

# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ НА КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Исполнители: Козлова Екатерина Александровна, м.н.с. ИК СО РАН

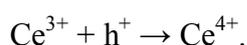
Коробкина Татьяна Павловна, лаборант-исследователь ИК СО РАН

## Введение

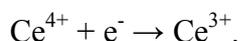
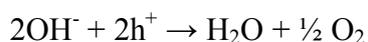
В настоящее время водород привлекает большое внимание как экологически чистое топливо. Еще в 1972 г. Фуджишима и Хонда показали, что под действием света на полупроводниковых катализаторах происходит фотолиз воды с выделением водорода и кислорода [1]. Однако у фотокаталитического способа выделения водорода есть ряд недостатков. Высока рекомбинация выделяющегося водорода и кислорода. Чтобы избежать рекомбинации в реакционную смесь добавляют органические вещества, которые поглощают дырки, таким образом, в реакции образуются водород и углекислый газ и в дальнейшем встает проблема очистки водорода от диоксида углерода. Абэ и Саяма [2] показали, что при использовании 2-х полупроводниковых катализаторов – платинированного анатаза и рутила, и находящихся в растворе систем-переносчиков заряда ( $\text{IO}_3^-/\Gamma$ ) возможно пространственное разделение выделения водорода и кислорода, однако это не исключает рекомбинации. Система  $\text{IO}_3^-/\Gamma$  является неустойчивой, иодид способен окисляться кислородом, в то время, как существуют более устойчивые системы, например  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ .

## Цель работы

Целью нашей работы является фотокаталитическое разложение воды в системе с двумя полупроводниками и системой переносчиков зарядов, в качестве которой выступает  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , с разделением водорода и кислорода. В одной части реактора при использовании раствора  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  будет идти процесс:



В другой части реактора при использовании раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  идут следующие реакции:



Когда полностью пройдут эти две реакции, растворы  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  будут меняться местами прокачкой через ионообменные смолы, то есть система будет непрерывно циркулировать.

## Основные задачи

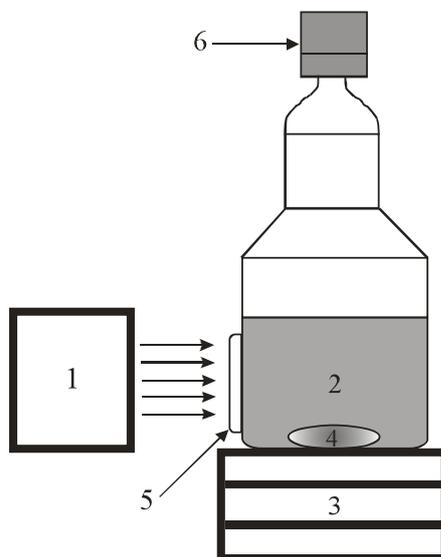
1. Подбор ионообменной смолы с оптимальными характеристиками
2. Синтез высокоактивного рутила золь-гель методом с темплатами для выделения кислорода
3. Создание реактора для отдельного выделения водорода и кислорода

4. Кинетические эксперименты по выделению водорода и кислорода с варьированием различных катализаторов и условий, например pH и концентрации переносчика – ионов церия

### Методы и подходы

#### 1. Измерение каталитической активности

Фотокаталитическое выделение водорода из растворов сульфата церия III и IV проходило в реакторе, показанном на рис. 1.



**Рис. 1.** Реактор для фотокаталитического получения водорода и кислорода

1. Ртутная лампа 2. Суспензия 3. Магнитная мешалка

4. Якорек 5. Кварцевое окно 6. Пробоотборник.

Концентрация катализатора составляла 1 г/л, концентрация ионов церия 2 мМ, температура – комнатная, перед началом реакции суспензия пробулькивалась аргоном до полного удаления воздуха, в случае надобности pH доводился 4М серной кислотой, облучение проходило в течение 1-1,5 часа полным светом ртутной лампы ДРШ-1000 при непрерывном перемешивании. Каждые 15 минут проводился отбор газовой смеси для анализа содержания водорода или кислорода на газовом хроматографе ЛХМ8-МД. Концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  измерялась на спектрофотометре Lambda 35 PerkinElmer.

#### 2. Приготовление мезопористого диоксида титана

В качестве прекурсора использовался сульфат титанила (СТ). Синтез проходил по следующей методике: 2 г додециламина (ДДА) растворялось в 5 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании, после этого было по каплям добавлено 100 мл 10% по массе раствора СТ. Полученный осадок перемешивался в течение часа, затем происходила гидротермальная обработка в автоклаве при  $160^\circ\text{C}$  в течение 48 часов. Катализатор был промыт смесью спирта и воды 1:1, высушен при  $80^\circ\text{C}$  и прокален при  $350^\circ\text{C}$  в течение дня. В дальнейшем этот катализатор будет называться А-160.

#### 3. Приготовление рутила

Рутил был приготовлен тремя способами:

- прокаливанием катализатора Degussa P25 при 850 °С в течение 2 часов (образец P1).
- гидролизом тетраизопророксида титана в 2 М соляной кислоте [3]. Синтез проводился следующим образом: к 5 г тетраизопророксида титана (Aldrich, 98%) добавляли 100 мл соляной кислоты при непрерывном перемешивании. Полученный гидрогель оставляли на воздухе на 48 часов, затем добавляли 0,5 г полиэтиленгликоля (порообразующий агент). Смесь нагревали в течение 4 часов при 50 °С, при этом диоксид титана выпадал в осадок. Полученный осадок был промыт, высушен и прокален при 350 °С в течение 2 часов (образец P2).
- гидролизом тетраизопророксида в изопропиловом спирте [4]. Синтез проводился следующим образом: 5 г тетраизопророксида титана (Aldrich, 98%) растворяли в 10 мл изопропилового спирта. Затем в этот раствор по каплям добавляли смесь, состоящую из 40 мл этанола, 2,5 мл соляной кислоты и 1,5 мл деионизованной воды. Смесь облучалась часов УВ-лампой до полного испарения растворителя. Полученный гель прокаливали в печи при 600 °С в течение 2 часов (образец P3).

#### 4. Нанесение платины на диоксид титана

Синтез катализаторов Pt/TiO<sub>2</sub> методом мягкого химического восстановления (МХВ) проводили добавлением в суспензию, содержащую диоксид титана Degussa P25 или А-160 раствора платинохлороводородной кислоты и затем восстановителя – боргидрида натрия.

Фотокаталитическое нанесение (ФН) платины проводили следующим образом. Суспензия, содержащая диоксид титана Degussa P25, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и восстановитель – изопропиловый спирт – в течение 6 часов облучали полным светом ртутной лампы ДРШ – 1000 при непрерывном перемешивании.

Соответственно, к платинированным образцам мы прибавляли обозначение – МХВ или ФН.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

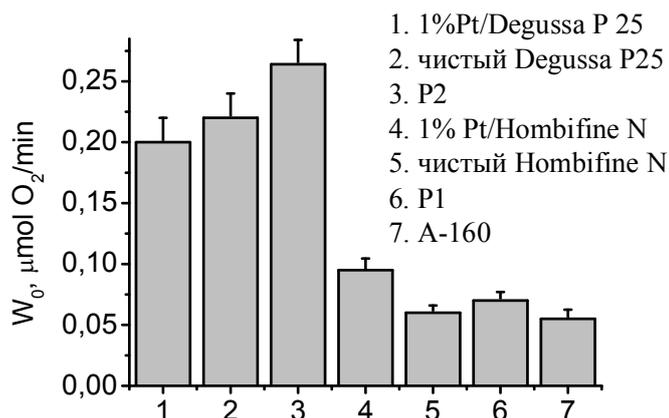
### **1. Сравнение активности различных катализаторов фотокаталитического выделения водорода и кислорода**

Нами были проведены опыты по выделению водорода из водных растворов сульфата церия (III) и по выделению кислорода из водных растворов сульфата церия (IV), начальная концентрация солей церия составила 2 мМ, содержание катализаторов – 0,77 г/л суспензии. В реакции фотокаталитического выделения водорода было испытано 8 катализаторов (описание в экспериментальной части):

1. Degussa P 25
2. 1%Pt/Degussa P25 МХВ
3. образец P1
4. 1% Pt/Hombifine N

5. Hombifine N
6. образец P2
7. образец A-160
8. образец P3

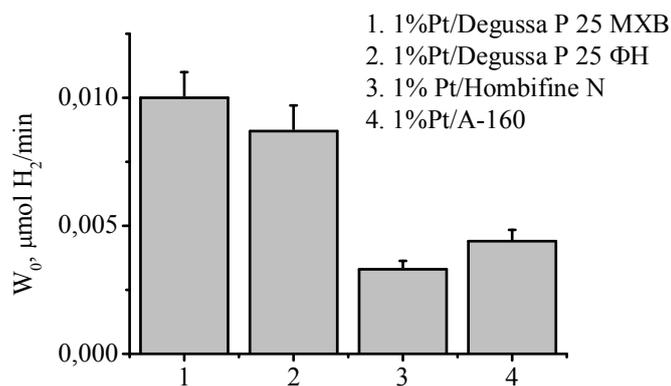
Для фотокаталитического выделения водорода из раствора сульфата церия (III) использовали платинированные катализаторы 2, 4, а также образцы 1% Pt/A-160 ФН и 1%Pt/Degussa P25 ФН.



**Рис.2.** Начальная скорость выделения кислорода из раствора 0,002 М сульфата церия (IV).

Видно, что максимальная скорость достигается при использовании синтезированного нами темплатного рутила (P2), приготовленного по статье [3]. Этот образец приготовлен с темплатом – полиэтиленгликолем, при низкой температуре прокаливания, синтез в окружении хлорид-ионов приводит к образованию рутила, который активен в выделении кислорода [3]. Высокая скорость достигается при использовании чистого и платинированного катализатора Degussa P25, который состоит на 20% из рутила и на 80% из анатаза, скорость выделения водорода на чистом и платинированном катализаторе Hombifine N, который на 100% состоит из анатаза, намного меньше. Синтезированный нами рутил также показывает низкую активность, несмотря на то, что авторы [2] рекомендуют его в качестве наиболее активного катализатора выделения водорода. Мезопористый катализатор A-160, синтезированный методом темплатного синтеза, имеющий бимодальное распределение пор, состоящий на 100% из анатаза показал самую низкую активность. Можно сделать вывод, что скорость фотокаталитического выделения кислорода определяется в большей степени фазовым составом катализатора, а не поверхностными характеристиками. Образец P3, синтезированный по золь-гель методу с упариванием под УФ-лампой не выделяет кислород.

Далее мы выбирали наилучший катализатор выделения водорода. Тестировались только платинированные катализаторы, так как без платины водород на диоксиде титана не выделяется [1]. Полученные результаты показаны на рис.3.



**Рис.3.** Начальная скорость выделения водорода из раствора 0,002М сульфата церия (III).

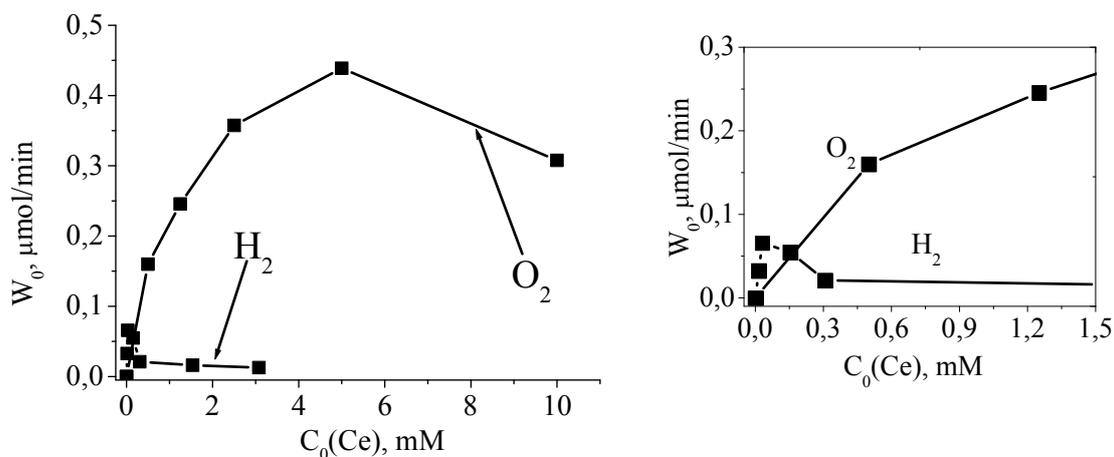
Видно, что максимальную активность показывает катализатор, приготовленный нанесением платины на фабричный диоксид титана Degussa P25 методом MXB, хотя ранее исследователи предлагали фотонанесение (ФН) платины.

Таким образом мы считаем задачу 2 выполненной.

## 2. Кинетические эксперименты по выделению водорода и кислорода с варьированием различных катализаторов и условий

Согласно задаче 4 плана работ мы получили зависимости скоростей выделения водорода и кислорода от содержания катализатора и начальной концентрации солей церия. В этих экспериментах использовали катализаторы чистый (для  $\text{O}_2$ ) и платинированный методом MXB (для  $\text{H}_2$ ) Degussa P25. Предварительные опыты показали, что эти катализаторы имеют довольно высокую активность, кроме того, они доступны в больших количествах.

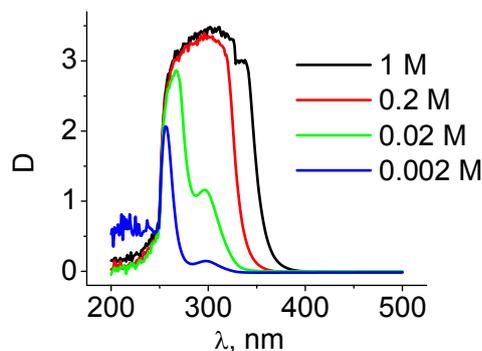
На рис. 4 представлена зависимость начальной скорости выделения кислорода и водорода от начальной концентрации.



**Рис. 4.** Зависимость начальных скоростей выделения водорода и кислорода от концентрации сульфата церия (III) и (IV) соответственно. В правом углу показана та же зависимость на участке концентраций ионов церия от 0 до 1,5 мМ.

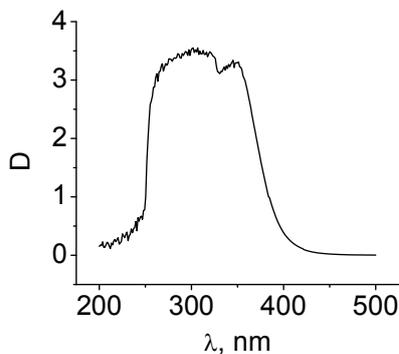
Видно, что при больших концентрациях ионов церия скорость выделения кислорода намного выше скорости выделения водорода, однако при концентрации церия меньше 0,2 мМ скорость по выделению водорода становится выше. Это может объясняться особенностями поглощения растворов сульфата церия (III) и (IV).

Нами были получены спектры раствора  $Ce_2(SO_4)_3$  при разных концентрациях сульфата церия (Рис. 5).



**Рис. 5.** Спектр поглощения растворов сульфата церия (III).

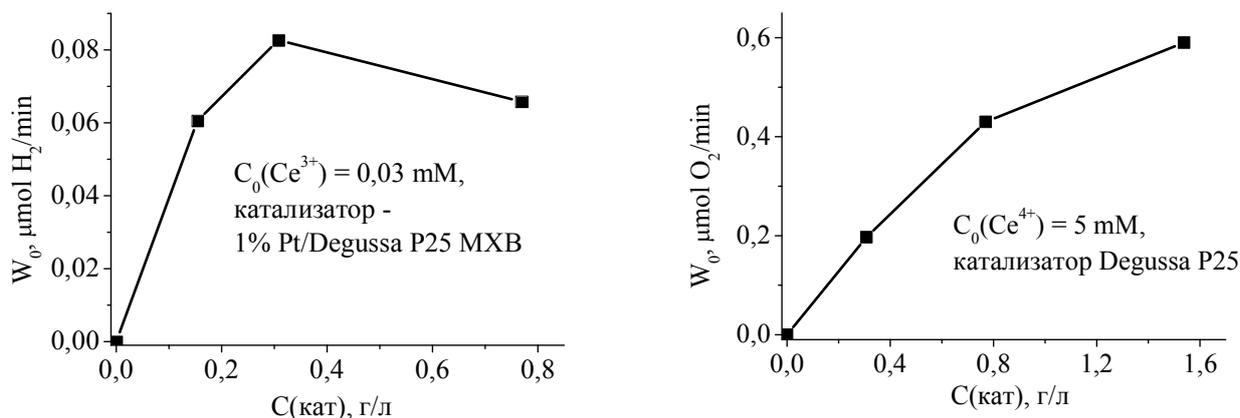
Известно, что диоксид титана поглощает на длине волны около 365 нм. Видно, что 1М и 0,2М растворы  $Ce_2(SO_4)_3$  имеют в этой области значительное поглощение, также поглощает в данной области 0,02М раствор сульфата церия. Таким образом, раствор поглощает часть световой энергии, соответственно хуже работает диоксид титана. Поэтому при малых концентрациях скорость выделения водорода выше.



**Рис. 6.** Спектр поглощения 2 мМ раствора сульфата церия (IV).

Также был снят спектр поглощения раствора  $Ce(SO_4)_2$ , представленный на рис. 6. Видно, что данный раствор очень хорошо поглощает и в видимой, и в УФ-области спектра. Однако это не мешает проведению реакции, так как по данным [5] реакция окисления воды раствором сульфата церия (IV) идет под светом самопроизвольно, диоксид титана только увеличивает скорость, в отличие от реакции фотокаталитического выделения водорода в растворах  $Ce^{3+}$ . Соответственно максимум скорости выделения кислорода находится при концентрации  $Ce(SO_4)_2$  5 мМ.

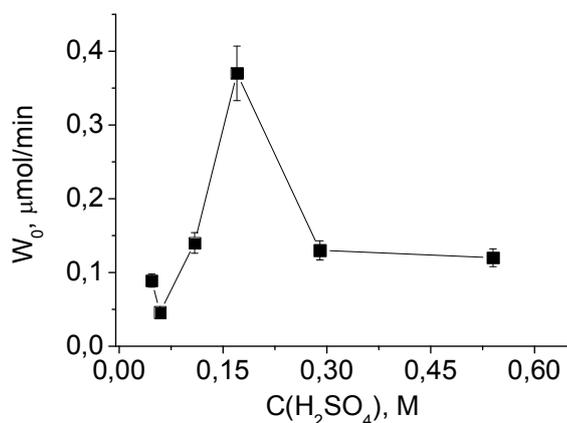
Была получена зависимость скорости выделения кислорода и водорода от концентрации катализатора. Данные зависимости представлены на рис. 7.



**Рис. 7.** Зависимости начальных скоростей выделения водорода и кислорода от концентрации катализатора.

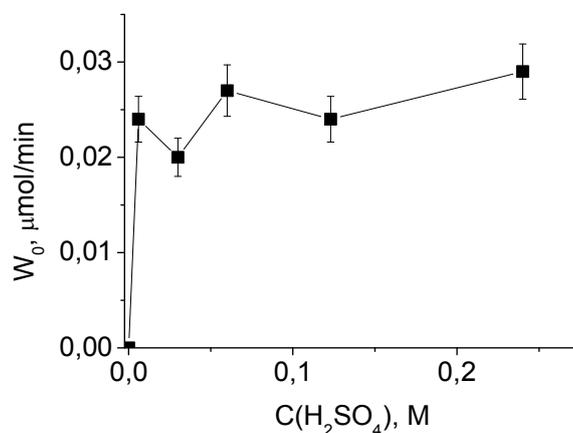
Видно, что для эффективного выделения кислорода нужно больше катализатора, что может быть связано с большей оптимальной начальной концентрацией. Скорость выделения кислорода из раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  близка к нулю, несмотря на сообщение авторов [5]. Вероятно, для восстановления ионов церия (IV) нужно не только поглощение света, но и наличие фотогенерированных зарядов.

Далее исследовалась скорость выделения водорода и кислорода от концентрации серной кислоты. Сульфат церия (IV) плохо растворяется в воде, поэтому в процессе приготовления добавлялась серная кислота, рН исходного раствора составлял 1,3. Мы проводили опыты с добавлением различных количеств серной кислоты и измеряли скорость выделения кислорода, эти данные показаны на рис. 8.



**Рис. 8.** Зависимость начальной скорости выделения кислорода от концентрации серной кислоты в суспензии, катализатор Degussa P25.

Видно, что данная зависимость проходит через максимум. Несмотря на очень кислую среду, реакция выделения кислорода идет с довольно высокой скоростью, катализатор при таких рН остается стабильным. Также был найден оптимум по серной кислоте для реакции фотокаталитического выделения водорода (Рис. 9).



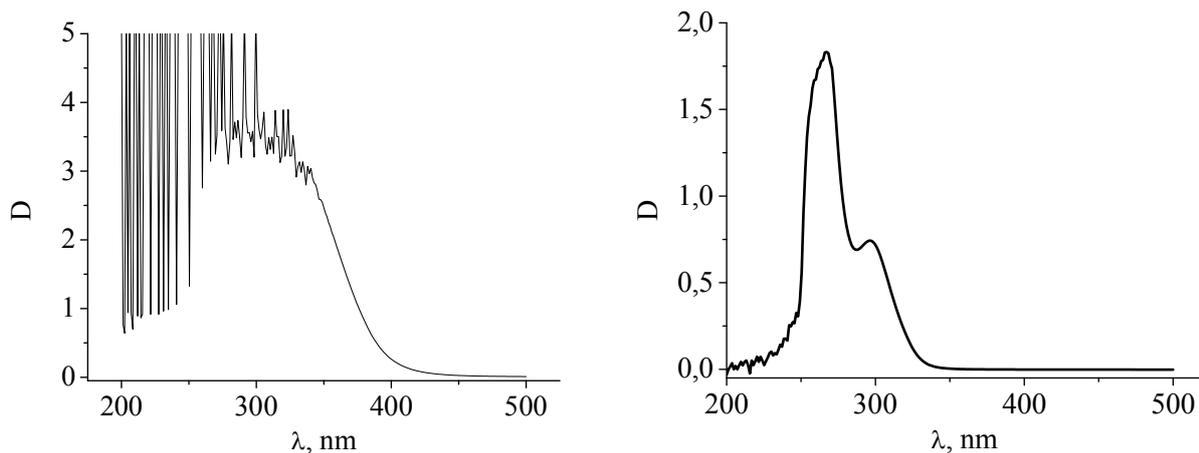
**Рис.9.** Зависимость начальной скорости выделения водорода от концентрации серной кислоты в суспензии, катализатор 1%Pt/Degussa P25.

В отличие от сульфата церия (IV), сульфат церия (III) хорошо растворяется в воде, его начальный рН равен 4,5 из-за кислотного гидролиза  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . Однако скорость выделения водорода из раствора без дополнительного добавления серной кислоты равна нулю. При варьировании концентрации серной кислоты скорость выделения водорода находится в пределах ошибки.

Скорости выделения водорода и кислорода сильно различаются. Однако с помощью варьирования различных параметров можно подобрать условия, при которых скорости выделения водорода и кислорода станут близки. Задачу 4 можно считать выполненной полностью.

### 3. Раздельное выделение водорода и кислорода

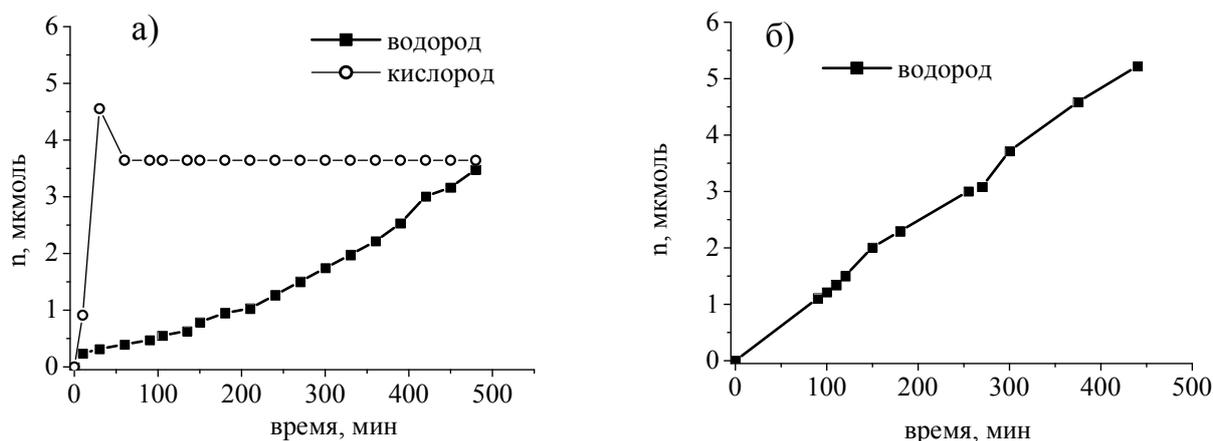
При проведении опытов по фотокаталитическому выделению водорода из водных растворов сульфата церия (III) было замечено, что даже при высокой степени прохождения реакции выделяется только водород, примеси кислорода не детектируются. При облучении водных растворов  $\text{Ce}^{4+}$  с катализаторами без платины выделение кислорода происходит количественно, при этом весь  $\text{Ce}^{4+}$  переходит в  $\text{Ce}^{3+}$  (Рис. 10).



**Рис. 10.** Начальный (слева) и конечный (справа) спектры поглощения реакционного раствора.

Мы провели эксперименты по последовательному получению кислорода из раствора сульфата церия (IV), а затем водорода из получившегося в результате первого опыта сульфата церия (III).

1. Сначала брали 1,28 мМ раствор сульфата церия (IV), количественно выделяли из данного раствора кислород по методике, отфильтровывали полученный раствор от катализатора, снимали УФ-спектр: оказалось, что он соответствовал сульфату церия (III). Далее в полученный раствор добавляли новый катализатор – 1% Pt/Degussa P25 MXB – и по методике из экспериментальной части выделяли водород. Зависимость количества выделившегося водорода от времени показана на рис. 11 (б).



**Рис. 11.** Графики выделения водорода и кислорода из растворов  $\text{Ce}^{3+}$ , полученных разными способами.

2. В следующем эксперименте было решено упростить процедуру получения раствора сульфата церия (III). Раствор сульфата церия (III) получали из раствора сульфата церия (IV) облучением в суспензии катализатора 1% Pt/Degussa P25 в открытом реакторе. Прохождение реакции контролировалось по УФ-спектру реакционной смеси (после фильтрации). После

полного перехода  $Ce^{4+}$  в  $Ce^{3+}$  реактор убирали из-под ртутной лампы, закрывали крышкой, пропускали аргон до полного исчезновения воздуха в реакторе и снова ставили под лампу. Катализатор в суспензии не менялся. Состав газовой смеси в реакторе в зависимости от времени показан на рис. 11 (а). Видно, что скорость выделения водорода в данном опыте мала, кроме того, в первые же минуты выделяется некоторое количество кислорода. Таким образом, данный способ получения сульфата церия (III) не подходит для фотокаталитического выделения водорода.

Эксперимент (1) показал, что выделение водорода и кислорода из одного и того же раствора возможно разделить во времени. При этом нужно менять катализатор и продувать реакционную смесь аргоном. Это удобнее, чем получать кислород и водород в двух отдельных реакторах. Поэтому мы не стали работать над задачами 1 и 3, вместо этого были проведены работы по нанесению катализатора на пористые носители – пенокерамику и стеклоткань, пропитанную оксидом алюминия. К сожалению, опыты не удались, так как эти носители содержат оксид алюминия, который разлагается в кислой среде.

### **Направления дальнейших исследований**

В дальнейшем мы планируем разрабатывать не содержащие алюминия пористые носители, оптимизировать синтез рутила варьированием темплатов и добавлением стадии гидротермальной обработки, осуществить несколько циклов последовательного выделения водорода и кислорода из одного и того же раствора. Это позволит добиться фотокаталитического разложения воды с отдельным выделением кислорода и экологически чистого топлива – водорода.

### **Степень выполнения поставленных в проекте задач**

Пункты 2 и 4 выполнены полностью, пункты 1 и 3 изменены. Прделаны опыты по разделению получения водорода и кислорода во времени, от получения кислорода и водорода в 2 разных реакторах решено отказаться.

### **Публикации**

Был сделан устный доклад **Ekaterina Kozlova, Aleksander Vorontsov, Tatiana Korobkina «Photocatalytic water splitting with  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  ions»** на конференции SOLAR'08 putting light to work, 24-28 February 2008, Egypt, Cairo, Book of abstracts P.71.

- 
1. Fujishima A., Honda K., Nature, 37 (1972) 238.
  2. Abe A., Sayama K., Domen K., Arakawa H., Chemical Physics Letters 344 (2001) 339.
  3. Keller N., Barraud E., Bosc F., Edwards D., Keller V., Appl. Catal. B. 70 (2007) 423.
  4. Liu H., Yang W., Ma Y., Yu X., Yao J., New J. Chem. 27 (2003) 529.
  5. Benrath A., (1915). Z. wiss. Phot.14, 217.