделением молекулярного водорода (уравнение (II)) либо вступать в химические взаимодействия с углекислым газом (уравнения (III) и (IV)) [9]:



На первом этапе работы были исследованы каталитические свойства композитных образцов, в состав которых входят диоксид титана и твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xS$, показавшие высокую ак-

Таблица 1. Физико-химические и каталитические свойства фотокатализаторов $y\%Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$

Образец	Край поглощения, нм	$W(CO)$, мкмоль $г^{-1} ч^{-1}$	$W(CH_4)$, мкмоль $г^{-1} ч^{-1}$	$W(H_2)$, мкмоль $г^{-1} ч^{-1}$
$Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$	512	0.6 ± 0.3	0.02 ± 0.01	0.10 ± 0.05
$10\%Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/TiO_2$	471	0.3 ± 0.2	0.03 ± 0.02	0.24 ± 0.07
$20\%Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/TiO_2$	482	1.1 ± 0.6	0.53 ± 0.09	0.33 ± 0.06
$50\%Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/TiO_2$	479	1.1 ± 0.8	0.4 ± 0.2	0.5 ± 0.2
$Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$	500	0.4 ± 0.2	0.03 ± 0.01	0.10 ± 0.05
$10\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$	463	0.3 ± 0.2	0.22 ± 0.09	0.11 ± 0.07
$20\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$	464	0.9 ± 0.4	0.13 ± 0.07	0.10 ± 0.05
$50\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$	470	0.9 ± 0.3	0.4 ± 0.1	0.03 ± 0.02

тивность в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды [9]. Количественные показатели проведенных экспериментов приведены в табл. 1. Видно, что увеличение содержания твердых растворов сульфидов кадмия и цинка $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ и $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ с 10 до 20 мас. % сопровождается повышением скорости генерирования (I) монооксида углерода и метана. Это может быть связано с ростом доли частиц, чувствительных к действию излучения видимого диапазона, что способствует увеличению количества генерируемых электрон-дырочных пар, участвующих в последующих окислительно-восстановительных превращениях. Следует отметить, что повышение содержания фазы $Cd_{1-x}Zn_xS$ приводит к возрастанию числа термодинамически выгодных гетеропереходов электронов из зоны проводимости $Cd_{1-x}Zn_xS$ в зону проводимости TiO_2 и улучшению степени пространственного разобщения носителей зарядов. Таким образом, повышение скорости целевых реакций в данном случае наблюдается за счет увеличения количества фотогенерируемых электронов и времени их жизни. Последующий рост массовой доли $Cd_{1-x}Zn_xS$ до 50 мас. %, как показывают данные табл. 1, не оказывает значительного влияния на скорость реакции выделения CH_4 и CO . В случае фотокаталитического выделения водорода на образцах $y\%Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/TiO_2$ сохраняется та же тенденция, что и для образования метана и монооксида углерода, которая, по-видимому, тоже связана с увеличением количества электрон-дырочных пар и гетеропереходов носителей зарядом между частицами $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ и TiO_2 . Для дальнейших экспериментов были выбраны фотокатализаторы $20\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ и $50\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$, поскольку для них наблюдаются наибольшие значения скоростей образования метана и монооксида углерода и низкая скорость побочного процесса генерирования водорода.

Известно, что нанесение платины на поверхность фотокатализаторов способствует росту их каталитической активности [10]. Осаждение платины приводит к образованию различных межфазных контактов, играющих важную роль в фотокатализе. В связи с этим были синтезированы два типа платиносодержащих катализаторов: в первой серии платину наносили на поверхность $y\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ (образцы $1Pt\ yCd-0.7$), во второй серии платиновый катализатор наносили непосредственно на диоксид титана перед добавлением твердого раствора сульфидов кадмия и цинка (образцы $yCd-0.7\ 1Pt$). Количественные результаты каталитических испытаний синтезированных образцов представлены на рис. 5.

Нанесение платины на образцы двумя способами приводит к росту скорости фотокаталитического выделения водорода по сравнению с образ-

цами $20\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ и $50\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ (рис. 5а), причем в обоих случаях сохраняется тенденция увеличения скорости реакции с повышением содержания фазы $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ в образце. Вероятно, это связано с возрастанием количества генерируемых электронов в системе. Отметим, что для фотокаталитического выделения водорода более активными оказываются образцы $20Cd-0.7\ 1Pt$ и $50Cd-0.7\ 1Pt$, в которых в равной степени формируются межфазные контакты $Pt/Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ и Pt/TiO_2 . В случае образования монооксида углерода наблюдается противоположная тенденция (рис. 5б) – значения каталитической активности выше при использовании образцов $1Pt\ 20Cd-0.7$ и $1Pt\ 50Cd-0.7$, в которых большинство частиц платины осаждены на твердые растворы сульфидов кадмия и цинка. Нанесение платины по второй схеме приводит к резкому снижению скорости генерирования CO по сравнению с серией $1Pt\ yCd-0.7$ и немодифицированными образцами. Вероятно, это обусловлено расположением платины на частицах диоксида титана. В таком случае при освещении композитного фотокатализатора фотогенерированные электроны будут переходить из валентной зоны $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ в валентную зону диоксида титана, а оттуда – на частицы платины. Ранее экспериментально было показано, что нанесение платины на диоксид титана существенно уменьшает выход монооксида углерода [8, 14]. Возможно, это связано с более низкой восстановительной способностью электронов, находящихся на частицах платины. Потенциал зоны проводимости диоксида титана составляет $-0.1\ эВ\ (pH\ 0)$ [28], потенциал восстановления углекислого газа до монооксида углерода в соответствии с уравнением (IV) равен $-0.12\ эВ\ (pH\ 0)$ [29], вследствие этого выход CO на диоксиде титана минимален. При непосредственном контакте платины и диоксида титана электрохимический потенциал электронов понижается и становится непригодным для образования монооксида углерода, в то время как процессы образования водорода и метана термодинамически не запрещены. Отметим, что последовательность нанесения компонентов фотокатализатора не оказывает воздействия на скорость образования метана (рис. 5в). Следовательно, для эффективного фотокаталитического восстановления углекислого газа платину необходимо наносить на поверхность фазы, чувствительной к действию видимого излучения. Необходимо отметить, что в присутствии образцов $1Pt\ 20Cd-0.7$ и $1Pt\ 50Cd-0.7$ преимущественным продуктом восстановления углекислого газа оказывается монооксид углерода, а для серии $yCd-0.7\ 1Pt$ в составе продуктов значительна доля водорода (рис. 5г). Таким образом, образцы серии $1Pt\ yCd-0.7$ обладают высокой каталитической активностью и селективностью образования CO .

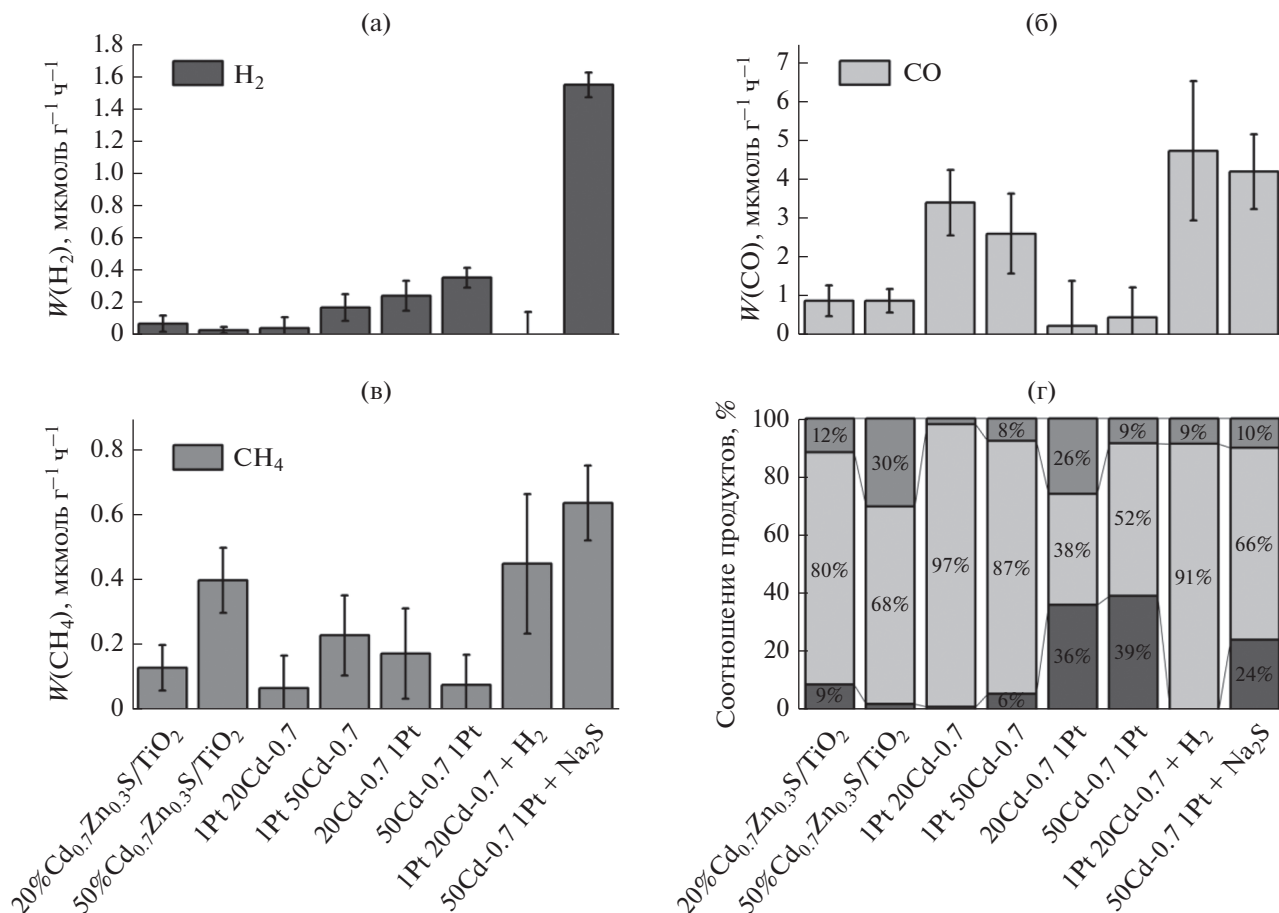
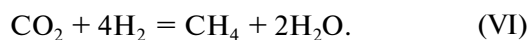


Рис. 5. Скорости образования водорода (а), монооксида углерода (б) и метана (в) при проведении фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды в присутствии платиносодержащих катализаторов; соотношения продуктов реакции, идентифицированных при использовании платиносодержащих образцов (г).

Управление скоростью фотокаталитических процессов можно осуществлять путем введения в систему различных веществ. Добавление в реакционную смесь водорода приводит к дополнительным превращениям в системе (уравнения (V)–(VI)) [14]:



Вследствие протекания реакций (V) и (VI) ожидается рост скорости образования углеродсодержащих продуктов реакции. Данное предположение получило экспериментальное подтверждение: введение водорода в смесь углекислого газа и воды в присутствии фотокатализатора 1Pt 20Cd-0.7 способствует увеличению скорости образования монооксида углерода и метана и подавлению процесса выделения водорода (рис. 5а–5в). Альтернативным подходом к повышению каталитической активности является добавление в систему донорных реагентов, позволяющих улучшить степень пространственного разбавления носите-

лей зарядов за счет дополнительных химических превращений. Для катализаторов, содержащих сульфиды переходных металлов, в качестве донорных реагентов используют сульфид натрия (уравнение (VII)) [30]:



Добавление сульфида натрия к реакционной системе привело к росту скорости выделения водорода в 4.3 раза, монооксида углерода – в 8.8 раз, метана – в 8 раз. Таким образом, введение донорных агентов является более эффективным методом повышения каталитической активности образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение хотелось бы отметить, что в ходе настоящей работы были синтезированы композитные фотокатализаторы на основе диоксида титана и твердых растворов сульфидов кадмия и цинка $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ и $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$. Наибольшую ка-

талитическую активность и селективность образования углеродсодержащих продуктов восстановления углекислого газа парами воды продемонстрировали 20% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$ и 50% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$. Дополнительно были приготовлены платинированные фотокатализаторы $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$ и $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Фотокатализаторы серии $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$ показали более высокую эффективность фотокаталитического восстановления диоксида углерода парами воды по сравнению с серией $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Максимальные значения скорости реакции были получены на фотокатализаторе 50% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/1\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$ в присутствии сульфида натрия и составили 1.6 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ водорода, 4.2 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ монооксида углерода и 0.6 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ метана.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н. С.В. Черепановой за анализ образцов методом РФА, к. х. н. Т.В. Лариной за изучение оптических свойств фотокатализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1) и при финансовой поддержке РФФИ 18-03-00775.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Owusu P.A., Asumadu – Sarkodie // Cogent Eng. 2016. V. 3. P. 1167990-1.
- Shehzad N., Tahir M., Johari K., Murugesan T., Hussain M. // J. CO₂ Util. 2018. V. 26. P. 98.
- Wang W., Nemani R. // Adv. Atmos. Sci. 2016. V. 33. P. 247.
- Liu Y., Guo L., Yan W., Liu H. // J. Power Sources. 2006. V. 159. P. 1300.
- Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Моренко В.В., Носолев И.К., Глазунова Е.В., Хасбулатов С.В., Вербенко И.А., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 359.
- Jain A., Ameta C. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 246.
- An C.W., Liu T., Zhang D.F., Yan J.S. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 818.
- Li Q., Meng H., Zhou P., Zheng Y., Wang J., Yu J., Gong J.R. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 882.
- Kozlova E.A., Lyulyukin M.N., Markovskaya D.V., Selischev D.S., Cherepanova S.V., Kozlov D.V. // Photochem. Photobio. S. 2019. V. 18. P. 871.
- Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Arabindoo B., Bahnemann D., Murugesan V. // Water Res. 2004. V. 38. P. 3001.
- Куренкова А.Ю., Козлова Е.А., Каичев В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 812.
- Воронцов А.В., Козлова Е.А., Бесов А.С., Козлов Д.В., Куселев С.А., Сафатов А.С. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 829.
- Shi J.-W., Yan X., Cui H.-J., Zong X., Fu M.-L., Chen S., Wang L. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2012. V. 356. P. 53.
- Lyulyukin M.N., Kurenkova A.Y., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 192.
- Kozlova E.A., Gribov E.N., Kurenkova A.Y., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Y., Kozlov D.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 23589.
- Cherepanova S.V. // J. Struct. Chem. 2012. V. 53. P. 109.
- Tryba B., Piszcz M., Morawski A.V. // Int. J. Photoenergy. 2009. V. 2009. P. 297319-1.
- Ding L., Yang S., Liang Z., Qian X., Chen X., Cui H., Tian J. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 567. P. 181.
- Krysova H., Zlamalova M., Tarabkova H., Jirkovsky J., Frank O., Kohout M., Kavan L. // Electrochim. Acta. 2019. V. 321. P. 134685.
- Любина Т.П., Козлова Е.А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 197.
- Antoniadou M., Daskalaki V.M., Balis N., Kondarides D.I., Kordulis C., Lianos P. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 107. P. 188.
- Liu L., Guo D., Cui W., Hu J., Lianga Y. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2015. V. 30. P. 928.
- Baykul M.C., Orhan N. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 1925.
- Yoon H.J., Yang J.H., Park S.J., Rhee S.C., Sohn Y. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 536. P. 147753.
- Devi P., Singh J.P. // J. CO₂ Util. 2021. V. 43. P. 101376.
- Zhu Z., Liu X., Bao C., Zhang K., Song C., Xuan Y. // Energy Convers. Manag. 2020. V. 222. P. 113236-1.
- Zhang H., Li Y., Wang J., Wu N., Sheng H., Chen C., Zhao J. // Appl. Catal. B: Environ. 2021. V. 284. P. 119692.
- Zhao X., Zhang G., Zhang Z. // Environ. Int. 2020. V. 136. P. 105453-1.
- Nabisreutinger S.N., Schmidt-Mende L., Stolarczyk G.K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 7372.
- Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A., Khan A., Butler I.S., Catlow C.R.A. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 20752.

New Composite Photocatalysts Based on Solid Solutions of Cadmium Sulfide and Zinc Sulfide, Titania, and Platinum for the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Water Vapour under Visible Light

D. V. Markovskaya¹, M. N. Lyulyukin¹, A. V. Zhurenok¹, and E. A. Kozlova^{1, *}

¹Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, pr. Ak. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: kozlova@catalysis.ru

In this work, the $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ photocatalysts were synthesized and characterized by X-ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The catalytic properties of the obtained samples were investigated in the reaction of photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapor under visible light (400–510 nm, the maximum radiation intensity at a wavelength of 450 nm). The highest catalytic activity was demonstrated by 20% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$ and 50% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$. The effect of the deposition order of the Pt, $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$, and TiO_2 components on the efficiency of photocatalytic processes was studied. The highest values of the reaction rate were obtained over 50% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/1\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$ and equaled to $4.2 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ CO , $0.6 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ CH_4 .

Keywords: photocatalysis, reduction of carbon dioxide, titania, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, platinum, visible light