

Н. В. Богомазова, доцент; Н. Г. Пилецкая, студент;  
Е. В. Мирончик, магистр; Н. Я. Шишкин, доцент

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

The production and investigation of the composite colloidal particles of CdS/Ni and research of their photocatalitical properties in redox reactions was carried out. The ways to increase activity of the photocatalysts were discussed. The possibility to use photocatalyst as a system for hydrogen production was considered.

The way of CdS/Ni composite photochemical synthesis was discussed and realized, its spectral-optical properties were investigated. The influence of solutions structure on stability of colloidal systems, the characteristics of dispersed phase and irradiation on colloidal system was investigated.

**Введение.** Одним из направлений развития фотокатализа с участием полупроводников является создание нанодисперсных катализаторов, которые хотя и не участвуют непосредственно в первичных фотохимических актах, но обладают способностью ускорять вторичные «темновые» стадии процесса [1, 2]. Так, например, фотокаталитическое выделение водорода с участием частиц CdS предполагает присутствие в системе активного благородного металла (Pt, Pd, Rh), который обычно наносят на инертный носитель (силикагель). Недостатком таких суспензионных систем является то, что для их эффективного функционирования необходимо интенсивное перемешивание реакционных смесей. К тому же суспензионные катализаторы рассеивают значительную часть оптического излучения, поступающего в реакционный сосуд, что понижает квантовый выход реакции. Указанных недостатков лишены композитные наноразмерные фотокатализаторы, состоящие из наночастиц полупроводника с нанесенными на их поверхность металлами. Тесный контакт между компонентами таких нанокompозитов способствует эффективному разделению фотогенерированных в полупроводнике зарядов и достижению высоких квантовых выходов фотокаталитического выделения водорода.

Фотокаталитические технологии очистки воды и выделения водорода находятся еще на пороге широкого практического использования. Несомненно, что они будут совершенствоваться, но и сейчас уже ясны достоинства, обуславливающие их привлекательность и перспективы: простота, экономичность, возможность использования солнечного света, что крайне важно для будущего, когда энергосберегающие технологии станут безальтернативными.

Целью данной работы являлся фотохимический синтез наноразмерных коллоидных

композитных частиц CdS/Ni и исследование их свойств. Коллоидные частицы CdS получали при взаимодействии дигидрофосфата кадмия и сульфида натрия в водных растворах в присутствии желатины при комнатной температуре. Ионы  $Ni^{2+}$  вводились в виде водного раствора  $NiSO_4$ , а ионы восстановителя  $SO_3^{2-}$  – в виде  $Na_2SO_3$ .

**Экспериментальная часть.** Первым этапом исследования коллоидных фотокаталитических систем являлись эксперименты по влиянию концентрации исходных растворов на стабильность коллоидов на основе полупроводникового фотокатализатора CdS. Труднорастворимое соединение CdS имеет весьма малое значение произведения растворимости  $6,5 \cdot 10^{-28}$ . В отсутствие стабилизатора сливание кадмий- и сульфидсодержащих растворов всех исследованных концентраций ( $10^{-2}$ – $10^{-4}$  моль/л) сопровождалось выпадением осадка характерного желтого цвета. Введение в раствор желатины позволяет стабилизировать коллоидное состояние фазы CdS. Полученная нами зависимость времени выпадения осадка от содержания желатины в растворе (табл. 1) имела надлинейный характер в изученном диапазоне концентраций ( $0$ – $10^{-2}$ ). Однако при выборе оптимальной концентрации данного стабилизатора следует учитывать его способность понижать прозрачность растворов, что весьма нежелательно при использовании коллоидной фазы в качестве фотокатализатора.

Содержание ионов  $Cd^{2+}$  и  $S^{2-}$  в растворе немонотонно влияет на стабильность коллоидной системы (рис. 1). Область повышенных и достаточно низких концентраций характеризуется слабой зависимостью времени выпадения осадка от концентрации соответствующих ионов. Исходя из полученных данных для дальнейших исследований были выбраны коллоиды с содержанием основного компонента не более 0,003 моль/л.

Таблица 1

**Влияние содержания желатины на время выпадения осадка CdS из раствора\***

$V_{\text{жел}}, \text{ мл}$	$C_{\text{жел}} \text{ в коллоиде, г/л}$	Время выпадения осадка, мин
0	–	82
0,5	$2,273 \cdot 10^{-3}$	156
0,7	$3,182 \cdot 10^{-3}$	235
0,8	$3,636 \cdot 10^{-3}$	303
0,9	$4,091 \cdot 10^{-3}$	334
1	$4,545 \cdot 10^{-3}$	417
2	$9,091 \cdot 10^{-3}$	СКР**

\*Концентрация (моль/л):  $\text{Cd}^{2+} - 5 \cdot 10^{-4}$ , желатины –  $5 \cdot 10^{-2}$ .

\*\*Стабильный коллоидный раствор.

Присутствие посторонних ионов может заметно влиять на стабильность коллоидных систем, стимулируя ассоциацию взвешенных частиц с последующим их осаждением, а также другие эффекты. Нами было изучено влияние ионов никеля, находящихся в коллоидных растворах CdS, на стабилизацию этих растворов. Результаты опытов показали, что содержание ионов  $\text{Ni}^{2+}$  существенно уменьшает стабильность коллоидных растворов CdS. Так, содержание  $\text{Ni}^{2+}$  на уровне 0,001 моль/л в системе с  $C_{\text{CdS}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л не нарушает стабильности коллоидной системы, а при  $C_{\text{CdS}} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л – приводит к выпадению осадка в течение 1 мин. Из полученных данных можно сделать вывод, что для стабильной и эффективной работы коллоида CdS в присутствии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  оптимальной концентрацией в растворе кадмия является  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а никеля –  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Оптические свойства полученных коллоидных систем изучались с помощью снятия спектров оптического поглощения в диапазоне длин волн 300–560 нм. В коротковолновой части такого спектра наблюдается край собственного поглощения CdS, что позволяет получить информацию о ряде параметров дисперсной фазы гидрозоль CdS. На полученных спектрах проявляется характерный максимум на участке фундаментального поглощения. Экстремальный характер спектральной зависимости поглощения в области собственного поглощения может быть следствием особенностей зонной структуры наноразмерных частиц и проявления квантоворазмерных эффектов в частицах дисперсной полупроводниковой фазы.

Фундаментальная характеристика полученной дисперсной фазы CdS, а именно ширина

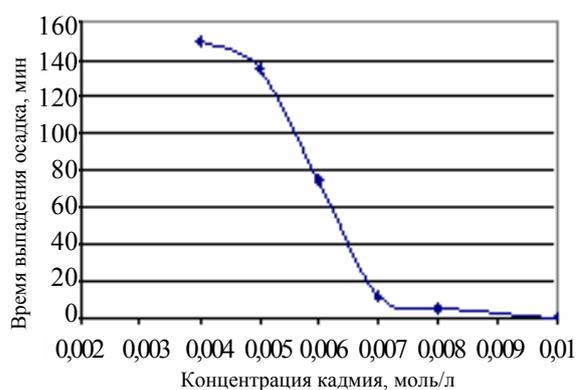


Рис. 1. Зависимость стабильности коллоида CdS от концентрации основного компонента

запрещенной зоны  $E_g$ , определялась традиционным способом построения касательной к характерному участку собственного поглощения на спектре. В качестве экспериментальных характеристик определялся радиус и число агломераций синтезируемых наночастиц. С использованием найденных значений  $\Delta E_g$ , т. е. квантоворазмерного отклонения значений  $E_g$  для коллоидной наночастицы от значений  $E_g$  для массивного полупроводника, в приближении теории эффективных масс фотогенерированных экситонов был рассчитан средний радиус  $R$  частиц CdS по формуле

$$R = h(8\mu\Delta E_g)^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\mu$  – приведенная масса носителей заряда;  $\Delta E_g$  – разность величин  $E_g$  наночастиц и массивного кристалла CdS (2,4 эВ).

$$\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}, \quad (2)$$

где  $m_e^* = 0,21m_e$ ,  $m_h^* = 0,8m_e$  – эффективные массы электронов и дырок в CdS;  $m_e$  – масса покоя электрона.

Число агломераций  $N_{\text{CdS}}$ , т. е. количество молекул CdS в одной частице, оценивалось в приближении сферической формы частиц дисперсной фазы по формуле

$$N_{\text{CdS}} = 4/3\pi R^3 \rho N_A M^{-1}, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность сульфида кадмия ( $4,82 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ );  $N_A$  – число Авогадро;  $M$  – молярная масса CdS.

Полученные значения  $R$  и  $N_{\text{CdS}}$  (табл. 2) указывают на логичное увеличение размера частиц с уменьшением концентрации желатины.

Следующая часть работы была посвящена изучению влияния оптического излучения на свойства гидрозоль. Эксперименты проводились по схеме последовательных опытов на одном и том же растворе (серия 1), а также по схеме однократного облучения коллоидных систем (серия 2). Данные, полученные в серии 1,

**Характеристики дисперсной фазы CdS ( $C_{CdS} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л)  
при различном содержании желатины в растворе**

№ образца	$C_{жел}$		$E_g$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ	$R$ , нм	$N_{CdS}$
	г/л	моль/л				
1	0,004545	0,05	2,458	0,058	6,245	20,479
2	0,002273	0,05	2,433	0,033	8,289	47,887
3	0,0004167	0,005	2,405	0,005	21,292	811,600

позволяют констатировать, что поэтапное облучение коллоидных растворов CdS приводит к монотонному уменьшению их оптической плотности во всем наблюдаемом спектральном диапазоне. Снижение поглощения в коллоидной системе после облучения может быть связано с фотостимулированной агрегацией коллоидных частиц. В серии 2 продолжительность облучения составляла 10–30 мин. Из полученных графических зависимостей (рис. 2) видно, что облучение коллоидных растворов CdS больше 20 мин приводит к увеличению оптической плотности раствора во всем наблюдаемом спектральном диапазоне.

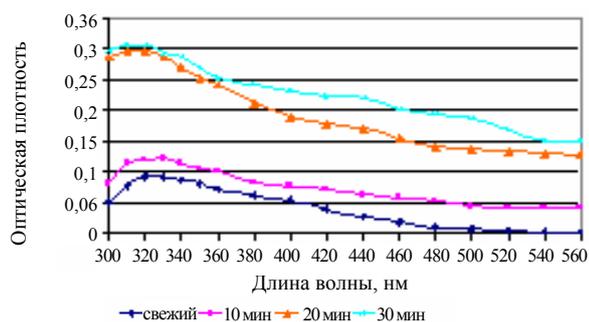


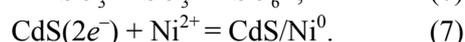
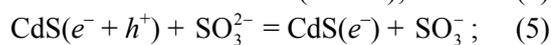
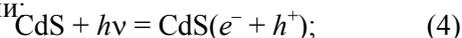
Рис. 2. Оптические спектры коллоидных растворов CdS до и после облучения оптическим излучением

Аналогичный эксперимент был проведен с коллоидными растворами CdS, содержащими ионы никеля. Он показал, что облучение исследуемой нами системы, содержащей наночастицы CdS,  $Na_2SO_3$  и ионы  $Ni^{2+}$ , приводит к увеличению оптической плотности раствора во всем наблюдаемом спектральном диапазоне. Аналогичные изменения оптических свойств коллоидной системы на основе CdS интерпретируются исследователями [3] как результат протекания фотостимулированных процессов на поверхности нанодисперсного катализатора с образованием гетероструктур типа металл – полупроводник с улучшенными фотокаталитическими свойствами в реакции окисления-восстановления реакционноспособных частиц раствора.

Для подтверждения протекания фотостимулированного восстановления ионов никеля на поверхности CdS с образованием гетероструктур металл – полупроводник были проведены эксперименты по фотометрическому определению ионов никеля в гидрозоле. Этот анализ основан на взаимодействии ионов никеля в щелочной среде в присутствии сильного окислителя с диметилглиоксимом с образованием комплексного иона красного цвета. Согласно стандартной методике измерение оптической плотности истинных растворов для определения ионов  $Ni^{2+}$  проводится на длине волны 540 нм. Для уточнения спектральной области максимального поглощения окрашенного комплекса  $Ni(C_4H_6N_2O_2)_3^{2-}$  в коллоидных системах был получен спектр поглощения стандартного раствора в диапазоне длин волн 360–640 нм. На полученной зависимости максимум поглощения локализован в диапазоне 440–520 нм, поэтому при определении ионов  $Ni^{2+}$  поглощение измерялось на длине волны 440 и 520 нм.

Для определения содержания  $Ni^{2+}$  была получена калибровочная зависимость в диапазоне концентрации  $Ni^{2+}$  в коллоидных системах  $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л (460 и 520 нм). Полученные калибровочные данные хорошо описываются линейной зависимостью при измерениях на длине волны 460 нм. Результаты при  $\lambda = 520$  нм, соответствующие условиям стандартной методики, имеют нелинейный характер, поэтому в работу для определения  $C_{Ni^{2+}}$  были приняты калибровочные данные на длине волны 460 нм.

Как видно из представленных данных титрометрического анализа (рис. 3), в течение первых 10 мин облучения в системе из раствора интенсивно удаляются ионы  $Ni^{2+}$ , а именно концентрация  $Ni^{2+}$  уменьшается более чем в 10 раз. Это скорее всего связано с восстановлением  $Ni^{2+}$  на поверхности коллоидных частиц CdS в соответствии с уравнениями:



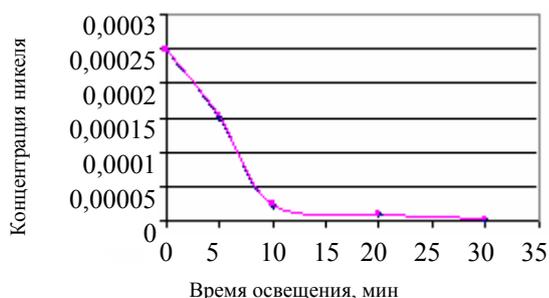
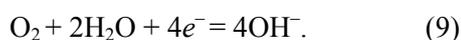
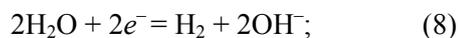


Рис. 3. Изменение молярной концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  при освещении раствора

Более длительное излучение значительно меньше влияет на концентрацию ионов никеля. Это может быть связано с протеканием конкурирующих окислительно-восстановительных процессов на поверхности полупроводника, в том числе с участием гетероструктуры CdS/Ni. Таким вероятным процессом является разложение воды с выделением водорода. Кроме того, в водной среде, контактирующей с воздухом и обогащенной растворенным молекулярным кислородом, на гетероструктурированных нанодисперсных частицах фотокатализатора в качестве восстановительного процесса с участием компонентов дисперсионной среды может происходить ионизация молекулярного кислорода. Оба восстановительных процесса сопровождаются подщелачиванием среды.



Нами были проведены измерения pH коллоидных растворов до и после облучения светом. В исходном коллоидном растворе CdS  $\text{pH} < 7$ , что обусловлено диссоциацией присутствующих в растворе ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :



В растворе, содержащем CdS и  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{pH} > 7$ , что вероятно обусловлено гидролизом ионов  $\text{SO}_3^{2-}$ :



Сравнивая результаты измерения pH коллоидных растворов до и после облучения, можно отметить, что система, содержащая частицы

CdS/Ni характеризуется более значительным увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  (табл. 3). Это подтверждает более эффективную работу гетероструктур CdS/Ni в качестве фотокатализатора окислительно-восстановительных процессов в водной среде в сравнении с наночастицами CdS.

Таблица 3

**Результаты измерения pH растворов до (а) и после (б) облучения**

Природа коллоида	pH		$C_{\text{OH}^-}$ , моль/л		$\Delta C_{\text{OH}^-}$ , моль/л
	а	б	а	б	
CdS	4,81	5,19	6,46	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-10}$
CdS/Ni	7,44	7,94	15,5	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$

**Закключение.** Таким образом, в работе показана возможность осуществления фотохимического синтеза нанодисперсного композита CdS/Ni в виде коллоидного раствора и изучено влияние состава растворов на стабильность коллоидных систем. Исследование оптических свойств полученных гидрозолей, включающих частицы CdS/Ni, позволило оценить характер квантоворазмерного увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника CdS при увеличении размера коллоидных частиц гидрозоля. Показано, что фотосинтез нанодисперсных гетероструктур CdS/Ni приводит к интенсификации процесса фоторазложения воды по сравнению с CdS.

**Литература**

1. Пармон, В. Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / В. Н. Пармон. – Новосибирск: Наука, 1991. – 325 с.
2. Cuihua хuebao / Lui Xiuhua [et al.] // Chin. J. Catal. – 2005. – № 5. – P. 433–439.
3. Фотокатализ композитными наночастицами CdS/Ni реакции выделения молекулярного водорода из водных растворов сульфита натрия / А. Л. Строюк [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 1–5.