

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДЫ ЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2023 г. О. А. Федяева<sup>а,\*</sup>, Е. Г. Пошелюжная<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Омский государственный технический университет, Омск, Россия

\*e-mail: kosatine@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методами измерения электродвижущих сил и газометрии изучена реакция фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия с добавками муравьиной и уксусной кислот. Установлено, что на электроде в суспензиях протекают реакции с выделением водорода, окисления кислот и сульфит-ионов. В составе продуктов фотохимической реакции обнаружен пероксид водорода, который вступает во взаимодействие с кислотами и уменьшает количество образовавшегося водорода.

**Ключевые слова:** сульфид кадмия, фотокатализатор, электродвижущие силы, водород

**DOI:** 10.31857/S0044453723100114, **EDN:** GRWOZB

Солнечная энергия и вода являются неисчерпаемыми ресурсами на Земле, и поэтому фотокаталитическое восстановление воды для получения молекулярного водорода как универсального экологически чистого топлива имеет большое практическое значение. В настоящее время известно около 130 материалов с полупроводниковыми свойствами, которые способны к осуществлению такого процесса [1–15]. Однако из-за недостаточной каталитической активности и низкого фотоотклика ни один из изученных материалов не был доведен до уровня практического применения [5]. Известно, что для эффективного фотокаталитического разложения воды на водород и кислород катализатор должен иметь ширину запрещенной зоны не менее 2 эВ, подходящее положение дна зоны проводимости относительно восстановительного потенциала  $H^+/H_2$  и потолка валентной зоны относительно окислительного потенциала  $O_2/H_2O$ .

Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия является одним из наиболее изученных материалов. Он мало растворим в воде (произведение растворимости  $>1.6 \times 10^{-28}$  при 25°C), ширина запрещенной зоны его составляет 2.4 эВ, что соответствует энергии кванта света с  $\lambda = 520$  нм. Недостатком данного материала, как и большинства сульфидов металлов, является быстрая рекомбинация фотогенерированных

электронно-дырочных пар, фотокоррозия и агрегация наночастиц. Для уменьшения фотокоррозии и повышения фотокаталитической активности CdS используют жертвенные реагенты, такие как смесь  $S^{2-}-SO_3^{2-}$  [16–21], глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота, триэтанол-амин, карбоновые кислоты, хлор- и фосфорорганические соединения, азокрасители [3, 22–26]. Эти вещества являются донорами электронов, необратимо поглощают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов. Для улучшения фотокатализаторов на основе сульфида кадмия в настоящее время наметились такие тенденции как модификация сокатализатора, контроль структуры и морфологии, создание гетеропереходов [15, 22, 27–30] и др.

Для оценки эффективности преобразования световой энергии в химическую определяют квантовый выход реакции [31] или коэффициент фотоконверсии [32]. В настоящей работе для изучения фотокаталитической реакции в водных суспензиях нами был использован метод измерения электродвижущих сил.

Целью нашей работы явилось изучение реакции фотохимического восстановления воды суспензией сульфида кадмия методом измерения

электродвижущих сил. В качестве жертвенных реагентов — доноров электронов были использованы муравьиная и уксусная кислоты.

Частицы сульфида кадмия получали химическим осаждением из 0.1 М растворов солей  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{CdCl}_2$  с последующей фильтрацией осадка через фильтр “красная лента”, его промывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивании в вакуумном шкафу при давлении 0.01 МПа и температуре 423 К в течение 6 ч. Согласно нашим работам [33, 34], синтезированные частицы содержат включения молекулярной серы, их состав в мольных долях отвечает формуле  $\text{Cd}_{0.1183}\text{S}_{0.8817}$ . Размеры и ширина запрещенной зоны частиц составляют соответственно 5.8–6.1 нм и 2.96–2.92 эВ.

Каталитические свойства частиц сульфида кадмия изучали газометрическим методом с хроматографическим анализом продуктов реакции. Для разделения газообразных продуктов использовали двухметровую колонку с активным углем АГ-3. Источником излучения служила ртутная лампа с максимумом излучения 253.7 нм. Навеску  $\text{CdS}$  (0.1 г) помещали в кварцевую колбу, добавляли 37 мл дистиллированной воды и 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной или уксусной кислоты. Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновый термодатчик и магнитная мешалка [35]. За ходом реакции наблюдали по изменению объема выделившегося газа через различные промежутки времени от начала реакции. В газометре с помощью уравнительного сосуда поддерживали давление, равное атмосферному. Согласно данным хроматографического анализа, в продуктах реакции фотокаталитического восстановления воды в растворе уксусной кислоты были обнаружены (в об. %):  $\text{H}_2$  — 40.65,  $\text{CO}$  — 3.72,  $\text{CH}_4$  — 12.42,  $\text{CO}_2$  — 18.97,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 2.03. Продуктами реакции в растворе муравьиной кислоты оказались (в об. %):  $\text{H}_2$  — 3.71 и  $\text{CO}_2$  — 2.40.

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

$$V_{\text{газ}}(\text{н.у.}) = \frac{V_{\text{опыт.газ}} (P_{\text{бар}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times 273}{101\,325 \times (273 + t_{\text{опыт}})},$$

$V_{\text{опыт.газ}}$  — экспериментальный объем газа, мл;  $P_{\text{бар}}$  — барометрическое давление, Па;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление насыщенных паров воды при температуре опыта, Па;  $t_{\text{опыт}}$  — температура опыта.

Об изменениях, происходящих в растворах суспензий катализатора при облучении, судили по результатам измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и водородного показателя полуэлементов. При этом предполагалось, что в полуэлементе с суспензией  $\text{CdS}$  в растворе кислот количество выделенных газов и изменение рН будет отличаться от этих показателей в полуэлементе с дистиллированной водой. Это приведет к возникновению ЭДС в гальваническом элементе. Регистрацию ЭДС выполняли на компьютеризированном комплексе “Химия”. Гальванический элемент составляли из двух медных электродов, опущенных в стаканы с дистиллированной водой (по 37 мл), соединенных солевым мостиком. В первый стакан помещали 0.1 г  $\text{CdS}$  и добавляли 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной или уксусной кислот. В оба стакана погружали комбинированные электроды для измерения рН. Перемешивание растворов в стаканах осуществляли магнитными мешалками.

Для установления влияния муравьиной и уксусной кислот на изучаемую реакцию были выполнены описанные выше эксперименты в водных суспензиях  $\text{CdS}$  с добавками 1.0 и 1.5 мл 0.1 н. растворов этих кислот и без добавок.

Результаты газометрических исследований, представленные на рис. 1, показали, что выделение газов из дистиллированной воды начинается сразу после включения облучения и через 18 мин полностью прекращается. При этом образуется водород и кислород в соотношении 2 : 1, их парциальные давления составили  $P_{\text{H}_2} = 0.0061$  атм. и  $P_{\text{O}_2} = 0.0031$  атм. Выделение газов из дистиллированной воды происходит в большей степени, чем из суспензий  $\text{CdS}$ . Максимальное давление газов в реакторе с суспензией  $\text{CdS}$  в воде составило 0.0052 атм., а через 40 мин от начала реакции — 0.0043 атм. В суспензии с добавлением уксусной кислоты эти параметры оказались равными 0.0078 атм. и 0.0055 атм., а в суспензии с муравьиной кислотой — 0.0015 атм. и 0.0002 атм. Добавление в суспензию 1.0 или 1.5 мл растворов кислот значительно уменьшает выход газообразных продуктов. По-видимому, избыточное количество этих реагентов в суспензии блокирует активные центры фотокатализатора.

На основании результатов газометрических измерений нами было сделано предположение, что при появлении в растворе продуктов фотокоррозии сульфида кадмия прекращается выделение кислорода из воды, а содержание молекулярного водорода в реакционном объеме снижа-

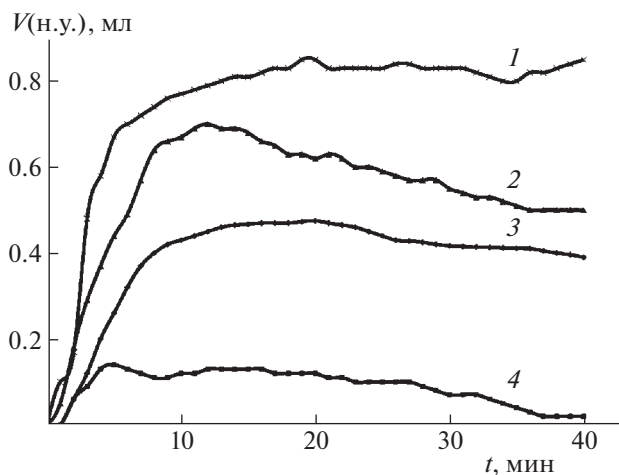


Рис. 1. Кривые выделения газообразных продуктов из дистиллированной воды (1), суспензии с добавлением  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2), водной суспензии  $\text{CdS}$  (3), суспензии с добавлением  $\text{HCOOH}$  (4) от времени облучения.

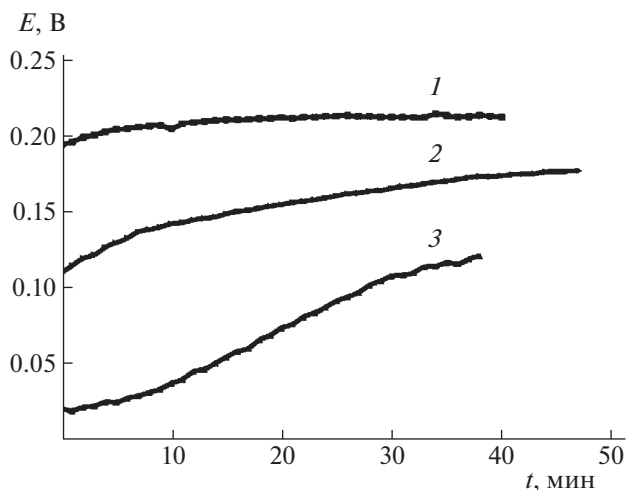
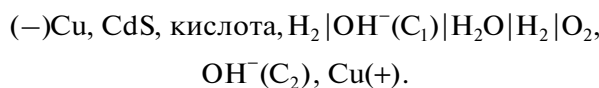


Рис. 2. Кривые изменения ЭДС гальванического элемента в реакции фотовосстановления воды в суспензии  $\text{CdS}$  (1) и суспензии с добавлением растворов  $\text{HCOOH}$  (2) и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (3) от времени облучения.

ется за счет его разрушения радикалами  $\text{OH}^\bullet$ , образующимися при радиолизе воды [36].

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

Схему гальванического элемента, роль анода в котором выполняет полуэлемент с суспензией  $\text{CdS}$ , можно записать следующим образом:



Рассмотрим возможные реакции, протекающие на электродах в гальванических элементах.

Потенциал электродов для реакции  $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  при  $\text{pH} \geq 7$ , согласно [37], определяется уравнением:

$$\Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 - \frac{0.059}{1} \left( \lg a_{\text{OH}^-} - \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2} \right),$$

$$\Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0.828 \text{ В.}$$

Для значения  $\text{pH} < 7$  электродный потенциал реакции  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$  рассчитывается по формуле:

$$\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{1} \left( \lg a_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2} \right).$$

Потенциал реакции  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$  определяется по уравнению:

$$\Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0.059}{4} (4 \lg a_{\text{H}^+} + \lg P_{\text{O}_2}),$$

$$\Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23 \text{ В.}$$

Потенциал реакции  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$  рассчитывается по формуле:

$$\Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0.059}{2} (\lg P_{\text{O}_2} - \lg a_{\text{HO}_2^-} - \lg a_{\text{OH}^-}),$$

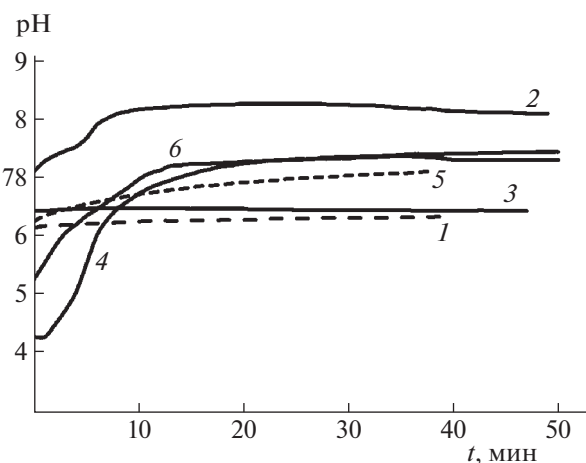


Рис. 3. Изменения pH среды полуэлементов гальванической цепи в реакции фотовосстановления воды: вода (1) – суспензия  $\text{CdS}$  (2), вода (3) – суспензия  $\text{CdS}$  в  $\text{HCOOH}$  (4), вода (5) – суспензия  $\text{CdS}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (6) от времени облучения.

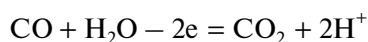
$$\Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = -0.427 \text{ В.}$$

Потенциал реакции  $\text{НСООН} - 2\text{e} = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$  определяется по уравнению:

$$\Phi_{\text{CO}_2/\text{НСООН}} = \Phi_{\text{CO}_2/\text{НСООН}}^0 + \frac{0.059}{2} (\lg P_{\text{CO}_2} + 2 \lg a_{\text{H}^+} - \lg a_{\text{НСООН}}),$$

$$\Phi_{\text{CO}_2/\text{НСООН}}^0 = -0.14 \text{ В.}$$

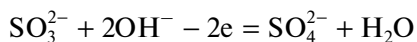
При облучении раствора уксусной кислоты образуются оксиды углерода, поэтому не исключена реакция:



$$\Phi_{\text{CO}_2/\text{CO}} = \Phi_{\text{CO}_2/\text{CO}}^0 + \frac{0.059}{2} (\lg P_{\text{CO}_2} + 2 \lg a_{\text{H}^+} - \lg P_{\text{CO}}),$$

$$\Phi_{\text{CO}_2/\text{CO}}^0 = -0.12 \text{ В.}$$

При вычислении электродных потенциалов учтем парциальные давления газов и активности ионов, находящихся в растворе. По стандартным методикам в суспензиях CdS, подвергнутых облучению в течение 40 мин, были определены ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{НСO}_3^-$  [38]. Ионы  $\text{Cd}^{+2}$  определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Квант-2а. Содержание пероксида водорода в суспензиях CdS определяли методом люминесценции на приборе “Флюорат 02-3М” по разработанной нами методике [33]. Результаты химического анализа фильтратов суспензий представлены в табл. 1. Согласно полученным данным, пероксид водорода в фильтратах суспензий с добавками кислот не был обнаружен. Его содержание в суспензии с дистиллированной водой составило 0.053 моль/л. Изменение pH суспензий, появление в ней ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  позволяет предположить, что на аноде при облучении воды наряду с реакцией образования водорода протекает побочная реакция:



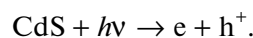
$$\Phi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 = -0.93 \text{ В [37].}$$

$$\Phi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = \Phi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 + \frac{0.059}{2} (\lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - \lg a_{\text{SO}_3^{2-}} - 2 \lg a_{\text{OH}^-}).$$

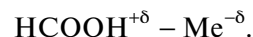
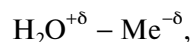
На ее протекание при облучении суспензий сульфата кадмия указывали также авторы [19–21]. Результаты расчета потенциалов электродов гальванических элементов и их ЭДС также представлены в табл. 1.

Сравнение экспериментальных (табл. 2) и теоретических значений ЭДС, рассчитанных по электродным потенциалам катода и анода показало, что в гальваническом элементе на каждом из электродов могут протекать несколько реакций: на аноде — выделение водорода, окисление  $\text{SO}_3^{2-}$  и карбоновых кислот; на катоде — восстановление протонов и двухэлектронное восстановление кислорода.

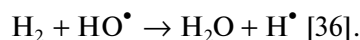
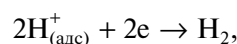
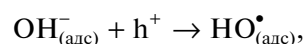
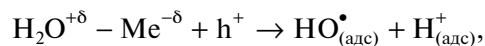
Рассмотрим процесс фотохимического восстановления воды суспензией CdS в присутствии муравьиной и уксусной кислот. Под действием УФ-излучения в объеме полупроводника образуется свободный электрон (e) и свободная дырка ( $\text{h}^+$ ), которые мигрируют по кристаллической решетке, локализуются на структурных дефектах или рекомбинируют [1, 2, 39]:



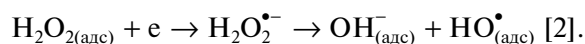
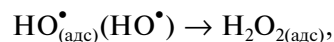
Адсорбированные на координационно-ненасыщенных атомах поверхности полупроводника молекулы воды, муравьиной и уксусной кислот образуют донорно-акцепторные комплексы [40, 41], которые служат ловушками для фотогенерированных дырок:



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



Рекомбинация гидроксильных радикалов приводит к образованию пероксида водорода, который может связывать фотогенерируемые электроны:



Добавление в водные суспензии CdS муравьиной кислоты приводит к появлению в составе газообразных продуктов водорода и углекислого газа, а в составе раствора — гидрокарбонат — анионов. Это позволяет считать, что муравьиная кислота при облучении подвергается декарбоксилированию за счет окисления ее молекул и фор-

**Таблица 1.** Результаты химического анализа фильтратов суспензий сульфида кадмия, подвергнутых облучению в течение 40 мин, расчетные значения потенциалов электродов и ЭДС гальванических элементов

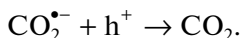
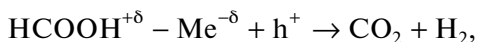
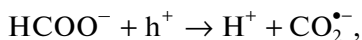
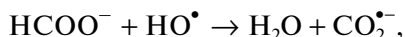
| Характеристика                     | I                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                  | II                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                  | III                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                    | Анод                                                                                                                                                 | Катод                                                                                                                                                            | Анод                                                                                                                                                                                                | Катод                                                                                                                                                            | Анод                                                                                                                                                                                             | Катод                                                                                                                                                            |
| pH                                 | 8.3                                                                                                                                                  | 6.36                                                                                                                                                             | 7.42                                                                                                                                                                                                | 6.45                                                                                                                                                             | 7.33                                                                                                                                                                                             | 7.13                                                                                                                                                             |
| Содержание в фильтрате             |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                  |
| Cd <sup>+2</sup> , мг              | 1.2715                                                                                                                                               | —                                                                                                                                                                | 1.0585                                                                                                                                                                                              | —                                                                                                                                                                | 1.0720                                                                                                                                                                                           | —                                                                                                                                                                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг | 4.2                                                                                                                                                  | —                                                                                                                                                                | 1.2                                                                                                                                                                                                 | —                                                                                                                                                                | 1.1                                                                                                                                                                                              | —                                                                                                                                                                |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг | 0.2                                                                                                                                                  | —                                                                                                                                                                | 1.9                                                                                                                                                                                                 | —                                                                                                                                                                | 1.6                                                                                                                                                                                              | —                                                                                                                                                                |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг | 0.00                                                                                                                                                 | —                                                                                                                                                                | 3.27                                                                                                                                                                                                | —                                                                                                                                                                | 0.00                                                                                                                                                                                             | —                                                                                                                                                                |
| Парциальные давления               |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                  |
| H <sub>2</sub> , атм.              | 0.00430                                                                                                                                              | 0.00610                                                                                                                                                          | 7.4 × 10 <sup>-6</sup>                                                                                                                                                                              | 0.00610                                                                                                                                                          | 0.00226                                                                                                                                                                                          | 0.00610                                                                                                                                                          |
| CO, атм.                           | —                                                                                                                                                    | —                                                                                                                                                                | —                                                                                                                                                                                                   | —                                                                                                                                                                | 0.00020                                                                                                                                                                                          | —                                                                                                                                                                |
| CO <sub>2</sub> , атм.             | —                                                                                                                                                    | —                                                                                                                                                                | 4.8 × 10 <sup>-6</sup>                                                                                                                                                                              | —                                                                                                                                                                | 0.00105                                                                                                                                                                                          | —                                                                                                                                                                |
| φ, В                               | φ <sub>ОН<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub></sub> = -0.5615<br>φ <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub> = -0.5593 | φ <sub>2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> = -0.4457<br>φ <sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub> = 0.8177<br>φ <sub>O<sub>2</sub>/ОН<sup>-</sup></sub> = -0.2756 | φ <sub>ОН<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub></sub> = -0.5911<br>φ <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub> = -0.5498<br>φ <sub>НСООН/CO<sub>2</sub></sub> = -0.5960 | φ <sub>2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> = -0.4479<br>φ <sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub> = 0.8124<br>φ <sub>O<sub>2</sub>/ОН<sup>-</sup></sub> = -0.2783 | φ <sub>ОН<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub></sub> = -0.5125<br>φ <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub> = -0.5431<br>φ <sub>CO<sub>2</sub>/CO</sub> = -0.5316 | φ <sub>2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> = -0.4880<br>φ <sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub> = 0.7723<br>φ <sub>O<sub>2</sub>/ОН<sup>-</sup></sub> = -0.2983 |
| E <sub>теор</sub> , В              | 0.1158–0.2859                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                  | 0.1019–0.3177                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                  | 0.0245–0.2448                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                  |

Обозначения: I – суспензия CdS в воде, II – суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора НСООН, III – суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора СН<sub>3</sub>СООН, φ – электродные потенциалы, E<sub>теор</sub> – теоретическое значение.

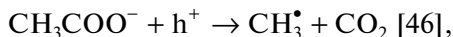
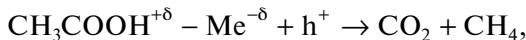
**Таблица 2.** ЭДС гальванических элементов в реакции фотокаталитического расщепления воды в суспензии сульфида кадмия

| Суспензия CdS                      | В воде       |              | В воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора HCOOH |              | В воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора CH <sub>3</sub> COOH |              |
|------------------------------------|--------------|--------------|---------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------|--------------|
|                                    | максимальное | через 40 мин | максимальное                                      | через 40 мин | максимальное                                                     | через 40 мин |
| Экспериментальное значение $E$ , В | 0.2120       | 0.2143       | 0.1269                                            | 0.1734       | 0.0507                                                           | 0.1212       |

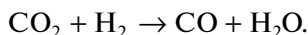
миат-анионов гидроксильными радикалами и дырками полупроводника. Анион-радикалы окисляются с образованием гидрокарбонат-анионов и углекислого газа [42–45]:



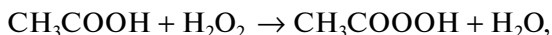
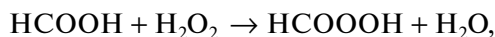
Уксусная кислота, в отличие от муравьиной кислоты, разлагается в суспензии CdS с образованием только газообразных продуктов (метана, оксидов углерода и этана). Ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  в ее растворах не обнаружены. Возможные реакции с участием адсорбированных молекул кислоты и ацетат-анионов раствора имеют вид:



Появление оксида углерода (II) в составе газообразных продуктов может быть в результате протекания реакции:

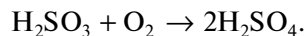
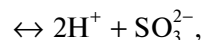
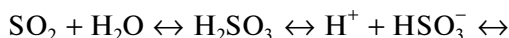
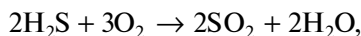
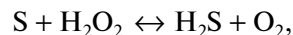


Отсутствие пероксида водорода в составе кислотных фильтратов суспензий катализатора может быть связано с его взаимодействием с молекулами муравьиной и уксусной кислот. Образующиеся пермуравьиная и перуксусная кислоты разлагаются с выделением кислорода:



Поскольку константа диссоциации уксусной кислоты ( $k = 1.74 \times 10^{-5}$ ) меньше константы диссоциации муравьиной кислоты ( $k = 1.77 \times 10^{-4}$ ), то большее количество недиссоциированных молекул уксусной кислоты может вступить во взаимодействие с пероксидом водорода. В результате этой реакции в суспензии с добавкой уксусной кислоты в газовую фазу будет выделяться большее количество кислорода, чем в суспензии с добавкой муравьиной кислоты. Кислород может вступать во взаимодействие с водородом с образованием воды, поэтому выделение газов из суспензий с добавками кислот оказывается меньше, чем из суспензии в дистиллированной воде.

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что добавление в суспензию CdS муравьиной кислоты снижает фотокоррозию частиц на 26%, а добавление уксусной кислоты уменьшает ее на 33%. При облучении суспензий образуется пероксид водорода, который участвует в превращении молекулярной серы, содержащейся в составе частиц сульфида кадмия, в сероводород, а затем в сульфит- и сульфат-ионы [34]:



Сероводород и сульфит-ионы полностью связывают кислород, образующийся при фоторазложении воды. Добавки кислот в суспензии приводят к удалению пероксида водорода и появлению кислорода в составе газообразных продуктов. Накопление кислорода в реакционном объеме и взаимодействие его с водородом снижает общую эффективность реакции фотохимического восстановления воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саката Т., Каваи Т.* Фотосинтез и фотокатализ на полупроводниковых порошках. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М.: Мир, 1986. С. 361.

2. *Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 2. С. 125.
3. *Козлова Е.А., Пармон В.Н.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 870.
4. *Kozlova E.A., Vorontsov A.V.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7337.
5. *Protti. S., Albini A., Serpone N.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. V. 16. P. 19790.
6. *Jing D., Guo L., Zhao L. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7087.
7. *Hao X.H., Guo L.J., Mao X. et al.* // Ibid. 2003. V. 28. P. 55.
8. *Zhu J., Zach M.* // Current Opinion in Colloid Interface Science. 2009. V. 14. P. 260.
9. *Alexander B.D., Kulesza P.J., Rutkowska L. et al.* // J. of Materials Chemistry. 2008. V. 18. P. 2298.
10. *Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 991.
11. *Choi W.* // Catalysis Surveys from Asia. 2006. V. 10. № 1. P. 16.
12. *Zou Y., Guo C., Cao X. et al.* // J. of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 6. P. 106270.
13. *Wei L., Zeng D., Xie Z. et al.* // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 15. April.
14. *Zhang M., Chen Y., Chang J. et al.* // JACS Au. 2021. V. 1. P. 212.
15. *Mamaiyev Z., Balayeva N.O.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1316.
16. *Пармон В.Н.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 1703.
17. *Preethi V., Kanmani S.* // Mater. Science Semiconductors Processing. 2013. V. 16. P. 561.
18. *Buehler N., Meier K., Reber J.F.* // J. of Phys. Chemistry. 1984. V. 88. P. 3261.
19. *Zhang G., Zhang W., Crittenden J., Minakata D., Chen Y., Wang P.* // J. of Renewable and Sustainable Energy. 2014. V. 6. P. 033131.
20. *Yan H., Yang J., Ma G. et al.* // J. Catal. 2009. V. 266. P. 165.
21. *Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al.* // Small. 2012. V. 8. P. 291.
22. *Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al.* // J. of Mater. Chemistry A. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
23. *Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1312.
24. *Li Y., Du J., Peng S. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 8. P. 2007.
25. *Kumaravel V., Imam M.D., Badreldin A. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. P. 276.
26. *Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. P. 115.
27. *Lv F., Hung W.* // Cell Reports Physical Science. 2021. V. 2. № 12. P. 100652.
28. *Zhang C., Chu S., Liu B. et al.* // Applied Surface Science. 2021. V. 569. P. 150987.
29. *Chen Y., Yang D., Gao Y. et al.* // AAAS Research. 2021. P. 9798564.
30. *Liu X., Sayed M., Bie C. et al.* // J. of Materiomics. 2021. V. 7. № 3. P. 419.
31. *Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E. et al.* // Pure. Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 913.
32. *Аракелян В.М., Арутюнян В.М., Шахназарян Г.Э., Степанян Г.М., Оганесян А.Р.* // Альтернативная энергетика и экология. 2006. Т. 43. № 11. С. 78.
33. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnyaya E.G.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
34. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnyaya E.G., Trenikhin M.V.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
35. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высшая школа, 1986. 495 с.
36. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. М.: Высш. школа, 1988. 383 с.
37. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. СПб.: "Иван Фёдоров", 2003. 240 с.
38. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Высш. школа, 1991. 318 с.
39. *Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф.* Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. 288 с.
40. *Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П.* Действие излучений на полупроводники. М.: Наука, 1998. 192 с.
41. *Федяева О.А.* // Вестн. Иркутского гос. технического университета. 2011. Т. 52. № 5. С. 134.
42. *Bideau M., Claudel B., Faure L.* // J. Photochem. 1987. V. 39. № 1. P. 107.
43. *Harada H., Sacata T., Ueda T.* // J. American Chemical Society. 1985. V. 107. P. 1773.
44. *Sacata T., Kawai T., Hashimoto K.* // J. Physical Chemistry. 1984. V. 88. P. 2344.
45. *Bideau M., Claudel B., Otterbein M.* // J. Photochemistry. 1980. V. 14. P. 291.
46. *Carraway E.R., Hoffman A.J., Hoffman M.R.* // Environmental Science and Technology. 1991. V. 25. P. 786.