

© Кобаса І.М.<sup>1</sup>, Одосій Л.І.<sup>2</sup>, 2014

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

<sup>2</sup>Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного

## ФОТОКАТАЛІЗ НАНОКОМПЗИТАМИ $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ЙОДИД ІОНІВ

*На основі кадмій сульфїду розроблено й створено нові фотокаталізатори – композитні наноструктурні сульфїди, що містять наночастинки  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Встановлено екстремальний характер залежностей фотокаталітичної активності від складу та умов одержання матеріалів із наперед заданими властивостями. На прикладі фотоокиснення йодид-іонів показано, що ключовим процесом фотокаталітичної дії композитних наноструктурних сульфїдів є перенесення одного з фотогенерованих зарядів між одноіменними зонами нано- і макрокомпонентів композиту.*

**Ключові слова:** кадмій сульфїд, бісмут сїльфїд, напівпровідниковий наноконкомпозит, фотокаталітичне окиснення, калій йодид

### Вступ

Не дивлячись на велику кількість досліджень, виконаних в області фотокаталізу, проблема створення високоефективних, економічно доцільних фотокаталітичних систем все ще залишається не вирішеною. Перспективний метод, який дозволяє збільшити фотокаталітичну активність, конструювання систем, до складу яких, крім світлочутливого напівпровідника-фотокаталізатора, входять додаткові компоненти, наприклад, напівпровідники іншого хімічного складу. Такий підхід зумовлює більш ефективне розділення фотогенерованих зарядів шляхом перенесення їх від фотокаталізатора до субстрату, що призводить до зменшення ефективності процесу рекомбінації [1, 2]. Розділення фотогенерованих зарядів вивчалось достатньо детально з використанням різних модельних об'єктів [3], а в цілому весь фотокаталітичний процес в системах на основі напівпровідникових композитних матеріалів – на прикладі перетворення тільки двох типів, а саме, фоторозкладу води і спиртів з виділенням молекулярного водню та відновлення метиленового блакитного до лейкоформи, які, як виявилось, перебігають з підвищеною ефективністю [4–6]. Приймаючи до уваги цей позитивний результат і обмеженість даних щодо використання композитних фотокаталізаторів, проведено дослідження їх активності в реакції окиснення калій йодиду, вивчення якої має не тільки теоретичне, але і практичне значення [7, 8].

В роботі розглядаються результати дослідження фотокаталітичної дії наноструктурних композитів  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  в реакції окиснення йодид-іонів.

### Методика експерименту

Для синтезу композитних сульфїдів, які складаються з кадмій сульфїду та імпантованих в його поверхню частинок бісмут(III) сульфїду використовували ту обставину, що  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  характеризується значно меншою розчинністю, ніж  $\text{CdS}$  (добутки розчинності цих сульфїдів дорівнюють, відповідно,  $1,6 \cdot 10^{-72}$  та  $4,0 \cdot 10^{-29}$  [9] і завдяки цьому іони  $\text{Cd}^{2+}$  здатні замінюватися іонами  $\text{Bi}^{3+}$ . Реакцію проводили перемішуючи суспензії кадмій сульфїду в розчині, який містив іони  $\text{Bi}^{3+}$ . Як вихідні речовини були взяті полікристалічний  $\text{CdS}$  кваліфікації „ос.ч.” з питомою поверхнею  $4,0 \text{ м}^2/\text{г}$  та  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (“ч.д.а.”). Перебіг реакцій контролювали шляхом відбору проб розчину і кількісного визначення за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії вмісту в них іонів  $\text{Bi}^{3+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$ , які вивільнюються із кадмій сульфїду. Перед проведенням аналізів суміш центрифугували і суспензія в такий спосіб відділялася від розчинів. Синтез завершували промиванням відділеної суспензії гарячою водою для звільнення її від іонів і висушували за температури 293 К.

Здатність одержаних композитних сульфїдів виконувати функцію редокс-фотокаталізаторів оцінювали за їх впливом на реакцію окиснення калій йодиду, яка за їх відсутності перебігає дуже повільно. Реакційні суміші, які містили  $\text{KJ}$  і  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ , опромінювали в фотореакторі в умовах, які забезпечували відсутність УФ- та ІЧ-випромінювання, лампою денного світла потужністю 500 Вт.

Дослідження проводили за температури 273 К, яку підтримували за рахунок підводу –

відводу до реактора холодної води та в темних умовах. Використовували 0,1 М розчин калій йодиду.

### Результати та їх обговорення

На початковій стадії синтезу заміщуються поодинокі іони кадмію, потім на поверхні виникають окремі острівці з іонів бісмуту, хімічно зв'язаних із сульфуром кристалічної ґратки. Такі утворення мають властивості малих частинок, імплантованих в поверхню сульфиду-матриці, і, в цілому, одержаний матеріал можна розглядати як композитний сульфід, що складається з двох сульфідів ( $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ ) [5]. Подальша взаємодія суспензії з розчином призводить до того, що острівці  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  розростаються, об'єднуються і покривають всю поверхню кристалів  $\text{CdS}$ . Ступінь досягнутого перетворення залежить від вмісту та співвідношення вихідних речовин в реакційній суміші і, від температури та часу, протягом якого виконувався синтез. Отже, задаючись певними концентраційними умовами і проводячи реакцію заміщення до кінця, або перериваючи її перебіг на тій чи іншій стадії, можна створити композитні сульфідні різного складу.

Як відомо, поглинання світла грубо-дисперсними порошкоподібними матеріалами, зокрема напівпровідниковими сульфідами металів, відбувається в тонкому приповерхневому шарі, а наступні електронні процеси за участі компонентів реагуючої суміші перебігають на межі розділу тверде тіло – рідина. Виходячи з цього і враховуючи те, що продукти синтезу призначалися для використання в якості світлочутливих матеріалів, за основну їх характеристику були взяті ступені заповнення поверхні кадмій сульфиду іонами бісмуту. Під час розрахунку цих величин використовували припущення, що Кадмій і Сульфур розміщені на поверхні кристалів  $\text{CdS}$  на відстанях, що дорівнюють сумі їх іонних радіусів, а площа кристалів дорівнює сумі площ, які займають іони (ці площі розраховують згідно з даних про величини іонних радіусів). У випадку зразка з масою 1 г така сума дорівнює величині питомої поверхні. З цього співвідношення була розрахована кількість іонів  $\text{Cd}^{2+}$  у поверхневому мономолекулярному шарі, а зіставлення з цією величиною даних кількісного аналізу на вміст бісмуту дозволило оцінити ступінь заповнення поверхні кожного із зразків іонами-замісниками.

Синтезовані композитні сульфідні  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  були випробувані як фотокаталізатори. Для оцінки їх фотокаталітичної активності використовували реакцію окиснення калій йодиду, яку проводили згідно з методикою [10].

Під час опромінювання реакційних сумішей, що містять  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  і  $\text{KI}$ , відбувається окиснення останнього до  $\text{I}_2$ , присутність якого було підтверджено за допомогою спектрів поглинання розчинів реакційної суміші. Показано, що максимум поглинання, який знаходиться при  $\lambda = 287$  нм і відповідає утворенню іонів  $\text{I}_3^-$ , зростає зі збільшенням часу опромінення. Імовірно, під час опромінення іони  $\text{I}^-$  окиснюються до  $\text{I}_2$ , який за наявності у розчині надлишкових іонів  $\text{I}^-$  утворює  $\text{I}_3^-$ , що узгоджується з результатами [11]. Приймали, що чим більша кількість  $\text{I}_2$  утворюється, тим вища фотокаталітична активність нанокompозитних матеріалів.

Кількість утвореного  $\text{I}_2$  спочатку збільшується зі зростанням заповнення поверхні іонами  $\text{Bi}^{3+}$ , а потім, досягнувши максимуму, поступово спадає (рис. 1). Враховуючи такий характер залежності, важливо було визначити умови, необхідні для приготування композитів того чи іншого складу і, отже, відпрацювати, методику синтезу, яка б дозволяла одержувати фотокаталізатори з необхідним наперед заданим вмістом бісмуту і з потрібною активністю. З цією метою було проведено декілька серій дослідів, в яких змінювалася одна з умов синтезу, а всі інші були постійними. На рис. 2 наведені результати тієї серії, в якій однакові наважки кадмій сульфиду оброблялися за температури 293 К протягом постійного часу розчинами з різною концентрацією  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Зіставлення рис. 1 і 2 дозволяє виявити, якою повинна бути концентрація розчину для того, щоб у результаті його дії на  $\text{CdS}$  протягом 30 хв був синтезований композит з потрібною фотокаталітичною активністю.

Як уже зазначалося, одна із основних причин недостатньої активності напівпровідникових фотокаталізаторів є процес рекомбінації фотогенерованих електронів і дірок. Зменшення його ефективності може досягатися у композитних матеріалах, що складаються з двох напівпровідників, у результаті спонтанного переносу електронів із зони провідності одного напівпровідника в зону провідності другого або ж аналогічного

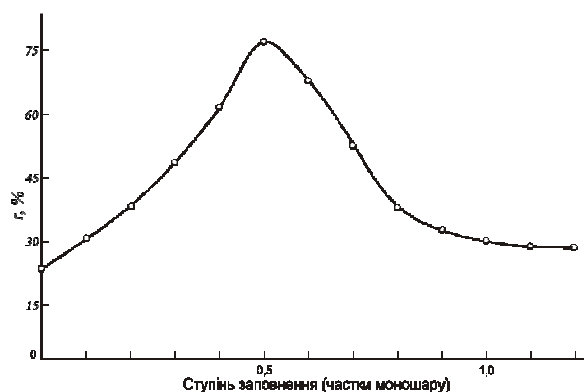


Рис. 1. Залежність ефективності утвореного  $J_2$  від ступеня заповнення поверхні  $\text{CdS}$  іонами  $\text{Bi}^{3+}$

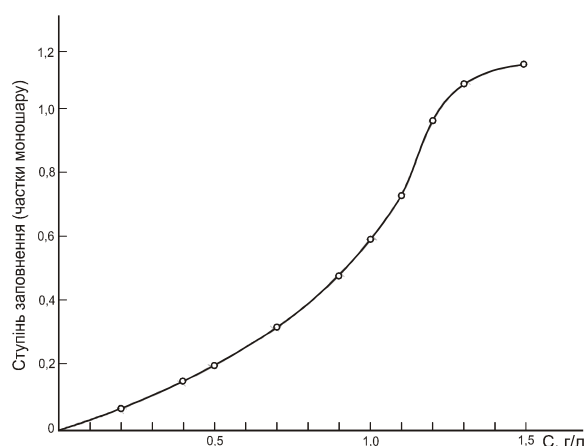


Рис. 2. Залежність ступеня заповнення поверхні  $\text{CdS}$  іонами  $\text{Bi}^{3+}$  від концентрації розчинів  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , в яких суспензію  $\text{CdS}$  перемішували за температури 293 К протягом 30 хв (наважка кадмій сульфід 1 г, об'єм системи 100 мл)

переносу дірок між валентними зонами. Необхідною умовою для реалізації цих процесів є їх термодинамічна доцільність. Внаслідок термодинамічної заборони на переноси зарядів у зворотних напрямках напівпровідникові частинки з розділеними зарядами можуть існувати, не зазнаючи дезактивації, до взаємодії з компонентами реакційної суміші і це повинно збільшувати квантові виходи фотокаталітичних перетворень. Згідно з [2] у композитів  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  процес розділення зарядів здійснюється шляхом переносу електрона із зони провідності кадмій сульфід, який поглинув квант світла з утворенням пари „електрон-дірка” ( $e^-$ ,  $h^+$ ) в зону провідності незбудженого бісмут сульфід:  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS} \xrightarrow{h\nu} \text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}(e^-, h^+) \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3(e^-)/\text{CdS}(h^+)$ . Враховуючи цю властивість композиту, імовірний механізм фотокаталітичних пере-

творень в системі калій йодид –  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  – вода можна зобразити у вигляді послідовності реакцій, в яких після наведених вище процесів поглинання світла і розділення фотогенерованих зарядів відбувається окиснення йодид-іону до  $J_2$  і часткове відновлення бісмут сульфід з утворенням металевого бісмуту на межі поділу напівпровідник – розчин, що підтверджується потемнінням реакційної суміші. Більша активність композитів  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  порівняно з активністю  $\text{CdS}$  викликана тим, що завдяки незворотному розділенню фотогенерованих зарядів напівпровідникова частинка набуває здатності тривалий час не зазнавати дезактивації. Це знімає кінетичні обмеження на її взаємодії з компонентами реакційної суміші. Як видно з рис. 1, збільшення ефективності утвореного  $J_2$  відбувається з підвищенням ступеня заповнення поверхні в інтервалі 0,1÷0,5 частки моношару і, отже, кількості острівців  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , що приймають участь у розділенні фотогенерованих зарядів. Подальший спад активності, скоріше, є результатом погіршення умов поглинання світла кадмій сульфідом при високих ступенях покриття його поверхні бісмут сульфідом.

Композитні напівпровідникові матеріали, що складаються з сульфідів кадмію та бісмуту, використовували як фотокаталізатори окисно-відновного процесу розкладу води з виділенням молекулярного водню [4]. Механізм цього процесу подібний у загальних рисах до досліджуваного нами фотокаталітичного окиснення йодид-іонів. На це, зокрема, вказує те, що максимальні величини квантових виходів в обох випадках досягаються тоді, коли ступінь заповнення поверхні кадмій сульфідом наночастинками  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  близький до 0,5.

## Висновки

Створено композитні напівпровідникові матеріали  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ , які містять наночастинки  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Установлені оптимальні умови їх синтезу і визначена фотокаталітична активність у реакції окиснення йодид-іонів залежно від складу композитних сульфідів. Запропоновано імовірний механізм фотокаталітичної дії нанокompозитів.

## Список літератури

1. Крюков А. И. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фото-

- каталитических окислительно-восстановительных систем / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, №4. – С. 175–191.
2. Крюков А. И. Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, №2. – С. 69–89.
  3. Kamat P.V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93. – P.267–300.
  4. Крюков А.И. Наноструктурные композитные фотокатализаторы на основе поликристаллического сульфида кадмия / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 1997. – Т. 33, №5. – С. 306–321.
  5. Кобаса И.М. Фотокатализ нанокompозитами  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  реакции восстановления красителя метиленового голубого / И.М. Кобаса, Г.П. Тарасенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – Т. 38, №4. – С. 249–252.
  6. Кобаса И.М. Продукты имплантации ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в поверхность поликристаллического сульфида кадмия как фотокатализаторы окислительно-восстановительной реакции метиленового голубого с формальдегидом / И.М. Кобаса, Г.П. Тарасенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, №2. – С. 107–110.
  7. Gusiak N. Organic dye sensitisers for solar cells and semiconductor photocatalysts – a method for suitability evaluation explained / N. Gusiak, I. Kobasa, S. Kurek // Czasopismo Techniczne. Politechnika Krakowska. – 2-Ch/2011. – Issue 20. – Year 108. – P.59–73.
  8. Nataliia B. Husiak. Nature inspired dyes for the sensitization of titanium dioxide photocatalys / N. B. Husiak, I. M. Kobasa, S. S. Kurek. // Chemik. – 2013. – Vol. 67, №12. – P. 1194-1197.
  9. Добош Д. Электрохимические константы. – М.: Мир, 1980. – 365 с.
  10. Гусяк Н.Б. Вплив природи поліметинового барвника на фотокаталітичні властивості гетероструктур на основі діоксиду титану в реакції окиснення калій йодиду / Н.Б. Гусяк, І.М. Кобаса, С. Курек // Науковий вісник ЧНУ. – Вип. 658 : Хімія. – Чернівці, 2013. – С.52 – 58.
  11. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

### Summary

Kobasa I.V., Odosiy L.I.

### PHOTOCATALYSIS OF POTASSIUM IODIDE OXIDATION WITH $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ NANOCOMPOSITES

New photocatalytic materials have been designed from cadmium sulphide. The materials are composed of the composite nano-structured sulphides with nanoparticles of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . A dependence of the photocatalytic activity on the catalyst composition and conditions of the reaction shows the extremal pattern, which facilitates synthesis of the materials with pre-planned properties. Investigation of the reaction of potassium iodide photo-oxidation proved that the stage of the photogenerated charge transportation between the same-charged areas of the nano- and macrocomposite material is the key process in the photocatalytic action of the composite nano-structured sulphides.

**Key words:** cadmium sulphide, bismuth sulphide, semiconducting nanocomposite, photocatalytic oxidation, potassium iodide