

На правах рукописи

МАРКОВСКАЯ Дина Валерьевна

**Фотокатализаторы и фотоэлектроды на основе  
модифицированного твердого раствора  $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$  для  
получения водорода и преобразования энергии видимого  
излучения в электрическую**

02.00.15 «Кинетика и катализ»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук  
Козлова Екатерина Александровна

Официальные оппоненты: Скорб Екатерина Владимировна, кандидат химических наук, профессор химико-биологического кластера ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»  
Надточенко Виктор Андреевич, доктор химических наук, профессор, директор ФГБУН Института химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится "19" июня 2019 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт 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 «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"16" мая 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы исследования.** В связи с ежегодным ростом потребления энергии, сокращением запасов топливных ресурсов, мировой тенденцией перехода к автономному и локальному энергопотреблению, возникает необходимость поиска новых видов возобновляемых источников энергии. Наиболее перспективным альтернативным топливом является водород, обладающий наибольшей удельной теплотой сгорания. Развивающимися альтернативными способами получения водорода являются переработка возобновляемой растительной биомассы, а также фотокаталитическое разложение воды. На сегодняшний день имеющиеся технологии выделения водорода из биомассы являются энергоемкими и требуют продолжительного нагревания при высоких температурах (500 - 800 °С), для чего целесообразно применение дешевых источников электроэнергии. Другим перспективным способом получения водорода является фотокаталитическое разложение воды. Несмотря на ведущиеся во всем мире исследования в данной области, проблема эффективного проведения этого процесса не решена. Основным сдерживающим фактором к внедрению фотокаталитического метода получения водорода является отсутствие стабильных и активных фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету, составляющему около 43% солнечного спектра. Интересным решением энергетической проблемы является прямое преобразование энергии света в электрическую, для реализации которого необходимы фотоэлектроды с нанесенным слоем полупроводника, активирующегося под действием видимого излучения.

**Степень разработанности темы.** Первым предложенным фотокатализатором для выделения водорода под действием видимого излучения был сульфид кадмия. Положение электрохимического потенциала валентной зоны сульфида кадмия ниже потенциала окисления воды, а

положение электрохимического потенциала зоны проводимости выше потенциала восстановления протонов, поэтому сульфид кадмия можно использовать для фотокаталитического разложения воды на водород и кислород под действием видимого света. Однако сульфид кадмия обладает достаточно низкой каталитической активностью в процессах получения водорода и склонен к фотокоррозии, протекающей в результате самоокисления фотогенерируемыми дырками поверхности CdS. Следовательно, необходим поиск методов для увеличения каталитической активности сульфида кадмия.

Для повышения эффективности фотокаталитического выделения водорода разрабатывают фотокатализаторы, состоящие из твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, поверхность фотокатализаторов дополнительно модифицируют соединениями переходных металлов, наиболее активными из которых являются никельсодержащие сокатализаторы. В 2013 году были получены эффективные модификаторы на основе гидроксидов цинка, позволяющие существенно повысить эффективность фотокаталитического получения водорода из водных растворов глицерина. Однако комплексные исследования фотокатализаторов, модифицированных соединениями никеля и цинка, в одинаковых условиях до сих пор не проводились.

Можно предположить, что, так же, как и для фотокатализаторов, нанесение соединений переходных металлов на поверхность фотоэлектродов позволит повысить эффективность преобразования энергии видимого излучения в электрическую энергию, осуществляемое в фотоэлектрохимических устройствах. Однако на сегодняшний день в литературе не описаны подобные эксперименты. Кроме этого, остается неисследованным вопрос о сравнении каталитической активности и фотоэлектрохимических параметров фотокатализаторов и фотоэлектродов, имеющих сходный фазовый состав, в растворах электролитов. Таким

образом, возникает необходимость комплексного изучения сокатализаторов на основе соединений никеля и цинка для получения эффективных фотокатализаторов и фотоэлектродов в одинаковых условиях.

В качестве фотокатализатора, поверхность которого модифицировали различными соединениями никеля и цинка, использовали твердый раствор сульфидов кадмия и цинка  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ , ранее показавший высокую каталитическую активность в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  под действием видимого излучения.

**Целью диссертационной работы** является создание высокоэффективных систем на основе твердого раствора  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  и соединений никеля и цинка для фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессов. Для решения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Синтез фотокатализаторов  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ , модифицированных соединениями переходных металлов ( $NiS$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Ni$ ), и их изучение комплексом физико-химических методов;

2. Изучение каталитической активности приготовленных фотокатализаторов в водных растворах  $Na_2S/Na_2SO_3$  и водных растворах этанола под действием видимого излучения, установление взаимосвязи между природой модификатора и каталитической активностью и фотостабильностью образцов;

3. Исследование кинетических закономерностей фотокаталитического выделения водорода в водных растворах неорганических и органических доноров электронов в присутствии модифицированных фотокатализаторов на основе  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ ;

4. Оптимизация метода приготовления фотоэлектродов на основе токопроводящих стекол,  $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$  и соединений никеля и цинка; изучение влияния состава электродов на фотогальванические характеристики.

**Научная новизна.** Впервые было проведено сравнительное изучение каталитической активности фотокатализаторов  $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ , модифицированных гидроксидом никеля, гидроксидом цинка, сульфидом никеля, металлическим никелем, и твердых растворов сульфидов никеля, кадмия и цинка в водных растворах  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Описаны фотокатализаторы  $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ , одновременно модифицированные несколькими химическими соединениями ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{NiS}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). Показана роль реакционной среды в изменении фазового состава фотокатализаторов в процессе фотокаталитического выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и водных растворов этанола.

Впервые получено полуэмпирическое уравнение, позволяющее аппроксимировать значения скорости выделения водорода из водных растворов этанола при изменении начальных концентраций этилового спирта и гидроксида натрия.

Показано влияние нанесения соединений никеля и цинка на поверхность фотоэлектродов  $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{стекло}$  на эффективность преобразования энергии видимого излучения в электрическую. Установлено наличие взаимосвязи между изменениями фотокаталитических и фотоэлектрохимических свойств образцов одинакового состава (твердый раствор  $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ , модифицированный соединениями никеля и цинка).

**Теоретическая и прикладная значимость работы.** В результате выполненной работы были получены высокоэффективные фотокатализаторы для выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и растворов этанола, которые могут быть использованы для получения водорода в автономных условиях. Особый интерес представляют фотокатализаторы,

исследованные в водных растворах  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ , поскольку их можно потенциально использовать для утилизации сероводорода, образующегося в больших количествах в качестве побочного продукта переработки нефти.

Предложенные уравнения, описывающие зависимости фотокаталитического выделения водорода от начальной концентрации реагентов, могут быть использованы для прогнозирования значений каталитических активностей материалов в определенном диапазоне концентраций.

Выявлена закономерность между изменениями фотокаталитических и фотоэлектрохимических свойств образцов одинакового состава, которая может служить основой для разработки эффективных электрохимических ячеек.

**Методология и методы исследования.** В ходе работы был выполнен синтез ряда фотокатализаторов методом осаждения и фотоэлектродов методом послойного нанесения. Полученные образцы изучали следующими физико-химическими методами исследования: рентгеновской флуоресцентной спектроскопией, рентгенофазовым анализом, спектроскопией диффузного отражения, просвечивающей электронной микроскопией, растровой микроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Количество выделяющегося водорода при проведении каталитических испытаний измеряли методом газовой хроматографии. Фотоэлектрохимические свойства образцов исследовали методами импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Сформулированные подходы к синтезу фотокатализаторов  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , модифицированных соединениями никеля и цинка, для процесса фотокаталитического выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и этанола;

- Механизмы трансформации данных фотокатализаторов в процессе выделения водорода;

- Кинетические зависимости фотокаталитического выделения водорода от концентрации реагентов, содержания катализатора и интенсивности освещения при модифицировании фотокатализатора  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  соединениями переходных металлов;

- Полуэмпирические математические уравнения, описывающие зависимость скорости выделения водорода от концентрации субстрата и кислотности среды в присутствии фотокатализаторов на основе  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ ;

- Синтетические подходы к созданию полупроводниковых электродов на основе  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ ; взаимосвязь между каталитической активностью фотокатализаторов в водных растворах  $Na_2S/Na_2SO_3$  и фотоэлектрохимическими характеристиками фотоэлектродов на основе этих катализаторов в растворе  $Na_2S_n, NaCl$ .

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Основные результаты работы были представлены на XIII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2016), IV International Scientific School-Conference for Young Scientists in Memory of Professor L.N. Kurina "Catalysis: From Science to Industry" (Томск, 2016), Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures" (Новосибирск, 2016), X всероссийской научной конференции молодых

ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016), VIII молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы-2017» (Москва, 2017), IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov (Новосибирск, 2017), XV международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2018), V International Scientific School-Conference for Young Scientists "Catalysis: From Science to Industry" (Томск, 2018).

**Личный вклад соискателя.** Автором были синтезированы фотокатализаторы и приготовлены фотоэлектроды, измерены значения скоростей выделения водорода в различных условиях, получены вольтамперметрические характеристики и сняты кривые Боде и Найквиста, выведены полуэмпирические уравнения, аппроксимирующие кинетические данные, представлены результаты работы на конференциях. Постановка задач, обсуждение результатов кинетических и фотоэлектрохимических экспериментов, интерпретация данных физико-химических методов исследования образцов, подготовка публикаций проводились при непосредственном участии автора работы.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано пять статей, индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, и девять тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений. Работа изложена на 138 страницах и включает 46 рисунков и 22 таблицы. Список литературы содержит 147 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования. **Первая глава** представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены методы повышения каталитической активности сульфидных фотокатализаторов, механизмы протекания фотокаталитического выделения водорода из водных растворов неорганических солей ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и спиртов, математические уравнения, используемые для аппроксимации кинетических данных. Суммированы факторы, оказывающие влияние на гальванические характеристики фотоэлектродов и позволяющие оптимизировать условия проведения электрохимических экспериментов.

**Во второй главе** представлены методики приготовления твердого раствора сульфидов кадмия и цинка  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , фотокатализаторов, модифицированных соединениями никеля и цинка, условия синтеза фотоэлектродов на основе токопроводящего субстрата  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{стекло}$  (FTO),  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и гидроксидов никеля и цинка или сульфида никеля. Перечислены физико-химические методы, используемые для изучения полученных фотокатализаторов и фотоэлектродов. Описаны методики измерения скорости фотокаталитического выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и этанола; получения фотогальванических характеристик электродов. Приведены формулы для расчета параметров, позволяющих оценить эффективность протекания фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессов.

**Третья глава** посвящена изучению каталитической активности образца  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , на поверхность которого наносили соединения никеля и цинка, фотостабильности и установлению механизмов трансформации наиболее активных катализаторов в процессе фотокаталитического выделения водорода из водных растворов неорганического ( $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и

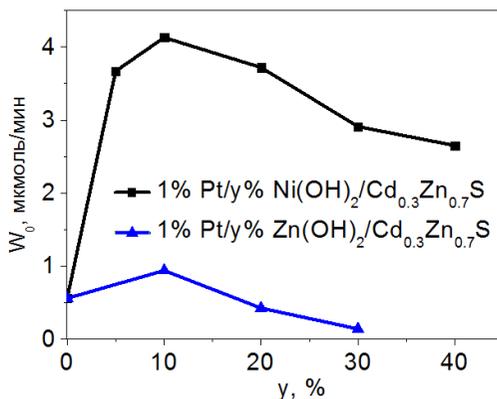
органического (этанол) доноров электронов. Растворы сульфида и сульфита натрия моделируют процесс очистки сточных вод от примесей  $\text{Na}_2\text{S}$ , раствор этанола является модельной системой для подбора оптимального катализатора разложения водных растворов спиртов, входящих в состав биомассы.

В процессе фотокаталитического выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  были изучены такие сокатализаторы, как гидроксид цинка, гидроксид никеля, сульфид никеля, никель в металлическом состоянии. Наибольшие значения каталитической активности были достигнуты в присутствии фотокатализаторов 0.3%  $\text{NiS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (7.6 мкмоль/мин) и тройного твердого раствора сульфидов кадмия, цинка и никеля  $\text{Ni}_{0.001}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.001}$  (5.3 мкмоль/мин); полученные значения превышают величину скорости реакции, наблюдаемую на фотокатализаторе, содержащем платину (1%Pt/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , 3.7 мкмоль/мин). При освещении фотокатализатора 0.3%  $\text{NiS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  возможен перенос фотогенерируемых электронов из зоны проводимости  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  на частицы сульфида никеля, которые способны адсорбировать протоны и восстанавливать их до молекулярного водорода. В случае освещения  $\text{Ni}_{0.001}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.001}$  фотогенерированные электроны мигрируют на дефекты, образующиеся в структуре  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  при допировании никелем, перенос электронов способствует более эффективному разделению зарядов и росту каталитической активности образца.

При разработке эффективного фотокатализатора необходимо учитывать не только значения начальной скорости выделения водорода, но и фотостабильность образцов. Каталитическая активность твердого раствора сульфидов кадмия и цинка  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  снижается из-за фотокоррозии. Нанесение соединений переходных металлов позволяет повысить фотостабильность катализаторов. Так, фотокатализаторы 0.3%

$\text{NiS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и  $\text{Ni}_{0.001}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.001}$  были стабильны в течение шести полуторачасовых циклов освещения, за это время на 50 мг фотокатализаторов было получено 82 и 87 мл водорода, соответственно.

В процессе фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола были изучены такие сокаталитаторы, как гидроксид цинка, гидроксид никеля, сульфид никеля, никель в металлическом состоянии. Дополнительно на поверхность фотокатализаторов наносили 1% платины по массе. Из всех изученных фотокатализаторов наиболее активными оказались образцы, содержащие 10% гидроксида цинка (0.94 мкмоль/мин) или гидроксида никеля (4.1 мкмоль/мин) (см. рисунок 1). Рост скорости выделения водорода в обоих случаях связан с фотоиндуцированным переносом электронов из зоны проводимости  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  на поверхность гидроксида переходного металла, что позволяет увеличить степень эффективности пространственного разобщения зарядов.



**Рис. 1.** Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола от массового содержания гидроксидов никеля и цинка ( $C_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 1.7 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 13.0$ ,  $C_{\text{кат}} = 0.5 \text{ г/л}$ ,  $V_{\text{суспензии}} = 100 \text{ мл}$ ).

Стабильность наиболее активных фотокатализаторов и их трансформация были изучены в течение шести последовательных циклов освещения. Скорость выделения водорода на образце 1%Pt/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S постепенно снижалась, в то время как для фотокатализаторов 1%Pt/10% Ni(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S и 1%Pt/10% Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S наблюдали рост каталитической активности. Было показано, что в течение нескольких циклов освещения гидроксид никеля восстанавливается фотогенерированными электронами до металлического состояния. Наличие металлического никеля позволяет повысить степень эффективности пространственного разобщения зарядов и повысить величину каталитической активности. В случае фотокатализатора, содержащего гидроксид цинка, рост каталитической активности связан с фазовым переходом β-Zn(OH)<sub>2</sub> и 2D β-Zn(OH)<sub>2</sub> в ε-Zn(OH)<sub>2</sub>, являющегося фотокаталитически наиболее активным.

Следует отметить, что процесс трансформации фотокатализатора зависит от природы донорной системы. Впервые для образцов, содержащих гидроксид цинка, было показано, что в водных растворах Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> происходит сульфидирование фотокатализатора, в результате которого образуется сульфид цинка; в водных растворах этанола реализуется фазовый переход между модификациями гидроксида цинка. Для фотокатализаторов, содержащих гидроксид никеля, тип донорной системы также оказывает влияние на трансформацию фотокатализатора: в водных растворах Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> происходят два конкурирующих процесса (фотовосстановление гидроксида никеля до металлического состояния и образование сульфида никеля), в то время как в водных растворах этанола реализуется только фотоиндуцированное образование металлического никеля.

В **четвертой главе** рассматриваются кинетические закономерности фотокаталитического выделения водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и этанола в присутствии наиболее активных фотокатализаторов. Было

исследовано влияние концентрации реагентов, катализатора и мощности освещения на скорость фотокаталитического выделения водорода; причем, зависимости скорости реакции от содержания катализатора и мощности излучения не отличались от описанных ранее в литературе для всех изученных катализаторов.

Зависимость скорости реакции от начальной концентрации реагентов была аппроксимирована с хорошей точностью (см. таблицу 1) следующим математическим уравнением:

$$W = \frac{\alpha \cdot C_{Na_2S} + \beta \cdot C_{Na_2S} \cdot C_{Na_2SO_3}}{(1 + K_{Na_2S} \cdot C_{Na_2S} + K_{Na_2SO_3} \cdot C_{Na_2SO_3})^2}, \quad (1)$$

где  $W$  – скорость фотокаталитического выделения водорода,  $\alpha$  и  $\beta$  – эффективные константы скорости реакции,  $K_{Na_2S}$ ,  $K_{Na_2SO_3}$  – константы адсорбции сульфида и сульфита натрия, соответственно,  $C_{Na_2S}$ ,  $C_{Na_2SO_3}$  – начальные концентрации сульфида и сульфита натрия.

**Таблица 1. Аппроксимация значений скоростей фотокаталитического выделения водорода, полученных на наиболее активных фотокатализаторах при варьировании концентраций сульфида натрия и сульфита натрия, уравнением (1)**

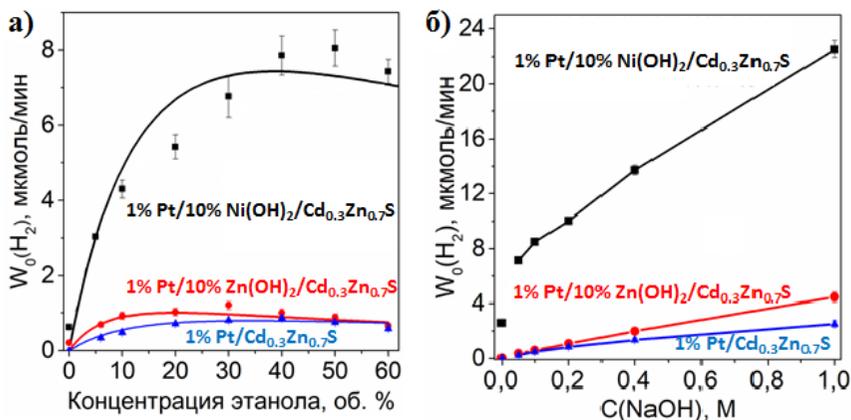
Образец Параметр	Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S	0.06% Ni(OH) <sub>2</sub> / Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S	0.3% Ni/ Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S	20% Zn(OH) <sub>2</sub> / Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S
$\alpha$ , мкл·мин <sup>-1</sup>	92 ± 19	188 ± 21	240 ± 45	132 ± 21
$\beta$ , мкл·М <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	(1.9 ± 0.8)·10 <sup>3</sup>	(2.5 ± 0.3)·10 <sup>3</sup>	(1.2 ± 0.4)·10 <sup>4</sup>	(5.7 ± 1.6)·10 <sup>3</sup>
K(Na <sub>2</sub> S), М <sup>-1</sup>	14 ± 3	16 ± 2	20 ± 3	17 ± 3
K(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ), М <sup>-1</sup>	10 ± 3	11 ± 2	17 ± 3	25 ± 4
R <sup>2</sup>	0.939	0.990	0.964	0.983

Как показано в таблице 1, при нанесении на поверхность  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  модификаторов на основе соединений переходных металлов возрастают значения эффективных констант скорости, что согласуется с данными каталитических испытаний. Дополнительно с увеличением содержания сокатализатора наблюдается слабый рост констант адсорбции неорганических солей.

Для получения водорода из водных растворов этанола впервые было предложено уравнение, позволяющее с высокой точностью (см. рисунок 2 и таблицу 2) аппроксимировать зависимости скорости выделения водорода от начальной концентрации этилового спирта и щелочи (уравнение (2)).

$$W = \frac{(\alpha + \beta \cdot C_{\text{OH}}) \cdot C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{(1 + K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}})^2}, \quad (2)$$

где  $W$  – скорость фотокаталитического выделения водорода,  $\alpha$  и  $\beta$  – эффективные константы скорости реакции,  $K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$  – константа адсорбции этанола,  $C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ ,  $C_{\text{OH}}$  – начальные концентрации этанола и гидроксида натрия, соответственно.



**Рис. 2.** Зависимости скорости фотокаталитического выделения водорода от объемной доли этанола в суспензии (а) и концентрации гидроксида натрия (б).

**Таблица 2. Аппроксимация значений скоростей фотокаталитического выделения водорода, полученных на образцах 1%Pt/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S, 1%Pt/10% Ni(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S и 1%Pt/10% Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S при варьировании концентраций этанола и гидроксида натрия, уравнением (2)**

Образец Параметр	1%Pt/ Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S	1%Pt/10% Ni(OH) <sub>2</sub> / Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S	1%Pt/10% Zn(OH) <sub>2</sub> / Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S
$\alpha$ , мкл·мин <sup>-1</sup>	0.38 ± 0.05	2.1 ± 0.2	0.16 ± 0.02
$\beta$ , мкл·М <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	4.0 ± 0.6	6.9 ± 0.7	4.9 ± 0.4
K(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH), М <sup>-1</sup>	0.20 ± 0.04	0.08 ± 0.01	0.24 ± 0.02
R <sup>2</sup>	0.969	0.986	0.998

При нанесении на поверхность Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S, как показано в таблице 2, гидроксидов цинка и никеля возрастает эффективная константа скорости реакции  $\beta$ , изменяются значения эффективной константы скорости реакции  $\alpha$  и константы адсорбции K<sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</sub>, что связано с изменением строения поверхности и механизмами переноса фотоиндуцированных зарядов. Дополнительно уравнением (2) с высокой точностью были описаны кинетические данные, опубликованные ранее в литературе.

**Пятая глава** посвящена изучению фотоэлектродов на основе Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/FTO и способам повышения их электрохимических характеристик. Нанесение на поверхность фотоэлектрода Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/FTO 0.06 % гидроксида никеля, 20% гидроксида цинка или 0.3% сульфида никеля приводит к увеличению плотности тока короткого замыкания (J<sub>sc</sub>) и эффективности преобразования энергии видимого излучения в электрическую ( $\eta$ ). Методом импедансной спектроскопии было показано, что при нанесении соединений переходных металлов на Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/FTO

уменьшается сопротивление материала и возрастает время жизни фотоиндуцированных носителей заряда ( $\tau$ ). Изменения фотогальванических характеристик, сопротивления и времени жизни электронов происходит в одной и той же последовательности.

В таблице 3 представлена динамика относительных изменений целевых характеристик фотоэлектродов и каталитической активности фотокатализаторов соответствующего состава. За 100% принята соответствующая характеристика для  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S/FTO$  или каталитическая активность для  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ .

**Таблица 3. Сравнение каталитической активности сульфидных фотокатализаторов, модифицированных соединениями никеля и цинка, и фотоэлектрохимических характеристик соответствующих фотоэлектродов**

Образец	Активность, %	$J_{sc}$ , %	$\eta$ , %	$\tau$ , %
$Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$	100	100	100	100
20% $Zn(OH)_2/Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$	117	121	106	388
0.06% $Ni(OH)_2/Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$	120	334	153	1188
0.3% $NiS/Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$	253	522	188	2088

Как показано в таблице 3, при нанесении на поверхность  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  соединений переходных металлов, значительно возрастает время жизни фотогенерированных зарядов, вероятно, из-за увеличения степени пространственного разобщения электрон-дырочных пар. Данный фактор является ключевым для протекания фотокаталитических и фотоэлектрохимических превращений. Вследствие этого возрастают каталитическая активность фотокатализаторов, плотность тока короткого замыкания и эффективность преобразования видимого излучения в электрическую энергию; изменения этих величин симбатны. Таким образом, выявлена корреляция между фотокаталитической активностью образцов и

электрохимическими характеристиками соответствующих им фотоэлектродов.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложены активные и чувствительные к видимому свету фотокатализаторы  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ , модифицированные гидроксидом цинка и соединения никеля. Было показано, что нанесение сокатализаторов увеличивает активность твердого раствора  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  в выделении водорода. При этом для фотокаталитического выделения водорода из растворов этанола эффективным методом является модификация поверхности гидроксидами никеля и цинка, а в случае использования водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  проявляют высокую активность образцы, модифицированные сульфидом никеля. Так, наибольшую активность в водных растворах  $Na_2S/Na_2SO_3$  продемонстрировал тройной твердый раствор сульфидов кадмия, цинка и никеля  $Ni_{0,001}Cd_{0,3}Zn_{0,7}S_{1,001}$  (каталитическая активность  $12.8 \text{ ммоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ , фотонная эффективность 21.5%), в водных растворах этанола - 1% Pt/10%  $Ni(OH)_2/Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  (каталитическая активность  $27 \text{ ммоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ , фотонная эффективность 45.5%).

2. Модификация поверхности  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  сокатализаторами приводит к увеличению стабильности образцов в целевом процессе. Кроме того, наблюдается активация фотокатализаторов, связанная с превращениями сокатализаторов. Механизм активации сульфидных композитных фотокатализаторов зависит от состава реакционной среды. Так, для фотокатализатора  $Zn(OH)_2/Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  в водных растворах  $Na_2S/Na_2SO_3$  активация происходит за счет сульфидирования гидроксида цинка, а при получении водорода из водных растворов этанола реализуются фазовые переходы  $\beta\text{-Zn(OH)}_2 \rightarrow \varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$  и  $2D \beta\text{-Zn(OH)}_2 \rightarrow \varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ .

3. Найдены уравнения, позволяющие с высокой точностью аппроксимировать зависимость скорости выделения водорода от начальной

концентрации регентов из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и водных растворов этанола, полученные в данной работе и ранее описанные в литературе. Природа модификатора и его количество оказывают влияние на значения эффективных констант скорости реакции и констант адсорбции.

4. Предложены методы создания фотоанодов на основе  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  для преобразования энергии видимого излучения в электрическую энергию. Методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии показано, что модифицирование поверхности фотоэлектродов гидроксидом никеля, гидроксидом цинка и сульфидом никеля приводит к увеличению плотности тока и времени жизни электронов. Наибольшие значения плотности силы тока короткого замыкания и эффективности преобразования энергии видимого излучения в электрическую были достигнуты при использовании фотоэлектрода  $0.3\% \text{ NiS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}/\text{FTO}$  (плотность силы тока короткого замыкания  $1.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , КПД преобразования энергии видимого излучения в электрическую энергию  $0.07\%$ ). Выявлена корреляция между фотокаталитической активностью катализаторов и фотоэлектрохимическими характеристиками соответствующих им фотоэлектродов.

#### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1) **Markovskaya, D.V.**, Gerasimov, E.Yu., Kozlova, E.A., Parmon, V.N. New sulfide photocatalysts modified by NiS and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  for photocatalytic hydrogen production // Mater. Today: Proc. – 2017. – V. 4. – P. 11331-11335.

2) **Markovskaya, D.V.**, Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Kolinko, P.A., Gerasimov, E.Yu., Parmon, V.N. Doping or deposition of NiS on  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  photocatalysts: optimising photocatalytic hydrogen evolution // ChemPhotoChem. - 2017. - V. 1. - P. 575-581.

3) **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.

4) **Markovskaya, D.V.**, Kozlova, E.A., Gerasimov, E.Y., Bukhtiyarov, A.V., Kozlov, D.V. New photocatalysts based on  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  and  $Ni(OH)_2$  for hydrogen production from ethanol aqueous solutions under visible light // Appl. Catal. A. - 2018. - V. 563. - P. 170-176.

5) **Марковская Д.В.**, Козлова Е.А. Формально-кинетическое описание закономерностей фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола в присутствии гидроксида натрия // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59. - №6. – С. 685-693.

6) **Марковская, Д.В.** Изучение влияния сокатализаторов на основе различных соединений меди и никеля на активность и стабильность  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  в реакции фотокаталитического выделения водорода/ Марковская, Д.В., Козлова, Е.А., Пармон В.Н. // XIII международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 26 – 29 апреля 2016. – Томск, 2016. – Т. 2. - С. 289 – 291.

7) **Markovskaya, D.V.** Novel active nickel- and zinc-modified photocatalysts for hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol under visible light irradiation/ Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Kolinko, P.A., Gerasimov, E.Yu., Parmon, V.N. // IV International Scientific School-Conference for Young Scientists in Memory of Professor L.N. Kurina "Catalysis: from science to industry", Tomsk, 23 - 27 Oct 2016. – Tomsk, 2016. – P. 55.

8) **Markovskaya, D.V.** The application of catalysts based on  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  doped by copper and nickel species for photocatalytic hydrogenproduction from  $Na_2S+Na_2SO_3$  aqueous solutions/ Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Parmon,

V.N. //Russia-Japan Conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures”, Novosibirsk, 30 Oct – 03 Nov 2016. – Novosibirsk, 2016. – P. 109.

9) **Марковская, Д.В.**, Изучение влияния нанесения гидроксидов переходных металлов на эффективность фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола под действием видимого излучения/ Марковская, Д.В.// X Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2016), Новосибирск, 5 – 9 декабря 2016 года. – Новосибирск, 2016. – С. 51 – 53.

10) **Марковская, Д.В.**, Исследование роли модификации сульфидных фотокатализаторов  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  гидроксидами никеля и цинка в процессах фотокаталитического разложения водных растворов этилового спирта/ Марковская, Д.В. //VIII научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017», Москва, 10 – 14 апреля 2017 года. – Москва, 2017. – С. 306.

11) **Markovskaya, D.V.** Transformations of the  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  photocatalyst modified by nickel hydroxide and nickel sulphide during the photocatalytic hydrogen production in inorganic media/ Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Parmon, V.N.// IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov, Novosibirsk, 19 - 21 Apr 2017. – Novosibirsk, 2017. – P. 145.

12) **Markovskaya, D.V.** Deposition co-catalysts based on transition metal species on the surface of  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  photocatalyst: effect on the kinetic features of photocatalytic hydrogen production/ Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A.// Prospects of fundamental sciences development, Tomsk, 24-27 Apr 2018. – Tomsk, 2018. – V. 2. - P. 201-203.

13) **Марковская, Д.В.** Изучение влияния условий приготовления фотоэлектродов  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S/FTO$  на их фотокаталитическую активность и

фотогальванические характеристики/Марковская, Д.В., Козлова, Е.А.// XV международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 24–27 апреля 2018 г. – Томск, 2018. – Т. 2. – С. 204-207.

14) **Markovskaya, D.V.** Role of the Sacrificial Agents in the Evolution of the Phase Composition of Photocatalyst  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  Modified with Zinc Hydroxide During the Photocatalytic Hydrogen Production/ Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Kozlova, E.A.// V International Scientific School-Conference for Young Scientists “Catalysis: From Science to Industry”, Tomsk, 25 – 29 Sep 2018. – Tomsk, 2018. – P. 55.

**МАРКОВСКАЯ Дина Валерьевна**

**ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ И ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ  
ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 15.04.2019. Заказ № 28.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>