

УДК 541.145, 541.17

Фотокаталитические свойства композитов MoS_2/CdS , полученных одностадийным гидротермальным синтезом, в реакциях выделения водорода из водных растворов органических кислот

Л. В. Цымбал, А. В. Коржак, Г. Я. Гродзюк, С. Я. Кучмий, Я. Д. Лампека

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lampeka@adamant.net

Показано, что композиты MoS_2/CdS , полученные методом одностадийного гидротермального синтеза, в отличие от индивидуальных составляющих, проявляют фотокаталитические свойства в реакциях выделения водорода из водных растворов уксусной, муравьиной и молочной кислот при действии видимого света. Установлено влияние различных факторов на эффективность протекания фотокаталитических процессов в присутствии молочной кислоты и показано, что при оптимальных условиях скорость образования водорода составляет 1,1 ммоль/ч·г с квантовой эффективностью фотопроцесса 7,2 %.

Ключевые слова: композиты, дисульфид молибдена, сульфид кадмия, фотокатализ, фотохимическое выделение водорода.

Благодаря своей относительно небольшой ширине запрещенной зоны (около 2,4 эВ) сульфид кадмия является привлекательным полупроводниковым фотокатализатором для превращения солнечной энергии в химическую энергию молекулярного водорода, образующегося с участием CdS из воды при облучении видимым светом водных растворов электронодонорных субстратов [1]. В то же время для него характерны два существенных недостатка: склонность к фотокоррозии в водных средах вследствие легкого окисления образующих его сульфид-ионов фотогенерированными дырками, а также присущая всем индивидуальным полупроводникам высокая скорость рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, из-за чего его фотокаталитическая активность, как правило, достаточно низка. Одним из путей преодоления этих недостатков является создание композитных фотокатализаторов, в том числе с использованием сокатализаторов, в частности благородных металлов, наиболее эффективными из которых являются наночастицы платины [2, 3]. Исследования последних лет показали, что удачной альтернативой дорогостоящим благородным металлам в качестве сокатализаторов являются слоистые дихалькогениды переходных металлов, в частности дисульфид молибдена MoS_2 , — активность включающих его композитных фотокатализаторов обычно

превышает фотокаталитическую активность композитов, содержащих платину.

В общем виде механизм действия дихалькогенидной составляющей в композитах MoS_2/CdS может быть описан следующим образом [2, 3]. Экситон, возникающий при поглощении кванта света сульфидом кадмия, разделяется на реакционноспособные электрон и дырку, при этом дырка диффундирует к поверхности CdS, где взаимодействует с электронодонорными молекулами, а электрон переходит на сокатализатор (MoS_2), на поверхности которого осуществляется восстановление протона с последующим образованием молекулы H_2 . Понятно, что скорость суммарного процесса будет тем выше, чем более эффективным является электронное взаимодействие между составляющими композита.

Для приготовления композитных материалов MoS_2/CdS предложено несколько подходов. Один из них состоит в механическом смешивании компонентов, предварительно полученных независимо друг от друга, с последующим растиранием в твердом состоянии [4], перемешиванием с ультразвуковой обработкой в растворах [5, 6] или высокотемпературным отжигом [7, 8]. Альтернативой данному трехстадийному методу получения композитов является двухстадийный подход, состоящий в *in situ* химическом синтезе одного из компонентов в при-

сутствии предварительно полученного другого [2, 3, 9—18]. В качестве дальнейшего усовершенствования такого подхода с точки зрения его препаративного воплощения можно рассматривать одностадийный вариант, когда композит формируется в результате двух одновременных химических реакций *in situ*. Такой метод использован в работе [19], однако фотокаталитические свойства полученного композита исследованы не были.

Исходя из вышеизложенного, цель настоящей работы состоит в получении композитов MoS_2/CdS с использованием одностадийной методики, выяснении их строения и спектральных характеристик, а также фотокаталитических свойств в реакции выделения молекулярного водорода из водных растворов электронодонорных соединений.

Все использованные в работе коммерчески доступные реагенты и растворители имели квалификацию «х. ч.». Спектры диффузного отражения синтезированных соединений зарегистрированы при помощи спектрофотометра «Specord 210» («Analytik Jena SE»). Дифрактограммы поликристаллических образцов измерены с использованием дифрактометра «D8 ADVANCE» «Bruker AXS» (CuK_α -излучение, $\lambda = 0,1541$ нм). Растровые электронные микрофотографии (РЭМ) получены на микроскопе «Mira 3» («Tescan»), оснащенный приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Oxford X-max 80 mm^2 , при ускоряющем напряжении 5—20 кВ. Исследования методом трансмиссионной электронной спектроскопии (ТЭМ) проводили на микроскопе JEM-1230 фирмы «Jeol» с ускоряющим напряжением до 100 кВ.

Для получения композитов использовали несколько модифицированную методику [19]. В частности, 50 ммоль смеси CdSO_4 и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с мольным соотношением компонентов, выбранным с таким расчетом, чтобы содержание MoS_2 в продукте составляло 2, 3 или 5 % мас. (в дальнейшем полученные композиты будут обозначаться как $\text{MoS}_2(X)/\text{CdS}$, где X — содержание MoS_2 , %), растворяли в 40 мл дистиллированной воды и перемешивали до полного растворения солей. Белую суспензию, образовавшуюся после добавления к раствору 0,15 моль тиомочевины, перемешивали дополнительно на протяжении 2 ч. Полученную смесь переносили в тefлоновый стакан, который выдерживали в автоклаве при 240 °С на протяжении 24 ч. После охлаждения реактора до комнатной температуры полученные продукты отделяли центрифугированием, промывали три раза дистиллированной водой, затем этанолом и сушили при температуре 60 °С на протяжении 24 ч. Образцы индивидуальных MoS_2 и CdS получали по аналогичной методике с использова-

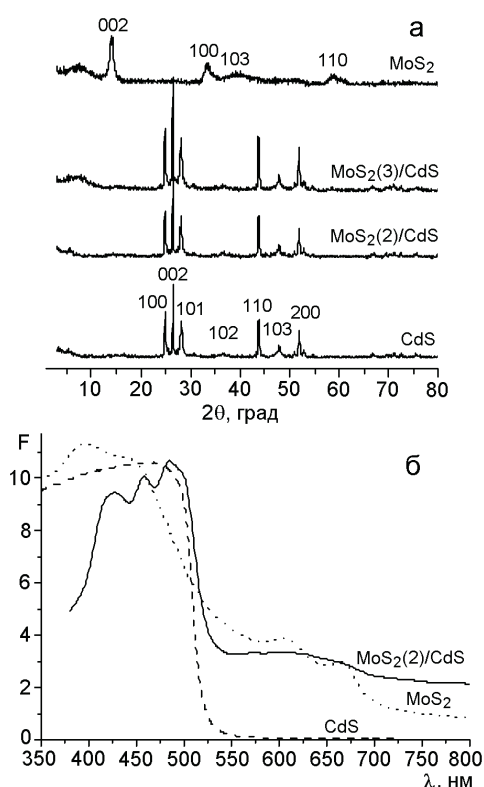


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и спектры диффузного отражения в координатах функции Кубелки — Мунка (б) поликристаллических образцов CdS , MoS_2 и композитов MoS_2/CdS , полученных гидротермальным способом.

нием $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или CdSO_4 в качестве источников соответствующих ионов металлов.

Фотокаталитическую активность образцов в реакции выделения водорода изучали при комнатной температуре в стеклянном реакторе, в котором находилась суспензия навески исследуемого вещества в 7 мл водного раствора соответствующего восстановителя при облучении сфокусированным светом 1000 Вт ртутной лампы высокого давления с использованием светофильтров УФС-1 ($310 \text{ нм} < \lambda < 400 \text{ нм}$, интенсивность $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ н квант/мин}$), ЖС-11 ($\lambda > 400 \text{ нм}$) или ЖС-18 ($\lambda > 500 \text{ нм}$). Концентрацию водорода определяли хроматографически путем отбора проб через каждые 15 мин облучения.

Фазовый состав и морфология полученных материалов изучены методом рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Как видно из дифрактограмм (рис. 1, а), все продукты гидротермальных процессов имеют кристаллическое строение. В частности, на дифрактограммах продуктов, включающих сульфид кадмия, наблюдаются рефлексы при 24,8°, 26,5°, 28,2°, 36,8°, 43,7°, 47,8° и 51,8°, отвечающие его гексагональной модификации (индексация рефлексов согласно JCPDS № 41-1049). Наличие в ис-

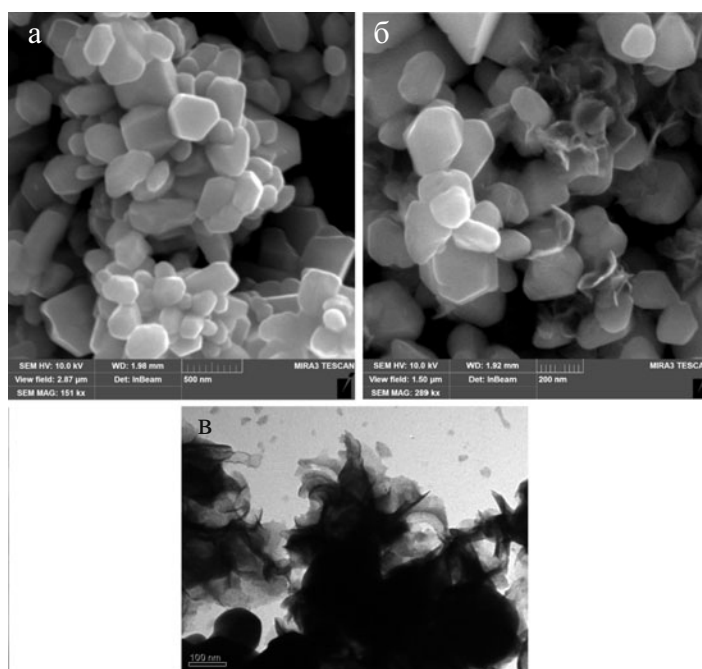


Рис. 2. Растровая микрофотография CdS (а), композита MoS₂(2)/CdS (б) и изображение ТЭМ композита MoS₂(2)/CdS (в).

ходной реакционной смеси разных количеств молибдата натрия не приводит к изменению положения и относительных интенсивностей наблюдаемых пиков, что свидетельствует о сохранении кристаллического строения CdS.

Дисульфид молибдена, полученный в виде индивидуального вещества, также кристаллизуется в гексагональной полиморфной модификации, о чем свидетельствует наличие на дифрактограмме рефлексов при 13,9°, 33,3°, 39,8° и 58,9° (индексация согласно JCPDS № 37-1492). В то же время на дифрактограммах композитов рефлексы MoS₂ не проявляются, хотя его присутствие подтверждается данными спектральных и электронно-микроскопических исследований (см. ниже). Наиболее логичным объяснением такого факта является невысокое содержание дисульфида в композитах. Аналогичный эффект наблюдался при исследовании методом рентгеновской дифракции и других материалов данного типа, на дифрактограммах которых рефлексы кристаллического MoS₂ фиксировались только при его содержании, превышающем 10 % [14].

Оптические характеристики рассматриваемых соединений в видимой области изучены методом спектроскопии диффузного отражения. Как следует из рис. 1, б, спектр индивидуального сульфида кадмия характеризуется широкой полосой поглощения без явно выраженного максимума с резким спадом при $\lambda > 500$ нм. Расчет ширины запрещенной зоны для данного соединения с использованием уравнения Тауца по модели полупроводника с прямым перехо-

дом ($n = 2$ в функции $(Fh\nu)^n$ от $h\nu$) дает значение $E_g = 2,42$ эВ, которое практически не отличается от величины E_g для образцов массивного сульфида кадмия, описанных, например, в работе [13, 14].

В спектре композита MoS₂(2)/CdS наблюдается незначительный сдвиг края полосы поглощения, и расчет ширины запрещенной зоны для этого случая дает величину 2,38 эВ. Вероятно, незначительное уменьшение E_g в композите по сравнению с индивидуальным сульфидом кадмия можно объяснить электронным взаимодействием между компонентами.

По сравнению с электронным спектром индивидуального CdS в спектре композита наблюдается появление дополнительного поглощения в области 550—700 нм, вызванного наличием дисульфида молибдена. В спектре индивидуального MoS₂ в этой области находятся две полосы поглощения при 615 и 675 нм, относящиеся к прямому переходу в точке К зоны Бриллюэна [20]. Хорошо известно, что массивный MoS₂ является непрямозонным полупроводником с величиной $E_g \approx 1,3$ эВ, тогда как в наноразмерном (расслоенном) состоянии он становится полупроводником с прямым переходом с большей шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 1,8$ эВ), причем значение этого параметра зависит от количества монослоев в его нанолитах [21]. Обработка спектра отражения композита MoS₂(2)/CdS по уравнению Тауца в приближении полупроводника с прямым переходом дает величину $E_g = 1,64$ эВ, тогда как для модели непрямого полупроводника ($n = 1/2$) рас-

считанная ширина запрещенной зоны составляет 1,07 эВ, что, очевидно, не имеет физического смысла. Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что дисульфид молибдена находится в композите в расслоенном состоянии, при этом его наноллисты состоят из нескольких монослоев. Такой вывод хорошо согласуется с данными исследования композита методами электронной микроскопии.

Как свидетельствуют данные РЭМ, сульфид кадмия, полученный гидротермальным методом как в отсутствие, так и в присутствии соли молибдена, характеризуется явно выраженным кристаллическим строением и является полидисперсным — размер частиц CdS в виде гексагональных призм в обоих случаях варьируется в диапазоне от 100 до 500 нм с включением небольшого количества кристаллов размером до 3 мкм (рис. 2, а). Согласно данным энергодисперсионного анализа химический состав индивидуальных кристаллов сульфида кадмия не зависит от их размеров и соответствует брутто-формуле $\text{CdS}_{0,9 \pm 0,2}$, что согласуется с данными, полученными методами рентгеновской и электронной спектроскопии.

Результаты энергодисперсионного анализа композита $\text{MoS}_2(2)/\text{CdS}$ свидетельствуют, что содержание в нем MoS_2 приблизительно соответствует соотношению реагентов в исходной реакционной смеси, однако его распределение является неравномерным — от точек, где он вообще отсутствует, до мест, где его количество превышает среднестатистическое. Такая особенность распределения наглядно подтверждается фотографиями РЭМ (рис. 2, б), из которых следует, что пластинки MoS_2 неплоской искривленной формы локализованы на поверхности лишь некоторых кристаллов CdS. Их толщина составляет около 20 нм, свидетельствуя о том, что они не являются монослойными. Учитывая особенность их ориентации (нормально к плоскостям кристаллов CdS), полученный композит можно отнести к так называемым вертикальным гетероструктурам, которые, как правило, получают путем эпитаксиального роста с использованием метода химического напыления из паров [22, 23]. Необходимо также отметить некоторые различия в морфологии синтезированного в настоящей работе композита и полученного ранее с использованием аналогичного синтетического подхода [19]. В обоих случаях дисульфид молибдена находится в виде наноллистов, состоящих из нескольких монослоев, расположенных на поверхности наночастиц CdS, однако, в отличие от полученного нами композита на основе гексагональных призм, неравномерно декорированных дисульфидом молибдена, в работе [19] описаны разветвленные веткоподобные структуры с гомогенным распределением MoS_2 на

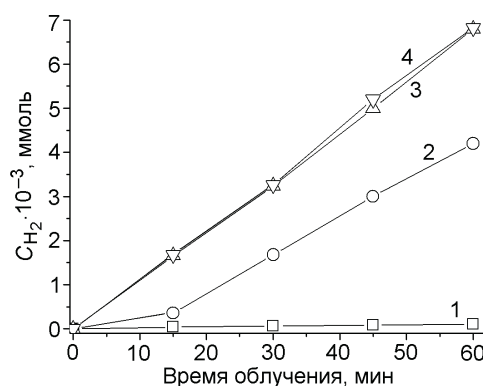


Рис. 3. Зависимости количества выделившегося водорода от времени облучения в присутствии 0,01 г композита $\text{MoS}_2(2)/\text{CdS}$ из водных растворов молочной кислоты с концентрацией 0,25 (1), 1,25 (2), 2,5 (3) и 3,75 моль/л (4).

поверхности CdS. Причины возникновения наблюдающихся различий нуждаются в дополнительном изучении.

Фотохимические исследования показали, что индивидуальные сульфиды CdS и MoS_2 , равно как их механические смеси, не проявляют сколь-нибудь значимой каталитической активности в фотохимическом выделении водорода. В то же время композиты MoS_2/CdS являются фотокатализаторами такого процесса, причем их активность зависит от нескольких факторов, главные из которых перечислены ниже.

В частности, оказалось, что присутствие композитов не приводит к образованию водорода в водных растворах таких электронодоноров, как метанол, формальдегид или эквимольная смесь Na_2S и Na_2SO_3 (по 0,05 моль/л). В то же время использование карбоновых кислот в качестве восстановителей приводит к протеканию фотохимической реакции. При этом зависимости скорости выделения водорода ν от концентрации кислоты в реакционной смеси выходят на насыщение при концентрациях 0,25; 1,0 и 2,5 моль/л для уксусной, муравьиной и молочной кислот и составляют соответственно ~0,1; 0,9 и 1,8 ммоль/мин.

Изучение влияния количества фотокатализатора также продемонстрировало нелинейную зависимость ν с выходом на насыщение при навеске 10 мг композита. Кроме того, проведенные исследования показали, что увеличение содержания дисульфида молибдена в композите приводит к снижению его фотокаталитической активности и наиболее эффективным является композит, содержащий 2 % MoS_2 . Уменьшение активности с увеличением содержания MoS_2 в композитах отмечалось и ранее и объяснялось несколькими причинами, среди которых блокировка им активных центров сульфида кадмия и уменьшение

поглощения света за счет эффектов внутреннего светофильтра и светорассеивания [24].

Исходя из изложенного выше, для катализатора с наиболее высокой активностью получены кинетические зависимости выделения водорода из водных растворов, содержащих различные концентрации молочной кислоты (рис. 3).

Из полученных данных следует, что количество образующегося водорода линейно увеличивается со временем и на протяжении как минимум 1 ч не наблюдаются отклонения от данных зависимостей, которые свидетельствовали бы о деградации катализатора. Максимальное значение v , равное 1,1 ммоль/ч·г, достигается при концентрации молочной кислоты 2,5 моль/л, при этом квантовая эффективность фотопроцесса в расчете на количество образовавшихся атомов водорода составляет 7,2 %. Данный композитный материал характеризуется высокой стабильностью: его фотокаталитическая активность не изменяется после хранения более 3 сут в реакционной смеси, содержащей молочную кислоту.

Исследование влияния длины волны облучающего света на эффективность фотохимических реакций показало, что использование света с $\lambda > 400$ нм приводит к результатам, которые практически идентичны полученным при облучении квантами в диапазоне 310 нм $< \lambda < 400$ нм ($v = 1,7$ и $1,8$ ммоль/мин соответственно). В то же время облучение реакционной смеси светом с $\lambda > 500$ нм не сопровождается образованием молекулярного водорода. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что композиты MoS₂/CdS являются фотокатализаторами выделения водорода при действии видимого света (400 нм $< \lambda < 500$ нм).

Выше уже отмечалось, что модифицирование сульфида кадмия наночастицами благородных металлов является эффективным подходом к улучшению его фотокаталитических свойств. С целью проверки действенности данного метода в случае композитов MoS₂/CdS проведены исследования влияния добавки в реакционные смеси дополнительного компонента (0,01 г Pd(1 %)/SiO₂). Полученные результаты, однако, засвидетельствовали, что наличие данного сокатализатора не приводит к изменению кинетических характеристик процессов выделения водорода. В качестве возможного объяснения отсутствия ожидаемого эффекта можно предположить, что в этом случае отсутствует эффективное электронное взаимодействие между сульфидным композитом и наночастицами палладия, препятствующее вовлечению металла в фотокаталитические процессы.

Таким образом, в настоящей работе показано, что композиты MoS₂/CdS, полученные методом одностадийного гидротермального синтеза, в отличие от индивидуальных составляющих, проявляют фотокаталитические свойства в реакциях выделения водорода из водных растворов при действии видимого света. Исследовано влияние различных факторов (соотношение компонентов в композите, природа и концентрация донора электронов, навеска катализатора) на эффективность протекания фотокаталитических процессов и показано, что при оптимальных условиях скорость образования водорода составляет 1,1 ммоль/ч·г с квантовой эффективностью фотопроцесса 7,2 %.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НАН Украины в рамках целевых комплексных программ фундаментальных исследований «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства» и «Фундаментальные аспекты возобновляемо-водородной энергетики и топливно-ячеистых технологий».

Литература

1. Крюков А. И., Строук А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанопотокатализ. — К.: Академперіодика, 2013.
2. Zong X., Yan H., Wu G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2008. — **130**, N 23. — P. 7176—7177.
3. Zong X., Han J., Ma G. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 24. — P. 12202—12208.
4. Liu Q., Li X., He Q. et al. // Small. — 2015. — **11**, N 41. — P. 5556—5564.
5. He J., Chen L., Wang F. et al. // ChemSusChem. — 2016. — **9**, N 6. — P. 624—630.
6. Kumar D. P., Hong S., Reddy D. A., Kim T. K. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**, N 47. — P. 18551—18558.
7. Hai X., Chang K., Pang H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2016. — **138**, N 45. — P. 14962—14969.
8. Chang K., Li M., Wang T. et al. // Adv. Energy Mater. — 2015. — 1402279.
9. Du H., Guo H.-L., Liu Y.-N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2016. — **8**, N 6. — P. 4023—4030.
10. Zong X., Wu G., Yan H. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2010. — **114**, N 4. — P. 1963—1968.
11. Chang K., Mei Z. W., Wang T. et al. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 7. — P. 7078—7087.
12. Chen G., Li D., Li F. et al. // Appl. Catal. A. — 2012. — **443—444**. — P. 138—144.
13. Lang D., Shen T., Xiang Q. // ChemCatChem. — 2015. — **7**, N 6. — P. 943—951.
14. Yin X.-L., Li L.-L., Jiang W.-J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2016. — **8**, N 24. — P. 15258—15266.
15. Xu J., Cao X. // Chem. Eng. J. — 2015. — **260**. — P. 642—648.
16. Nguyen M., Tran P. D., Pramana S. S. et al. // Nanoscale. — 2013. — **5**, N 4. — P. 1479—1482.

17. Zhang J., Zhu Z., Feng X. // Chem. Eur. J. — 2014. — **20**, N 34. — P. 10632—10635.
18. Xiong J., Liu Y., Wang D. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 24. — P. 12631—12635.
19. Min U. L., He G. Q., Xu Q. J., Chen Y. C. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 8. — P. 2578—2584.
20. Guan G., Zhang S., Liu S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**, N 9. — P. 6152—6155.
21. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. // Chem. Rev. — 2013. — **113**, N 5. — P. 3766—3798.
22. Tan C., Zhang H. // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**, N 38. — P. 12162—12174.
23. Zheng W., Feng W., Zhang X. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2016. — **26**, N 16. — P. 2648—2654.
24. Jia T., Kolpin A., Ma C. et al. // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 10. — P. 1185—1188.

Поступила в редакцию 3 февраля 2017 г.

В окончательном варианте 10 февраля 2017 г.

Фотокаталітичні властивості композитів MoS₂/CdS, одержаних одностадійним гідротермальним синтезом, у реакціях виділення водню з водних розчинів органічних кислот

Л. В. Цимбал, Г. В. Коржак, Г. Я. Гродзюк, С. Я. Кучмий, Я. Д. Лампека

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lampeka@adamant.net

Показано, що композити MoS₂/CdS, одержані методом одностадійного гідротермального синтезу, на відміну від індивідуальних складових, проявляють фотокаталітичні властивості в реакціях виділення водню з водних розчинів оцтової, мурашиної та молочної кислот при дії видимого світла. Встановлено вплив різних чинників на ефективність перебігу фотокаталітичних процесів у присутності молочної кислоти і показано, що за оптимальних умов швидкість утворення водню складає 1,1 ммоль/год·г з квантовою ефективністю фотопроцесу 7,2 %.

Ключові слова: композити, дисульфід молібдену, сульфід кадмію, фотокаталіз, фотохімічне виділення водню.

Photocatalytic Properties of MoS₂/CdS Composites Prepared via One-Pot Hydrothermal Synthesis in Hydrogen Evolution Reactions from Aqueous Solutions of Organic Acids

L. V. Tsybal, G. V. Korzhak, G. Ya. Grodzyuk, S. Ya. Kuchmy, Ya. D. Lampeka

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lampeka@adamant.net

It is shown that MoS₂/CdS composites prepared via one-pot hydrothermal synthesis, unlike individual constituents, display photocatalytic properties in hydrogen evolution reactions from aqueous solutions of acetic, formic, and lactic acids on visible light irradiation. The influence of different factors on the efficiency of photocatalytic processes has been studied in the presence of lactic acid, and it was shown that under optimal conditions the rate of hydrogen formation equals 1.1 mmol/h·g with quantum efficiency of 7.2%.

Key words: composites, molybdenum disulfide, cadmium sulfide, photocatalysis, photochemical hydrogen evolution.