

Козлова Екатерина Александровна

***Гетерогенные полупроводниковые суспендированные
фотокатализаторы процессов получения водорода из
водных растворов доноров электронов***

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты: Водянкина Ольга Владимировна, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой Национального исследовательского Томского государственного университета

Емелин Алексей Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры фотоники физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Иванов Владимир Константинович, доктор химических наук, профессор РАН, член-корреспондент РАН, директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Защита состоится "10" октября 2018 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"10" июля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.



А.А. Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Неизбежность сокращения легкодоступных запасов высококачественного ископаемого углеродсодержащего сырья, являющегося доминирующей основой функционирования современных топливно-энергетических комплексов в развитых странах, определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии. В СССР стратегия работ в области использования возобновляемых источников энергии была обоснована в 70-е годы прошлого века Нобелевским лауреатом по химии академиком Н.Н. Семёновым, который показал, что действительно неисчерпаемым источником энергии может быть только термоядерная энергетика. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего должно быть развитие солнечной энергетики: управляемый термоядерный синтез будут создавать еще десятилетия, поэтому необходимо научиться использовать уже существующий и практически вечный природный термоядерный реактор – Солнце. Так, общее количество солнечной энергии, ежегодно достигающей Земли, составляет 3×10^{24} Дж/год, что примерно в 10 000 раз превышает текущее общее потребление энергии во всем мире. В настоящее время работы в области солнечной энергетики ведутся в основном на двух направлениях: (1) создании солнечных элементов, позволяющих преобразовывать энергию солнечного света непосредственно в электроэнергию, и (2) разработке прямого преобразования солнечной энергии в энергию химических энергоносителей с помощью как термохимических, так и квантовых систем. Преимуществом второго способа преобразования солнечной энергии является отсутствие необходимости построения электрической цепи. При этом в случае квантовых преобразователей солнечной энергии в химическую энергию наиболее интересным является получение водорода за счет фотокаталитических процессов, имитирующих функцию как природного

бактериального фотосинтеза, так и, что наиболее предпочтительно, фотосинтеза зеленых растений или цианобактерий (сине-зеленых водорослей).

Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий фотокаталитического получения водорода является актуальной для решения локальных задач водородной энергетики. В настоящее время существует большое число промышленных технологий получения водорода. Как правило, эти технологии требуют значительных затрат энергии и обычно рентабельны только при больших объемах производства водорода. В то же время для локальных энергетических установок существует потребность в создании рентабельных генераторов водорода относительно небольшой производительности, производящих водород при низких температурах. Такие системы являются альтернативой высокотемпературному риформингу органических соединений – основному методу промышленного производства водорода. С точки зрения энергетики, опирающейся на возобновляемые источники энергии, наиболее привлекательным здесь является фотокаталитическое получение водорода под действием видимого солнечного света.

Степень разработанности темы. Впервые возможность фотокаталитического разложения воды с образованием водорода и кислорода была описана японскими исследователями Fujishima и Honda в 1972 году. Эта работа стала мощным импульсом для развития работ в области фотокаталитического получения водорода во всем мире, включая СССР и впоследствии Россию. Тем не менее, как указывалось еще в самом начале работ по разложению воды, в случае образования водорода и кислорода в едином объеме их рекомбинация может существенно понизить квантовую эффективность процесса. В связи с этим наибольшее внимание уделяется

получению водорода не путем разложения воды, а путем ее восстановления за счет использования доступных органических и неорганических доноров электронов, находящихся в водных растворах. Тенденция к использованию в качестве доноров электронов как неорганических сульфидов, так и органических веществ, таких как, например, ставший доступным в больших количествах глицерин, является очень привлекательной с практической точки зрения, поскольку позволяет одновременно с генерацией водорода решать важные экологические проблемы по очистке воды от загрязнителей различной природы. Таким образом, использование фотокатализа в данном случае позволяет обеспечить и очистку воды, и получение водорода.

К сожалению, довольно редко проводится комплексное рассмотрение вопросов о взаимосвязи активности различных материалов с их структурой и оптическими свойствами, с природой используемого субстрата – необратимого донора электронов. При этом механизмы и термодинамика фотокаталитического получения водорода из водных растворов органических веществ и, например, наиболее изученного неорганического донора электронов – смеси S^{2-}/SO_3^{2-} – существенно отличаются друг от друга и, тем более, отличаются от механизма и термодинамики полного фотоиндуцированного разложения воды на кислород и водород.

Для создания активных и стабильных фотокатализаторов образования водорода необходимо понимать механизм протекающих в ходе получения водорода процессов, в том числе причины, влияющие на изменение активности катализатора под воздействием реакционной среды. Известно, что материалы на основе сульфида кадмия, наиболее часто использующиеся для выделения водорода под действием видимого излучения, подвергаются дезактивации в условиях проведения процесса. Изменения, происходящие на поверхности фотокатализаторов в ходе процесса образования водорода, которые в большинстве случаев приводят к деструкции катализатора, исследуются довольно редко. Работ, посвященных систематическим исследованиям эволюции активности фотокатализаторов в ходе длительного

функционирования, когда возможно кардинальное понижение активности в результате частичного или полного изменения поверхностных свойств катализатора, не проводилось. При этом знания о трансформации активного компонента фотокатализаторов необходимы для создания новых материалов и детального исследования механизма процесса.

В связи с вышеизложенным, **целью работы** является разработка новых методов синтеза фотокатализаторов, включающих формирование активного компонента *in situ* и изучение механизма процесса получения водорода под действием излучения УФ- и видимого диапазона, в том числе изменение свойств фотокатализаторов под влиянием среды.

Для достижения поставленной цели в работе **решались следующие задачи:**

- Исследование процессов получения водорода из водных растворов фосфорорганических веществ под действием УФ-света в присутствии фотокатализаторов на основе диоксида титана.
- Изучение разложения воды на кислород и водород в присутствии катионов церия(III) и церия(IV) под действием УФ-света с использованием фотокатализаторов на основе диоксида титана.
- Синтез фотокатализаторов на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка для выделения водорода под действием света видимого диапазона. Установление закономерностей между структурой и свойствами катализаторов и их активностью в целевых процессах выделения водорода из растворов органических/неорганических доноров электронов.
- Изучение процесса формирования активного компонента фотокатализаторов в процессе синтеза и активации в условиях реакции.
- Изучение процессов, приводящих к дезактивации фотокатализаторов; изменение фазового и химического состава катализаторов под продолжительным воздействием реакционной среды.

- Выбор механизма реакции, учитывающего строение активных центров; математическое описание фотокаталитического выделения водорода в зависимости от различных параметров (рН, концентрация субстрата).

Научная новизна. В процессе выполнения данной работы достигнуты следующие оригинальные результаты:

- Предложены новые методы направленного синтеза активных и стабильных фотокатализаторов получения водорода под действием видимого света на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка. Показано, что для эффективного получения водорода из водных растворов органических веществ под действием видимого света необходимо синтезировать композитные образцы с гетеропереходами полупроводник-полупроводник, а для получения водорода из водных растворов неорганических доноров электронов больше подходят системы на основе $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ с нанесенными со-катализаторами на основе сульфидов переходных металлов. Активность и квантовая эффективность предложенных полупроводниковых фотокатализаторов в процессе образования водорода превосходила значения, описанные в литературе.

- Синтезированы новые фотокатализаторы получения водорода и кислорода из водных растворов солей церия(III) и церия(IV), соответственно. Впервые показано, что скорость фотокаталитического образования кислорода из водных растворов $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ линейно зависит от удельной поверхности катализатора диоксида титана с содержанием рутила, близким к 100%. Продемонстрирована возможность разделения во времени получения водорода и кислорода из одного и того же раствора, содержащего катионы церия(III) и церия(IV).

- Предложенная методология изучения процессов активации/деактивации полупроводниковых фотокатализаторов, включающая в себя циклические эксперименты по получению водорода с

исследованием катализаторов на разных стадиях процесса комплексом физико-химических методов позволила впервые успешно описать трансформацию сульфидных фотокатализаторов образования водорода под действием видимого света.

- Впервые предложено уравнение полного анаэробного фотокаталитического разложения фосфорорганических веществ с образованием водорода и доказана полная минерализация фосфорорганических веществ в данном процессе.

- Впервые предложены уравнения, описывающие зависимости скорости фотокаталитического получения водорода из $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ от различных параметров проведения процесса.

Методология работы. Данная работа выполнена в области фотокатализа на полупроводниках. В рамках работы основное внимание было уделено синтезу, исследованию физико-химических свойств и активности новых фотокатализаторов получения водорода на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка. Концентрацию водорода, образовавшегося в фотокаталитических процессах, определяли с помощью газовой хроматографии. Для достоверного описания свойств полученных фотокатализаторов в работе использовались следующие физико-химические методы: рентгенофазовый (РФА) и элементный анализы, спектроскопия диффузного отражения (СДО) в УФ- и видимом диапазоне излучения, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), низкотемпературная адсорбция азота. Исследование свойств фотокатализаторов физико-химическими методами проводили сотрудники Лабораторий структурных методов исследования, исследования поверхности и исследования текстуры катализаторов Института катализа СО РАН.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты по изучению получения водорода из водных растворов органических и

неорганических доноров электронов позволили разработать новые активные и стабильные фотокатализаторы получения водорода под действием видимого излучения с активностью, превышающей описанные в зарубежной литературе аналоги. Отличительной чертой разработанных катализаторов является наличие гетеропереходов, которые способствуют разделению заряда в фотокатализаторах, и, соответственно, увеличению квантового выхода целевого процесса. Впервые предложены полные математические модели, описывающие процесс фотокаталитического получения водорода в присутствии органических и неорганических доноров электронов, описаны особенности трансформации полупроводниковых катализаторов в процессе образования водорода. Установленные закономерности существенно продвинули понимание фундаментальных основ водородной фотоэнергетики и внесли существенный вклад в развитие научных основ приготовления катализаторов. В частности, полученные данные могут быть использованы для создания полупроводниковых солнечных батарей и портативных реакторов получения водорода. Часть полученных данных используется в лекционном курсе к.х.н. Е.А. Козловой «Экологический катализ», читаемом магистрантам 1 курса НОЦ «Энергоэффективный катализ» ФЕН НГУ.

Личный вклад автора в работу. Цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы соискателем. Автору принадлежит ведущая роль в разработке экспериментальных подходов, интерпретации и обобщении результатов, написании научных статей. Существенная часть работы по синтезу катализаторов и испытаниям их активности выполнена самим автором либо под его непосредственным руководством студентами и аспирантами Группы фотокатализа ИК СО РАН. Соискатель участвовал в анализе информации, полученной физико-химическими методами, а также определял направления дальнейших исследований. В ходе исследований под руководством автора было выполнено 5 выпускных квалификационных работ студентов ФЕН НГУ.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения исследований, согласованности результатов, полученных различными физико-химическими методами, а также анализе литературных данных в изучаемой области исследований и апробацией в рецензируемых журналах и на различных научных форумах.

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: 15th International Congress on Catalysis (ICC-15) (Мюнхен, Германия, 2012); The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6) (Тайбэй, Тайвань, 2013); 8th Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA-8) (Салоники, Греция, 2014); 5th International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP5) (Санкт-Петербург, 2015); II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), 12th European Congress on Catalysis: “Catalysis: Balancing the Use of Fossil and Renewable Resources” (Казань, 2015). Результаты работы опубликованы в профильных российских (5 статей и 1 обзор) и международных журналах (19 статей), входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science или Scopus. Кроме того, результаты представлены в двух патентах РФ и одной статье в сборнике научных трудов.

На защиту выносятся следующие **положения**:

- Катализаторы и механизм анаэробного фотокаталитического разложения фосфорорганических веществ под действием УФ-света.
- Закономерности получения водорода и кислорода под действием УФ-света из водных растворов солей церия(III) и церия(IV), соответственно, в присутствии фотокатализаторов на основе диоксида титана.
- Сформулированные подходы к направленному синтезу полупроводниковых материалов для фотокаталитического получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов под действием видимого света.

- Подтвержденный механизм трансформации сульфидных фотокатализаторов в объеме и на поверхности с образованием активного компонента в процессе получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов под действием видимого света.
- Подтвержденный механизм дезактивации сульфидных фотокатализаторов в процессе получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов.
- Кинетические уравнения фотокаталитического получения водорода из водных растворов этанола и $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ в зависимости от условий.

Структура работы. Работа изложена в восьми главах. Объем диссертации составляет 332 страницы. Диссертация содержит 157 рисунков и 52 таблицы. Список цитируемой литературы включает 341 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности работы и выбора объектов исследований. Также во введении сформулирована цель работы и определены задачи, решение которых необходимо для достижения цели. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором, в котором суммированы современные представления о гетерогенных фотокатализаторах, ориентированных на получение молекулярного водорода из воды и водных растворов неорганических и органических доноров электронов под действием света видимого и ближнего УФ-диапазонов. Рассмотрены основные классы таких фотокатализаторов и методы их получения. Особое внимание уделено фотокатализаторам на основе полупроводниковых сульфидов, чувствительных к видимому свету. Проанализированы известные методы увеличения квантовой эффективности целевого процесса как путем дизайна структуры, состава и текстуры полупроводниковых фотокатализаторов, так и варьированием операционных параметров процесса

– рН водной среды, а также концентрации субстрата и фотокатализатора. Рассмотрены важные аспекты активации и дезактивации сульфидных фотокатализаторов, а также эволюции их свойств при получении водорода в присутствии различных типов доноров электронов. По итогам обзора литературы сделан вывод о том, что основные задачи исследования, а именно разработка новых методов синтеза фотокатализаторов получения водорода, включая изучение формирования активного компонента *in situ*, и механизма фотокаталитического получения водорода под действием излучения УФ- и видимого диапазона, являются актуальными.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик, использованных в работе. Даны сведения о реактивах, использовавшихся для синтеза фотокатализаторов. Описаны методики синтеза фотокатализаторов на основе диоксида титана и твердых растворов сульфидов кадмия и цинка; нанесения на поверхность образцов платины. Представлены данные по физико-химическим методам исследования фотокатализаторов,

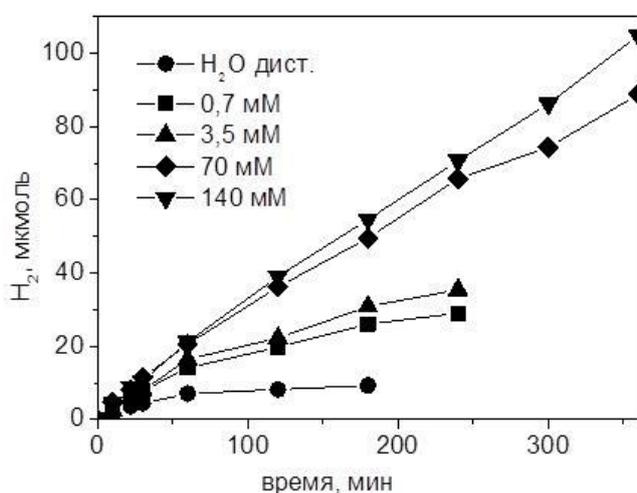


Рис. 1. Кинетические зависимости получения H₂ от времени из воды и водных растворов ДММФ. ФК 1%Pt MXV/TiO₂ Degussa P25, C_{кат} = 0.75 г/л, V_{сусп} = 65 мл.

использованным в работе. Особое внимание уделено описанию расчета фазового состава сульфидных фотокатализаторов с помощью метода РФА. Описываются методики определения активности полученных фотокатализаторов в реакции получения водорода под действием УФ- и видимого света; даны основные характеристики источников

света, использованных в работе и формулы для расчета квантовой эффективности целевого процесса.

В третьей главе описывается фотокаталитическое получение водорода из водных растворов органических веществ. В качестве доноров электронов были выбраны фосфорорганические вещества, имитирующие боевые отравляющие вещества, – диметилметилфосфонат (ДММФ), триметилфосфат (ТМФ) и триэтилфосфат (ТЭФ). Использование вредных органических веществ в качестве доноров электронов позволяет сочетать очистку воды и получение водорода. Показано, что при фотокаталитическом разложении дистиллированной воды скорость образования водорода мала, к тому же концентрация водорода в газовой фазе быстро выходит на плато. Скорость получения водорода из растворов ДММФ значительно выше, и при больших концентрациях эта скорость остается постоянной в течение длительного периода времени (Рис. 1; ФК – фотокатализатор, МХВ – мягкое химическое восстановление). Таким образом, получение значительных количеств водорода невозможно без добавления органических доноров.

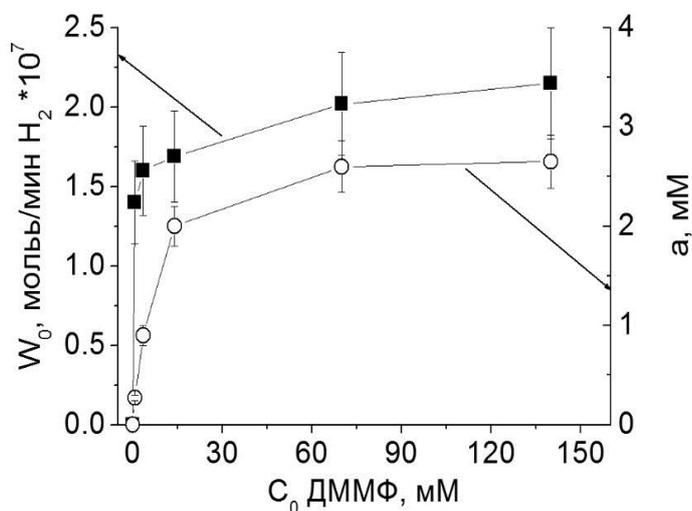


Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования водорода от концентрации ДММФ и изотерма адсорбции ДММФ на ФК 1% Pt МХВ/ TiO_2 Degussa P25, $C_{\text{кат}} = 0,75$ г/л, $V_{\text{суп}} = 65$ мл.

ДММФ. Зависимость начальной скорости образования водорода от начальной концентрации в целом коррелирует с изотермой адсорбции

На рисунке 2 представлена зависимость начальной скорости образования водорода от начальной концентрации ДММФ и изотерма адсорбции ДММФ на катализаторе 1% Pt/ TiO_2 . Начальная скорость получения водорода резко возрастает с переходом от воды к раствору ДММФ и продолжает расти при увеличении концентрации

ДММФ на поверхности используемого катализатора. Однако между этими двумя кривыми существуют расхождения, следовательно, механизм реакции зависит не только от адсорбции исходного органического вещества на фотокатализаторе и имеет более сложный характер. В частности, могут играть роль реакции с участием гидроксильного радикала в объеме раствора.

Долговременные эксперименты по фотокаталитическому получению водорода из водных растворов ДММФ, ТМФ и ТЭФ позволили предложить уравнение полного бескислородного фотокаталитического разложения фосфорорганических веществ (1):



Данное уравнение предусматривает, что весь углерод переходит в углекислый газ, а фосфор окисляется до степени окисления +5.

Проведено сравнение активности в реакции получения водорода из растворов ДММФ под действием УФ-света различных фотокатализаторов на основе диоксида титана, содержащих платину. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что метод фотонанесения (ФН) является предпочтительным по сравнению с методом мягкого химического

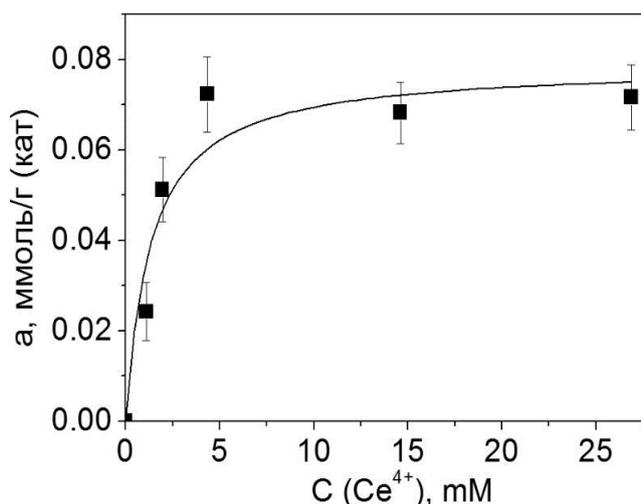


Рис. 3. Изотерма адсорбции Ce^{4+} из раствора $Ce(SO_4)_2$ на поверхности ФК 1% Pt MXB/ TiO_2 Degussa P25. $C_{кат} = 50$ г/л, pH = 0.5, $V_{суп} = 65$ мл.

восстановления (МХВ) платины; коммерческий диоксид титана Degussa P25, состоящий из анатаза и рутила, проявляет более высокую активность, чем однофазные фотокатализаторы на основе анатазной модификации TiO_2 .

Четвертая глава

диссертационной работы посвящена изучению фотокаталитического получения

водорода и кислорода с использованием системы-переносчика зарядов

Ce^{3+}/Ce^{4+} . Актуальность использования данной системы-переносчика зарядов обусловлена возможностью полного разложения воды.

На основании полученных результатов были предложены катализаторы получения кислорода и водорода под действием УФ-света из водных растворов $Ce(SO_4)_2$ и $Ce_2(SO_4)_3$, соответственно. Наибольшую активность в обоих случаях показал платинированный TiO_2 Degussa P25. Показано, что оптимальными условиями для образования O_2 являются: $C_0(Ce(SO_4)_2) = 5$ мМ, $pH = 0.5$, $C_{кат} = 1.5$ г/л, $pH = 0.5$, ФК 1% Pt МХВ/ TiO_2 P25; для образования H_2 : $C_0(Ce_2(SO_4)_3) = 0.03$ мМ, $pH = 0.5$, $C_{кат} = 0.3$ г/л, $pH = 1.2$ ФК 1% Pt МХВ/ TiO_2 P25. В данных условиях скорость образования кислорода составила 0.6 ± 0.1 мкмоль/мин, водорода – 0.08 ± 0.01 мкмоль/мин, кажущиеся квантовые эффективности (Φ) при этом равнялись 1.2 и 0.16% в расчете на **один** перенесенный электрон.

Ощутимая разница в скоростях получения кислорода и водорода обусловлена особенностями адсорбции катионов церия на поверхности диоксида титана. На рисунке 3 показана изотерма адсорбции катионов Ce^{4+} на поверхности катализатора 1% Pt МХВ/ TiO_2 P25. Видно, что адсорбция увеличивается с увеличением равновесной концентрации в диапазоне низких концентраций и достигает плато при концентрации $Ce(SO_4)_2 \sim 5$ мМ. Точки были аппроксимированы уравнением изотермы Лэнгмюра.

$$a = a_m \times \frac{K_a \times C_a}{1 + K_a \times C_a}, \quad (2)$$

где a – адсорбция, ммоль/г; a_m – емкость монослоя, ммоль/г; K_a – константа адсорбции, mM^{-1} ; C_a – равновесная концентрация, мМ. Можно отметить, что теоретическая кривая хорошо аппроксимирует экспериментальные данные: рассчитанная K_a равна 0.76 ± 0.31 mM^{-1} ; $a_m = 0.078 \pm 0.007$ ммоль/г (кат). При исследовании адсорбции катионов Ce^{3+} на поверхности катализатора 1% Pt МХВ/ TiO_2 P25 не удалось зафиксировать адсорбцию $Ce_2(SO_4)_3$ даже при варьировании в широком диапазоне концентрации фотокатализатора и H_2SO_4 . Таким образом, ощутимая разница в скорости образования кислорода

и водорода может объясняться заметной адсорбцией субстрата для получения O_2 – ионов Ce^{4+} – и неудовлетворительной адсорбцией субстрата для получения H_2 – ионов Ce^{3+} .

Продемонстрирована возможность разделения во времени получения водорода и кислорода из одного и того же раствора, содержащего катионы церия(III) и церия(IV), когда сначала из раствора $Ce(SO_4)_2$ образуется O_2 , а затем происходит выделение H_2 из полученного раствора $Ce_2(SO_4)_3$. Такая постановка процесса может служить альтернативой одновременному получению H_2 и O_2 в реакторах с пространственным разделением процессов, так как отсутствует необходимость создавать мембрану.

Проведенная работа показала, что необходимо разрабатывать новые фотокатализаторы получения H_2 и O_2 , отличные от TiO_2 , поскольку достигнутая с использованием диоксида титана с различными структурными и текстурными характеристиками квантовая эффективность очень мала, даже при нанесении на поверхность TiO_2 платины. При разработке фотокатализаторов следует учитывать, что максимальные скорости выделения водорода и кислорода достигаются в кислых средах при $pH = 0.5-1.0$.

Пятая глава диссертационной работы посвящена синтезу сульфидных фотокатализаторов получения водорода под действием видимого света из водных растворов, содержащих анионы S^{2-}/SO_3^{2-} . В настоящее время наблюдается устойчивый интерес к синтезу и исследованию катализаторов получения водорода, активных под действием видимого света, что является особенно актуальным с точки зрения перспективы использования солнечной энергии.

Сульфид кадмия – это первый фотокатализатор, который стали применять для получения водорода путем облучения его водных суспензий видимым светом, используя сульфид-ионы в качестве донора электронов. Сульфид кадмия характеризуется наличием запрещенной зоны шириной 2.4 эВ, положения валентных зон и зон проводимости пригодны для разложения

воды. Однако сульфид-ион легко окисляется фотогенерированными дырками в сульфат с выходом в раствор ионов Cd^{2+} , кроме того, квантовая эффективность в фотокаталитическом образовании водорода с использованием чистого сульфида кадмия невелика.

Как было показано в обзоре литературы, основными подходами к увеличению активности сульфида кадмия являются:

(1) синтез пористого сульфида кадмия, обладающего 2D/3D-структурой, варьирование пористой структуры сульфида кадмия;

(2) получение смешанных твердых растворов сульфидов кадмия, цинка и других переходных металлов;

(3) нанесение со-катализаторов на поверхность сульфида кадмия;

(4) синтез катализаторов с сульфидом кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой;

(5) создание композитных материалов на основе CdS или $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и более широкозонных проводников, таких как, например, диоксид титана или оксид цинка.

В данной работе отрабатывались все описанные выше подходы: сначала был подобран оптимальный состав и метод приготовления твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, затем были разработаны методы синтеза композитных фотокатализаторов на основе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, в том числе были созданы материалы, имеющие в своем составе диоксид титана с 3D-структурой, исследовалось нанесение на поверхность $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ со-катализаторов и варьирование поверхностных свойств твердого раствора путем гидротермальной обработки. В качестве субстрата для фотокаталитического образования водорода был выбран наиболее изученный неорганический донор электронов – смесь $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$.

В настоящей работе предложен двухстадийный метод получения смешанных сульфидов кадмия и цинка $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, включающий стадию образования гидроксидов металлов.

Таблица 1. Физико-химические свойства и активность фотокатализаторов на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$. Условия реакции: $V_{\text{суп}} = 65$ мл; C_0 (Na_2S) = 0.1 М; C_0 (Na_2SO_3) = 0.02 М; $C_{\text{кат}} = 0.77$ г/л; pH = 12.5. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11).

№	Мольное отношение Cd:Zn	Фазовый состав	ОКР, нм	E_g , эВ	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	W (H_2), мкмоль мин ⁻¹	Φ^{**} , %
1	только Cd	Cd(OH) ₂ CdS	15 -	2.4	85	0.043	0.6
2	7:3	$Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$	<2	2.4	112	0.110	1.4
3	1:1	$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	<2	2.6	111	0.138	1.8
4	3:7	$Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$	<2	2.7	156	0.290	3.7 (6.5)*
5	1:9	$Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$	<2	2.9	229	0.160	2.1
6	1:19	$Cd_{0.05}Zn_{0.95}S$	2.2	3.0	88	0.062	0.80
7	только Zn	ZnO ZnS	20 2.2	3.3	88	0.015	0.20

*Условия реакции: C_0 (Na_2S) = 0.1 М; C_0 (Na_2SO_3) = 0.02 М; $C_{\text{кат}} = 1.15$ г/л; pH = 8.3.

**В расчете на один перенесенный электрон

По результатам проделанной работы можно сделать вывод о том, что наибольшую активность проявляет образец $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ и удельной поверхностью 56 м²/г. Квантовая эффективность образования водорода составила 6.5%, что является довольно высоким значением для подобных систем (см. таблицу 1). Твердый раствор сульфидов кадмия и цинка с атомным отношением Cd/Zn ~ 3/7, т.е. $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$, послужил основой для синтеза модифицированных катализаторов, описанных в диссертационной работе, кроме того, твердый

раствор данного состава использовался в качестве образца сравнения для оценки активности.

Таблица 2. Сравнение активности сульфидных фотокатализаторов получения водорода под действием видимого света из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. Во втором столбце таблицы указаны проценты по массе.

№	Фотокатализатор	Активность, % от $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$
1	CdS	15
2	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ (двухстадийный метод синтеза)	100
3	$\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$	107
4	20% $\text{Zn(OH)}_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	166
5	1% Pt/20% $\text{Zn(OH)}_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	395
6	40% $\text{Cd}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{S}/\text{TiO}_2$ А-450 (регулярная пористость)	148
7	1% CuS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	180
8	0.25% NiS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	240
9	1% Au/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	227
10	1% Pt/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	193
11	1% Pd/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	267
12	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (гидротермальная обработка $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ при 120 °С)	568
13	0.25 % NiS/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (гидротермальная обработка $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ при 120 °С)	1100
14	1 % Au/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (гидротермальная обработка $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ при 120 °С)	1270

Сводные данные по фотокаталической активности материалов на основе сульфида кадмия, в синтезе которых использовались различные подходы к увеличению активности, приведены в таблице 2. При переходе от

сульфида кадмия CdS к твердому раствору $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ активность в образовании водорода возрастает в 6.9 раз (Таблица 2, строка 2). Показано, что применение таких методов увеличения активности твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, как нанесение на пористый носитель с 3D-структурой (Таблица 2, строка 6) и создание композитных материалов на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ и более широкозонных проводников – диоксида титана или гидроксида цинка (Таблица 2, строки 3-4), также приводит к увеличению активности, однако не более чем на 70% по сравнению с $Cd_{1-x}Zn_xS$. Таким образом, использование данных методов не является эффективным.

Предпочтительными путями увеличения активности твердых растворов $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ являются варьирование структуры твердого раствора сульфидов кадмия и цинка путем гидротермальной обработки (Таблица 2, строка 12) и нанесение на поверхность со-катализаторов – сульфидов никеля (Таблица 2, строка 8) и меди (Таблица 2, строка 7) или благородных металлов (Таблица 2, строки 9-11). Так, нанесение на поверхность $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ со-катализатора NiS приводит к увеличению активности в получении водорода под действием видимого света в 2.4 раза, а гидротермальная обработка $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ при 120 °С – в 5.7 раз. В случае нанесения со-катализаторов на основе переходных металлов осуществляется пространственное разобщение электрон-дырочных пар с переносом электронов на частицы со-катализатора, повышающее квантовую эффективность целевого процесса фотообразования водорода. Гидротермальная обработка твердых растворов сульфидов кадмия и цинка приводит к образованию гексагональной модификации твердого раствора, предпочтительной для осуществления получения водорода.

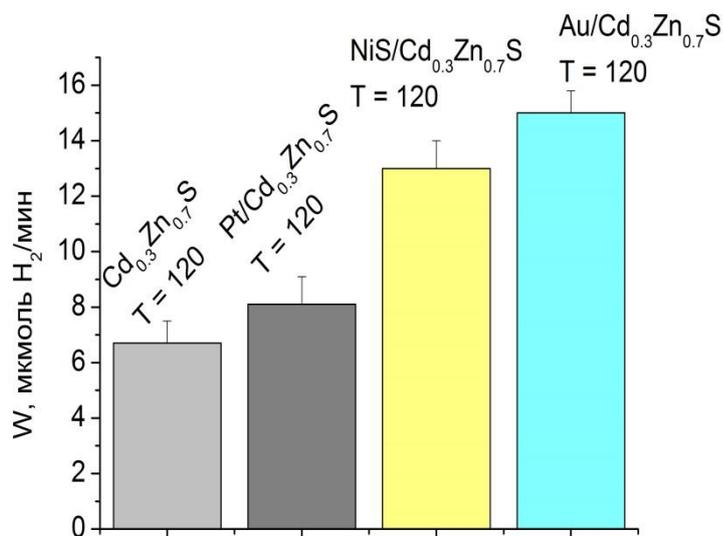


Рис. 4. Скорость выделения водорода в присутствии Cd_{0.3}Zn_{0.7}S T120 с нанесенными Pt, Au (1 масс. %) и NiS (0.25 масс. %). Условия реакции: V_{суп} = 100 мл; C₀ (Na₂S) = 0.1 М; C₀ (Na₂SO₃) = 0.02 М; C_{кат} = 0.5 г/л; рН = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод.

°C) удалось добиться активности 18 мкмоль H₂ г⁻¹ч⁻¹ и 16 мкмоль H₂ г⁻¹ч⁻¹ и кажущейся квантовой эффективности 44% и 39% в расчете на один перенесенный электрон, что является очень высоким значением для сульфидных фотокатализаторов. Важно, что нанесение на поверхность Cd_{0.3}Zn_{0.7}S благородных металлов и со-катализаторов на основе никеля и меди приводит к сравнимому эффекту.

Следует отметить, что результаты работы позволили увеличить квантовую эффективность сульфидных фотокатализаторов в реакции получения водорода из водных растворов Na₂S/Na₂SO₃ под действием видимого света в 85 раз (сравнивая немодифицированный сульфид кадмия CdS и образец 1%Au/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S (T = 120 °C)).

В **шестой** главе диссертационной работы обсуждается получение водорода из водных растворов органических веществ под действием видимого света. Использование в качестве доноров электронов органических веществ более выгодно с практической точки зрения, чем использование

Комбинирование данных методов – гидротермальной обработки и нанесения со-катализатора – позволяет еще больше увеличить квантовую эффективность целевого процесса (Рис. 4, Таблица 2, строки 13-14). Так, для образования водорода из водных растворов

Na₂S/Na₂SO₃ под действием видимого света с длиной волны 450 нм в присутствии 1% Au/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S (T = 120 °C) и 1% NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S (T = 120

системы сульфид/сульфит: большинство загрязнителей воды – органические вещества, таким путем можно достигнуть одновременной очистки воды и выделения водорода.

В данной работе для получения активных фотокатализаторов образования водорода из водных растворов органических веществ применялись рассмотренные ранее подходы – получение смешанных твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, нанесение со-катализаторов на поверхность $Cd_{1-x}Zn_xS$, синтез фотокатализаторов с сульфидом кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой, и создание композитных материалов на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ и более широкозонных проводников.

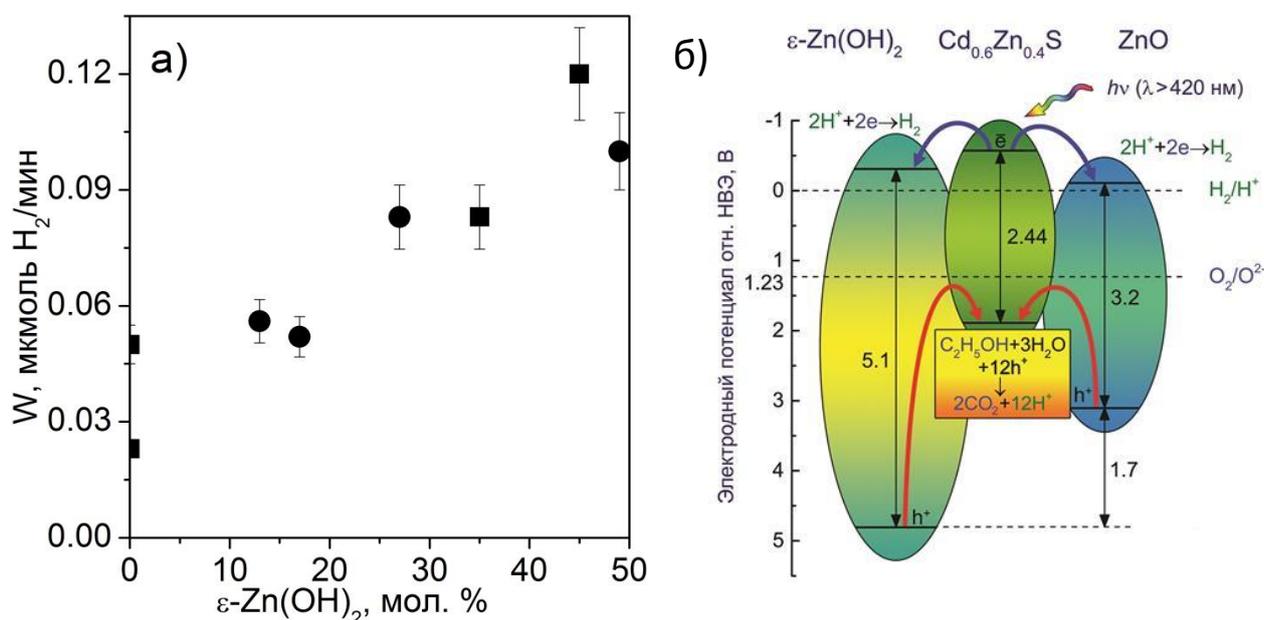


Рис. 5. Зависимость скорости образования H_2 в присутствии ФК 1% Pt/37% $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/Zn(OH)_2/ZnO$. Условия реакции: $V_{\text{суп}} = 100$ мл; C_0 (этанол) = 1.7 М; $C_{\text{кат}} = 0.75$ г/л, pH = 13.0. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11) (а); схема гетеропереходов, осуществляющихся в ФК $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/\epsilon\text{-}Zn(OH)_2/ZnO$ (б).

В ходе проведенной работы было показано, что перспективными фотокатализаторами получения водорода из водных растворов этанола под действием видимого света являются твердые растворы сульфидов кадмия и цинка $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x = 0.6-0.8$) с нанесенной платиной. В присутствии образца 1%Pt/CdS не зафиксировано образование водорода под действием видимого света; водород начинает образовываться при параметре x в $Cd_{1-x}Zn_xS > 0.5$.

При переходе от фотокатализатора $1\%Pt/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ к $1\%Pt/Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ достигается увеличение скорости получения водорода в 10 раз.

Наиболее эффективным методом повышения активности платинированных твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ в образовании водорода из водных растворов глицерина и этанола оказалось создание композитных образцов $Pt/Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2/ZnO$ и $Pt/Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2$. При этом было доказано, что скорость образования водорода растет с массовой долей гидроксида цинка эpsilon-модификации в составе композитного фотокатализатора (Рис. 5а). Квантово-химические расчеты показали, что гетеропереходы полупроводник/полупроводник возникают и между $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $\epsilon-Zn(OH)_2$, и между $Cd_{1-x}Zn_xS$ и ZnO , причем для образования водорода положение зоны проводимости гидроксида цинка подходит более, чем положение зоны проводимости оксида цинка; соответственно, $\epsilon-Zn(OH)_2$ как элемент композитного фотокатализатора более эффективен, чем ZnO (Рис. 5б). Переход к композитным катализаторам от однофазных твердых растворов позволяет достичь 2-2.5-кратного увеличения активности в образовании водорода под действием видимого света. Активность платинированного фотокатализатора $1\%Pt/37\%Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/44\%\epsilon-Zn(OH)_2/15\%2D\beta-Zn(OH)_2/3\%ZnO$ под действием излучения светодиодного источника составила 2260 мкмоль водорода в час на грамм катализатора, а кажущаяся квантовая эффективность – 5.2% в расчете на **один** перенесенный электрон. Полученные параметры каталитической активности превышают значения, описанные в литературе и наблюдаемые при использовании видимого освещения.

Было проведено сравнение эффективности фотокаталитического образования водорода из водных растворов этанола и неорганического донора электронов Na_2S/Na_2SO_3 . В то время, как для получения водорода из водных растворов неорганических доноров электронов Na_2S/Na_2SO_3 эффективными методами повышения активности являются гидротермальная обработка твердых растворов с образованием композитных образцов

$Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$ или нанесение на поверхность твердых растворов со-катализаторов – сульфида меди или никеля в массовой доле до 1%, для получения водорода из водных растворов органических веществ является эффективным синтез композитных материалов на основе гидроксидов цинка и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$. При этом нанесение со-катализаторов (NiS , Cu_xS) или синтез катализаторов с сульфидом кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой, не приводит к значительному увеличению активности и даже может привести к падению скорости образования водорода. Данные особенности объясняются различными механизмами образования водорода из водных растворов этанола и Na_2S/Na_2SO_3 и различными механизмами адсорбции сульфид-ионов и органических субстратов на поверхности $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Следует отметить особое влияние нанесения платины на поверхность сульфидных фотокатализаторов образования водорода из растворов этанола. Нанесенная платина не только способствуют пространственному фоторазделению зарядов за счет создания барьеров Шоттки, но и образует новые центры адсорбции для органических молекул.

Седьмая глава описывает исследование процессов активации/деактивации фотокатализаторов в получении водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов. Для эффективного проведения процесса получения водорода необходимо синтезировать фотокатализаторы, сочетающие как высокую активность, так и стабильность в процессах под действием света. Для этого необходимо понимать механизм протекающих в ходе получения водорода процессов, в том числе причины, влияющие на изменение активности катализатора под воздействием реакционной среды.

Предложена новая методология изучения трансформации структуры объема и поверхности фотокатализаторов, включающая циклические эксперименты по получению водорода и изучение катализаторов на разных стадиях реакции комплексом физико-химических методов, включая РФА,

РФЭС и ПЭМ. С помощью предложенной методологии была детально изучена трансформация полупроводникового фотокатализатора Pt/Cd_{0.65}Zn_{0.35}S/2D β-Zn(OH)₂/ε-Zn(OH)₂/ZnO в ходе образования H₂ из водных растворов этанола под действием видимого света. Был сделан вывод, что основными стадиями трансформации фотокатализатора в течение 60 часов (или 12 циклов) образования водорода являются три стадии, отображенные на рисунке 6:

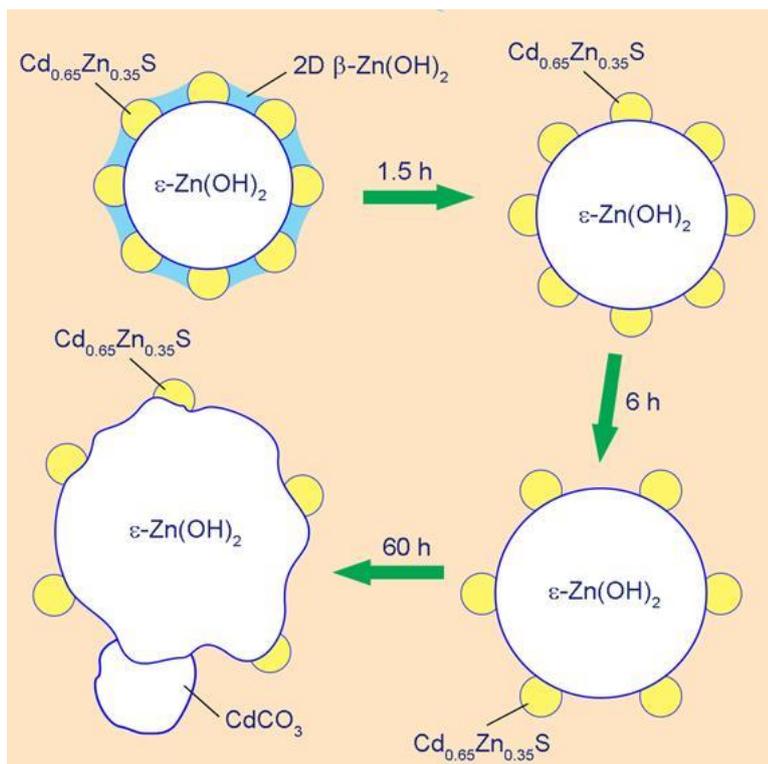


Рис. 6. Схема предполагаемой трансформации полупроводникового фотокатализатора Pt/Cd_{0.65}Zn_{0.35}S/2D β-Zn(OH)₂/ε-Zn(OH)₂/ZnO в ходе образования H₂.

понижению активности фотокатализатора; (3) после 50 ч облучения происходит формирование фазы карбоната кадмия CdCO₃, что приводит к дезактивации фотокатализатора; однако и после 60 часов облучения скорость образования водорода оказывается в 1.5 раза выше, чем в первом цикле.

Впервые показано, что в ходе циклических экспериментов по получению водорода под действием видимого излучения катализаторы подвергаются различным трансформациям, сопровождающимся увеличением

(1) поверхностная 2D β-форма гидроксида Zn(OH)₂ переходит в ε-форму этого же гидроксида, освобождая поверхность сульфида (0-15 ч) и тем самым активируя фотокатализатор; при этом начальная скорость образования водорода в 3-х циклах возрастает более чем в 2 раза; (2) в период 15-50 ч облучения происходит частичное растворение фазы Cd_{0.65}Zn_{0.35}S, что ведет к

скорости реакции, причем, конечное состояние активного компонента не зависит от его исходной формы. Так, в реакции получения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ фотокатализатор состава Cu_xS (размер частиц ~ 200 нм)/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ и Cu (размер частиц 5 нм)/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ трансформируются в Cu_xS (размер частиц 2-3 нм)/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$; в получении водорода из водных растворов этанола $1\% \text{Pt}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/2\text{D}$ бета- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $1\% \text{Pt}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ -аморфный/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ трансформируются в $1\% \text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{эпсилон-}\text{Zn}(\text{OH})_2$. Следует отметить, что в реакции образования водорода из водных растворов этанола за счет формирования активного компонента фотокатализатора *in situ* увеличение активности может достигать 400 %. После активации скорость получения водорода в присутствии $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}/\text{ZnO}/\text{эпсилон-}\text{Zn}(\text{OH})_2$ составила $3400 \text{ мкмоль г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, а кажущаяся квантовая эффективность – 6.2 % на длине волны 450 нм, что превышает аналогичные значения для систем, описанных в литературе.

Деактивация фотокатализаторов $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ была исследована в ходе долговременных экспериментов по получению водорода из водных растворов этанола и $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ под действием света с $\lambda = 450$ нм. Показано, что при использовании органических доноров электронов основной причиной дезактивации может являться частичное растворение сульфида кадмия с образованием его карбоната, в то время как при использовании в качестве доноров электронов системы $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ дезактивация идет за счет укрупнения наночастиц $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. При этом стабильность сульфидных катализаторов выше при использовании в качестве субстрата неорганических сульфидов.

В случае получения водорода из водных растворов этанола было доказано, что комбинирование твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ с более широкозонными полупроводниками – ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – увеличивает стабильность фотокатализаторов, наиболее вероятно, за счет возникновения гетеропереходов. В случае получения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ возможно использование различных стратегий для увеличения

стабильности фотокатализаторов, таких как создание материалов с гетеропереходами полупроводник/металл или полупроводник/полупроводник, а также нанесение частиц сульфида на материалы с развитой пористой структурой. Это стабилизирует размер частиц $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в процессе получения водорода.

В **восьмой главе** описывается исследование механизмов образования водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов под действием видимого света в присутствии сульфидных фотокатализаторов.

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что скорость получения водорода в водных суспензиях полупроводниковых катализаторов, как и ожидалось, зависит от конкретных условий проведения эксперимента, таких как pH реакционной суспензии, концентрация субстрата и катализатора. Установлены кинетические зависимости фотокаталитического получения водорода при варьировании указанных параметров.

Так, для образования водорода под действием видимого света с длиной волны более 420 нм из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ наивысшая скорость в присутствии образца $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ и $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ наблюдалась при следующих условиях: $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1 \text{ M}$, $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} \sim 1 \text{ г/л}$ и $\text{pH} = 7-8$. Определяющее влияние на скорость получения водорода оказывает понижение pH исходного раствора $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ путем добавления кислоты. Наибольшая скорость образования водорода под действием видимого света с длиной волны более 420 нм из водных растворов глицерина и этанола в присутствии $1\% \text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ достигается при концентрации фотокатализатора $\sim 1 \text{ г/л}$ и начальной концентрации глицерина $0.1-0.5 \text{ M}$ и этанола $0.9-3.5 \text{ M}$, при этом pH реакционной суспензии должен находиться в сильно щелочной области – $13.0-13.5$. Получение водорода с заметной скоростью возможно лишь при добавлении в реакционную смесь значительных количеств щелочи.

Было показано, что при малых концентрациях субстрата процесс фотокаталитического получения водорода из водных растворов этанола и глицерина подчиняется механизму Ленгмюра-Хиншельвуда:

$$W = k \times \frac{K \times C_0}{1 + K \times C_0}, \quad (3)$$

где W – скорость образования H_2 (мкмоль/мин), k – кажущаяся константа скорости (мкмоль/мин), K – константа адсорбции субстрата (mM^{-1}), C_0 – начальная концентрация глицерина или этанола (мМ). Экспериментальные данные для малых концентраций глицерина хорошо аппроксимируется уравнением (3) при следующих параметрах: $k = 0.53 \pm 0.05$ мкмоль/мин, $K = 0.008 \pm 0.002$ mM^{-1} , а для этанола – с параметрами $k = 1.70 \pm 0.006$ мкмоль/мин, $K = 0.0014 \pm 0.0001$ mM^{-1} .

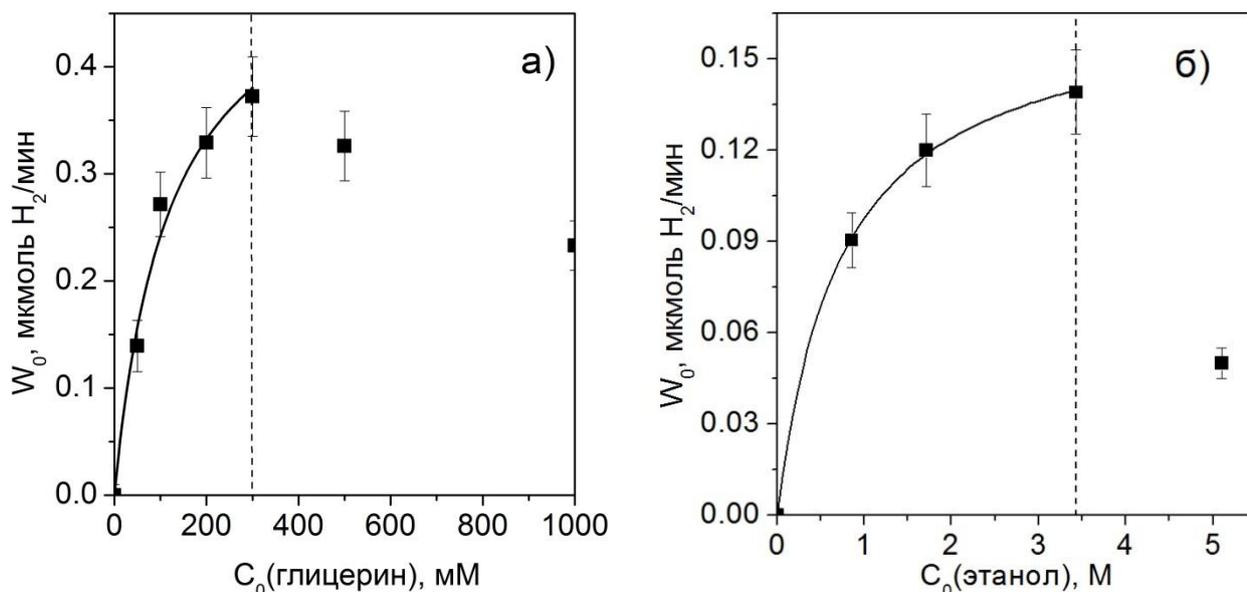


Рис. 7. Зависимость начальной скорости образования H_2 на ФК 1%Pt/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnO/Zn(OH)₂ от C_0 глицерина (а) и этанола (б). Условия реакции: $C_{кат} = 0.77$ г/л; C_0 (NaOH) = 0.1 М; $V_{сусп} = 65$ мл. Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11). Сплошной линией показана аппроксимация данных уравнением (3).

В случае получения водорода из водных растворов Na_2S/Na_2SO_3 на основании экспериментальных данных и анализа литературы были предложены уравнения, описывающие скорость фотокаталитического

выделения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ в зависимости от начальных концентраций субстрата и pH. Зависимость скорости реакции от начальной концентрации обоих жертвенных реагентов и протонов выглядит как:

$$W = \frac{\alpha \times C_0(\text{Na}_2\text{S}) + \beta \times C_0(\text{Na}_2\text{S}) \times C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) + \gamma \times C_0(\text{H}^+) \times C_0(\text{Na}_2\text{S})}{(1 + K_{\text{H}^+} \times C_0(\text{H}^+) + K_{\text{общ}} \times C_0(\text{Na}_2\text{S}) + K_{\text{SO}_3} \times C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3))^2}, \quad (4)$$

где $K_{\text{общ}}$ – обобщенная константа адсорбции сульфид- и гидросульфид-анионов. Согласно аппроксимации экспериментальных данных, представленных на рисунках 8а и 8б, коэффициенты $\alpha = 4.4 \pm 0.5$ мкл/мин, $\beta = 170 \pm 43$ мкл M^{-1} мин $^{-1}$ и $\gamma = (8.4 \pm 0.5) \times 10^8$ мкл M^{-1} мин $^{-1}$.

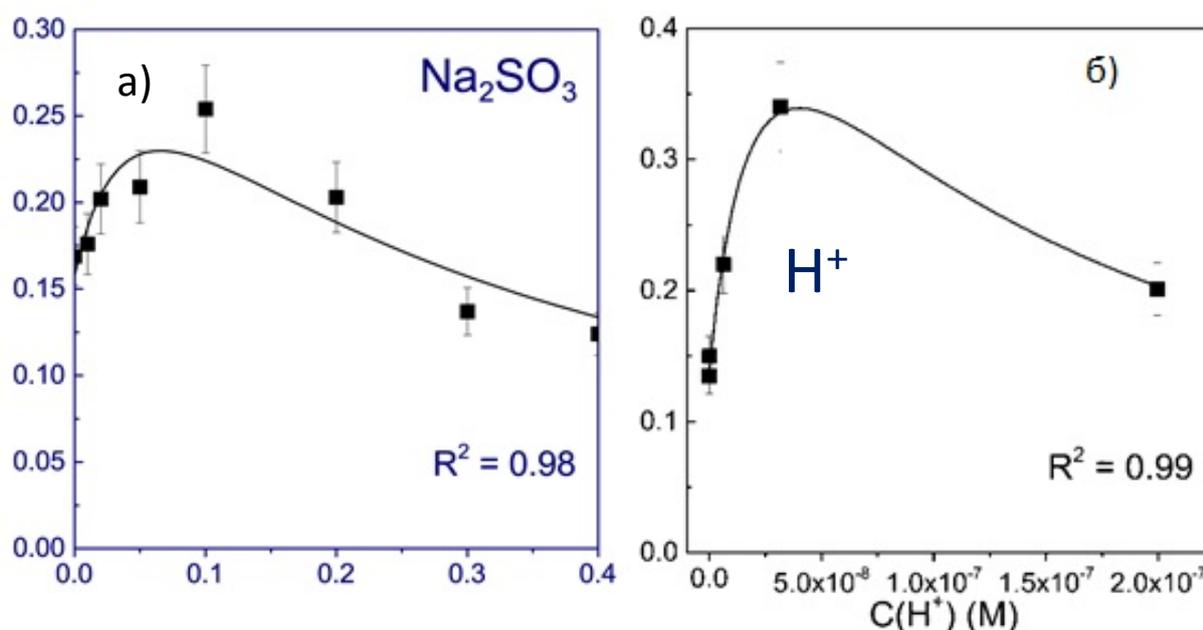


Рис. 8. Зависимость скорости образования H_2 от начальной концентрации Na_2SO_3 (а) и pH (б) с аппроксимацией экспериментальных точек уравнением (4). Условия реакции: $V_{\text{суп}} = 65$ мл, $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$ М, $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1$ М (б), pH = 12.7 (а), $C_{\text{кат}} = 0.77$ г/л, ФК 1% $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$. Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11). Сплошной линией показана аппроксимация данных уравнением (4).

Предложенное уравнение с достаточно высокой точностью аппроксимирует как экспериментальные данные, так и концентрационные зависимости, описанные в литературе.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Продемонстрирована возможность получения водорода под действием излучения УФ-диапазона из водных растворов органических и неорганических доноров электронов в присутствии фотокатализаторов на основе диоксида титана. Показано, что фотокаталитическое разложение фосфорорганических веществ в водных растворах в анаэробных условиях на платинированном TiO_2 происходит с образованием водорода. Впервые предложено уравнение полного анаэробного разложения фосфорорганических веществ с выделением водорода. Наиболее активным катализатором получения водорода оказался 1% Pt/Degussa P25, приготовленный методом фотонанесения платины на TiO_2 .

2. Найдены активные фотокатализаторы на основе платинированного TiO_2 для получения водорода из водных растворов неорганического донора электронов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и кислорода из водных растворов акцептора электронов $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Скорость получения водорода из водных растворов органических доноров электронов на порядок выше, чем при использовании для этой цели ионов Ce^{3+} вследствие их низкой адсорбции на поверхности диоксида титана.

3. Показано, что для эффективного выделения H_2 из водных растворов этанола под действием видимого света необходимы композитные образцы, состоящие из твердых растворов сульфидов кадмия и цинка и гидроксидов переходных металлов. В таких системах возникают гетеропереходы полупроводник/полупроводник и улучшается адсорбция органических веществ. Для эффективного выделения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ в большей степени подходят системы на основе $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ с нанесенными со-катализаторами на основе сульфидов переходных металлов (NiS , CuS) с массовой долей до 1% и фотокатализаторы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$. Со-катализаторы при этом выступают как акцепторы электронов и переносчики заряда, что способствует разделению электрон-дырочных пар и увеличению квантовой эффективности целевого процесса.

Так, в реакции выделения H_2 из водных растворов этанола высокую квантовую эффективность и активность показала система $1\%Pt/\epsilon\text{-Zn(OH)}_2/\text{ZnO}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (до $3.4 \text{ ммоль ч}^{-1}\text{г}^{-1}$ и 6%), в присутствии которой скорость выделения H_2 линейно возрастает с ростом массовой доли гидроксида цинка эпсилон-модификации.

Для системы $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ наиболее перспективными являются фотокатализаторы на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка с отношением $\text{Cd}/\text{Zn} = 3/7$ и нанесенными со-катализаторами (CuS и NiS); активность такой системы достигала $8 \text{ ммоль ч}^{-1}\text{г}^{-1}$, квантовая эффективность – 29% . Показано, что гидротермальная обработка $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$, сопровождающаяся образованием $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$, повышает активность образцов в 5.7 раз, тогда как нанесение благородных металлов – в $2-3$ раза. Активность фотокатализатора $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ достигала $8 \text{ ммоль ч}^{-1}\text{г}^{-1}$, а нанесение золота на поверхность данного образца обеспечило активность $18 \text{ ммоль } H_2 \text{ г}^{-1}\text{ч}^{-1}$, величина Φ при этом составила 44% в расчете на **один перенесенный электрон**, что является очень высоким значением для сульфидных фотокатализаторов.

4. Предложена новая методология изучения трансформации структуры фотокатализаторов в объеме и на поверхности, включающая циклические эксперименты по выделению H_2 и изучение фотокатализатора на разных стадиях реакции комплексом физико-химических методов, включая РФА, РФЭС и ПЭМ. В ходе таких циклических экспериментов под действием видимого излучения было впервые показано, что фотокатализатор в ходе выделения H_2 подвергается различным трансформациям, сопровождающимся увеличением скорости реакции, причем конечное состояние активного компонента не зависит от его начальной формы. Так, в реакции выделения H_2 из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ образцы состава Cu_xS (размер частиц ~ 200 нм)/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ и Cu (размер частиц 5 нм)/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ трансформируются в Cu_xS (размер частиц $2-3$ нм)/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$; в выделении водорода из водных растворов этанола $1\%Pt/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/2D$ $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ и

1%Pt/Zn(OH)₂-аморфный/Cd_{0,3}Zn_{0,7}S трансформируются в
1%Pt/Cd_{1-x}Zn_xS/ε-Zn(OH)₂.

5. В ходе исследования дезактивации фотокатализаторов Pt/Cd_{1-x}Zn_xS и Cd_{1-x}Zn_xS из водных растворов этанола и Na₂S/Na₂SO₃ под действием видимого света показано, что в случае органических доноров электронов основной причиной дезактивации является частичное растворение сульфида кадмия с образованием его карбоната, в то время как при использовании для этой цели системы Na₂S/Na₂SO₃ дезактивация происходит за счет укрупнения наночастиц Cd_{1-x}Zn_xS. Обнаружено, что скорость образования H₂ при использовании этанола за 6 ч облучения снижается в 7 раз, а в случае сульфид/сульфитной системы за 12 ч – всего на 20%. Следовательно, система S²⁻/SO₃²⁻ защищает фотокатализаторы на основе Cd_{1-x}Zn_xS от фотокоррозии. Доказано, что комбинирование твердых растворов с более широкозонными полупроводниками – TiO₂, ZnS, Zn(OH)₂ – увеличивает стабильность фотокатализаторов за счет стабилизации размера частиц Cd_{1-x}Zn_xS.

6. Установлены кинетические зависимости фотокаталитического получения H₂ при варьировании таких параметров, как начальная концентрация субстрата, концентрация фотокатализатора и pH. Эти зависимости позволяют выбрать оптимальные условия для достижения максимальной скорости выделения H₂ в присутствии различных фотокатализаторов и субстратов. Анализ экспериментальных и литературных данных позволил предложить уравнения, описывающие скорость фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола, глицерина и Na₂S/Na₂SO₃. Предложенные модели с достаточно высокой точностью аппроксимируют как экспериментальные данные, так и описанные в литературе концентрационные зависимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Козлова, Е.А., Пармон, В.Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // Успехи химии – 2017. – Т. 86. – N 9. - С. 870-906.
2. Козлова, Е.А., Воронцов, А.В. Многократное увеличение фотокаталитической активности TiO_2 путем сочетания мезопористой структуры и наночастиц платины // Химия высоких энергий – 2008. – Т. 42. – N 4. – С. 84-86.
3. Воронцов, А.В., Козлова, Е.А., Бесов, А.С., Козлов, Д.В., Киселев, С.А., Сафатов, А.С. Фотокатализ: преобразование энергии света для окисления, дезинфекции и разложения воды // Кинетика и катализ – 2010. – Т. 51. – N 6. – С. 829-836.
4. Любина, Т.П., Козлова, Е.А. Новые фотокатализаторы на основе сульфидов кадмия и цинка для выделения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ при облучении видимым светом // Кинетика и катализ – 2012. – Т. 53. – N 2. - С. 197-205.
5. Марковская, Д.В., Любина, Т.П., Козлова, Е.А., Черепанова, С.В., Герасимов, Е.Ю., Сараев, А.А., Каичев, В.В. Влияние допирования ионами меди твердого раствора сульфидов кадмия и цинка на его физико-химические свойства и каталитическую активность в реакции выделения водорода из водных растворов под действием видимого излучения // Кинетика и катализ – 2014. – Т. 55. – N 4. С. 555-560.
6. Козлова, Е.А., Куренкова, А.Ю., Колинко, П.А., Сараев, А.А., Герасимов, Е.Ю., Козлов, Д.В. Фотокаталитическое выделение водорода с использованием катализаторов $\text{Me}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$): трансформация металлического катализатора под действием реакционной среды // Кинетика и Катализ – 2017. – Т. 58. – N. 4. – С. 455-464.

7. Kozlova, E.A., Korobkina T., P., Vorontsov, A., V. Overall water splitting over Pt/TiO₂ catalyst with Ce³⁺/Ce⁴⁺ shuttle charge transfer system // Int. J. Hydrogen Energy – 2009. – V 34. – P. 138-146.
8. Kozlova, E.A., Korobkina, T.P., Vorontsov, A.V., Parmon, V.N. Enhancement of the O₂ or H₂ photoproduction rate in a Ce³⁺/Ce⁴⁺-TiO₂ system by the TiO₂ surface and structure modification // Appl. Catal. A – 2009. – V 367. – P. 130-137.
9. Kozlova, E.A., Vorontsov, A.V. Photocatalytic hydrogen emission from aqueous solutions of organophosphorous compounds // Int. J. Hydrogen Energy - 2010. - V 35. - P. 7337-7343.
10. Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Nasalevich, M.A., Vorontsov, A.V., Miller, A.V., Kaichev, V.V., Parmon, V.N. Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate // Catal. Commun. – 2011. – V 12. – N 7. – P. 597-601.
11. Nasalevich, M.A., Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Vorontsov, A.V. Photocatalytic oxidation of ethanol and isopropanol vapors on cadmium sulfide // J. Catal. – 2012. – V 287. – P. 138-148.
12. Kozlova, E.A., Kozhevnikova, N.S., Cherepanova, S.V., Lyubina, T.P., Gerasimov, E.Yu., Kaichev, V.V., Vorontsov, A.V., Tsybulya, S.V., Rempel, A.A., Parmon, V.N. Photocatalytic oxidation of ethanol vapors under visible light on CdS-TiO₂ nanocatalyst // J. Photochem. Photobiol. A – 2012. – V 250. – P. 103-109.
13. Lyubina, T.P., Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Parmon, V.N. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of glycerol under visible light irradiation // Int. J. Hydrogen Energy – 2013. – V 38. – P. 14172-14179.
14. Kozlova, E.A., Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Yu., Perevalov, T.V., Kaichev, V.V., Parmon, V.N. Novel photocatalysts based on Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)₂ for the hydrogen evolution from

- water solutions of ethanol // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2014. – V 39. – P. 18758-18769.
15. Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Yu., Kozlova, E.A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ under visible light irradiation on $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ and $\text{Ni}_z\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1+z}$ // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V 262. – P. 146-155.
 16. Kozlova, E.A., Kurenkova, A.Yu., Semeykina, V.S., Parkhomchuk, E.V., Cherepanova, S.V., Gerasimov, E.Yu., Saraev, A.A., Kaichev, V.V., Parmon, V.N. Effect of Titania Regular Macroporosity on the Photocatalytic Hydrogen Evolution on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ Catalysts under Visible Light // *ChemCatChem* – 2015. – V 7. – P. 4108-4117.
 17. Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Markovskaya, D.V., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Yu., Parmon, V.N. Novel photocatalysts $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$: Activation during hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol under visible light // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 183. – P. 197-205.
 18. Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Yu., Parmon, V.N. Synthesis of $\text{Pt}/\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ for the Photocatalytic Hydrogen Evolution From Aqueous Solutions of Organic and Inorganic Electron Donors Under Visible Light // *Top. Catal.* – 2016. – V 59. – P. 1297-1304.
 19. Sadovnikov, S.I., Kozlova, E.A., Gerasimov, E.Yu., Rempel, A.A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions on nanostructured Ag_2S and $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ // *Catal. Commun.* – 2017. – V 100. – P. 178-182.
 20. Sadovnikov, S.I., Kozlova, E.A., Gerasimov, E.Yu., Rempel, A.A., Gusev, A.I., Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Aqueous Solutions on $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ Heteronanostructure // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2017. – V 42. – P. 25258-25266.
 21. Kurenkova, A.Yu., Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Kolinko, P.A. The effect of hydrothermal treatment on activities of $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ photocatalyst

- under visible light // Mater. Today: Proceed. – 2017. – V 4. – P. 11371-11374.
22. Markovskaya, D.V., Gerasimov, E.Yu., Kozlova, E.A., Parmon, V.N. New Sulfide Photocatalysts Modified by NiS and Ni(OH)₂ for Photocatalytic Hydrogen Production // Mater. Today: Proceed. – 2017. – V 4. – P. 11331-11335.
 23. Markovskaya, D., Kozlova, E., Cherepanova, S., Kolinko, P., Gerasimov, E., Parmon, V. Doping or Deposition of NiS on Cd_{0.3}Zn_{0.7}S Photocatalysts: Optimising Photocatalytic Hydrogen Evolution // ChemPhotoChem – 2017. – V 1. – P. 575-581.
 24. Vinokurov, V.A., Stavitskaya, A.V., Ivanov, E.V., Gushchin, P.A., Kozlov, D.V., Kurenkova, A.Yu., Kolinko, P.A., Kozlova, E.A., Lvov, Y.M. Halloysite nanoclay based CdS formulations with high catalytic activity in hydrogen evolution reaction under visible light irradiation // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2017. – V 5. – P. 11316–11323.
 25. Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Stonkus, O.A., Saraev, A.A., Cherepanova, S.V., Parmon, V.N. Evolution of the State of Copper-Based co-Catalysts of the Cd_{0.3}Zn_{0.7}S Photocatalyst at the Photoproduction of Hydrogen under Action of Visible Light // Int. J. Hydrogen Energy – 2017. – V 42. – P. 30067-30075.
 26. Пат. 2522605 Российская Федерация, МПК⁷ C01B 3/06, B01J 23/06, B01J 27/045, B01J 37/03. Фотокатализатор, способ его приготовления и способ получения водорода / Козлова Е.А., Любина Т.П., Пармон В.Н.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. – 7 с.
 27. Пат. 2603190 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 27/043, B01J 23/80, B01J 23/755, B01J 23/72, C01B 3/06. Катализатор, способ его приготовления и способ фотокаталитического получения водорода /

- Марковская Д.В., Козлова Е.А., Пармон В.Н.; патентообладатель
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук. – опубл. 27.11.2016, Бюл. № 33. – 8 с.
28. Козлова, Е.А., Любина, Т.П., Пармон, В.Н., Синтез новых сульфидных фотокатализаторов для выделения водорода из водных растворов органических веществ под действием видимого излучения // Альтернативные источники сырья и топлива: сборник научных трудов. – НАН Беларуси, Институт химии новых материалов, 2014. – С.92-101.
 29. Kozlova, E.A. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Glycerol under Visible Light / Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Vorontsov, A.V., Parmon, V.N. // 15th International Congress on Catalysis (ICC-15), July 01-06, 2012. – Munich, 2012. – OP-3.
 30. Kozlova, E.A. Design of the Nanocrystalline CdS/TiO₂ Photocatalyst for the Ethanol Partial Oxidation / Kozlova, E.A., Kozhevnikova, N.S., Cherepanova, S.V., Lyubina, T.P., Tsybulya, S.V., Rempel, A.A., Parmon, V.N., Design of the Nanocrystalline CdS/TiO₂ Photocatalyst for the Ethanol Partial Oxidation // The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), October 13-17, 2013. – Taipei, 2013. – P. 167.
 31. Kozlova, E.A. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Aqueous Solution of Ethanol under Visible Light / Kozlova, E.A., Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Parmon, V.N. // 8th Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA-8), June 25-28, 2014. – Thessaloniki, 2014. – P. 83-85.
 32. Козлова, Е.А. Активность фотокатализаторов CdS/TiO₂ и TiO₂/CdS при парциальном окислении этанола под действием видимого излучения / Козлова, Е.А., Ремпель, А.А., Валеева, А.А., Горбунова, Т.И., Черепанов, С.В., Герасимов, Е.Ю., Коровин, Е.Ю., Цыбуля, С.В., Пармон, В.Н. // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 02 - 05 октября 2014. – Самара, 2014. – Т. 1. – С. 144.

33. Kozlova, E.A. New Advanced Materials for Photocatalytic Oxidation and Hydrogen Production / Kozlova, E.A., Kozlov, D.V., Selishchev, D.S., Kolinko, P.A., Parmon, V.N. // 5th International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP5), July 27-31, 2015. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 39.
34. Kozlova, E.A. Novel Photocatalysts Based on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$: Activation during the Hydrogen Evolution from Aqueous Solutions of Ethanol / Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Markovskaya, D.V., Parmon, V.N. // 12th European Congress on Catalysis: “Catalysis: Balancing the Use of Fossil and Renewable Resources”, August 30 – September 4, 2015. – Kazan', 2015. – P. 940-941.

Козлова Екатерина Александровна

**Гетерогенные полупроводниковые суспендированные
фотокатализаторы процессов получения водорода
из водных растворов доноров электронов**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени доктора химических наук.

Подписано в печать 03.07.2018. Заказ № 29. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 120 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН.

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>