

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук

На правах рукописи

*Козлова Екатерина Александровна*

*Гетерогенные полупроводниковые суспендированные  
фотокатализаторы процессов получения водорода из водных  
растворов доноров электронов*

*02.00.15 «Кинетика и катализ»*

Диссертация на соискание ученой степени доктора  
химических наук

Новосибирск – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	14
1.1. Принцип действия полупроводниковых ФК в получении водорода .....	16
1.1.1. Механизм ФК разложения воды на полупроводниковых ФК .....	18
1.1.2. ФК разложение воды на $H_2$ и $O_2$ в системах-переносчиках зарядов .....	19
1.1.3. Образование водорода из водных растворов органических соединений .....	20
1.1.4. ФК образование водорода в водных растворах неорганических сульфидов .....	22
1.1.5. Особенности оценки ФК активности различных материалов.....	23
1.2. Основные типы гетерогенных полупроводниковых ФК получения водорода .....	25
1.2.1. Сульфид кадмия и твердые растворы сульфидов переходных металлов .....	28
1.2.2. ФК на основе наноструктурированного диоксида титана.....	41
1.2.3. Материалы на основе полимерного g- $C_3N_4$ .....	47
1.2.4. Композитные материалы.....	51
1.2.5. ФК разложения воды на водород и кислород.....	56
1.3. Активация и дезактивация полупроводниковых фотокатализаторов получения водорода.....	61
1.4. Кинетические зависимости ФК получения водорода в присутствии различных субстратов.....	63
1.4.1. ФК образование водорода из водных растворов органических веществ.....	64
1.4.2. ФК получение водорода в водных суспензиях $Na_2S$ и $Na_2SO_3$ .....	66
1.4.3. ФК разложение воды в системах-переносчиках зарядов .....	69
1.4.4. Влияние природы субстрата – донора электронов – на квантовую эффективность получения водорода.....	69
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ .....	75
2.1. Приготовление ФК .....	75
2.1.1. Синтез рутила.....	75
2.1.2. Синтез анатаза.....	76
2.1.3. Обработка ФК на основе диоксида титана кислотами .....	76
2.1.4. Приготовление ФК $Cd_{1-x}Zn_xS$ .....	77
2.1.5. Приготовление ФК на основе титаната стронция .....	83
2.1.6. Нанесение платины на поверхность ФК .....	83

2.2.	Физические методы исследования ФК.....	84
2.2.1.	Инструментальные методы исследования .....	84
2.2.2.	Особенности исследования ФК методом РФА.....	85
2.3.	Построение изотерм адсорбции .....	89
2.3.1.	Изотерма адсорбции ДММФ на Pt/TiO <sub>2</sub> P25.....	89
2.3.2.	Изотерма адсорбции катионов церия(III) и церия(IV) на Pt/TiO <sub>2</sub> P25 .....	89
2.4.	Кинетические эксперименты .....	89
2.4.1.	ФК получение H <sub>2</sub> под действием излучения УФ- и видимого диапазона .....	89
2.4.2.	Особенности изучения процесса ФК получения водорода и кислорода из водных растворов Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> и Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	93
2.4.3.	Особенности изучения процесса ФК получения водорода из водных растворов ДММФ, ТЭФ и ТМФ.....	93
2.4.4.	Анализ промежуточных продуктов бескислородного ФК разложения ДММФ методом хромато-масс-спектрометрии .....	93
ГЛАВА 3. ФК получение водорода под действием излучения УФ-диапазона из водных растворов органических веществ .....		96
3.1.	ФК получение водорода из водных растворов фосфорорганических веществ.....	96
3.1.1.	ФК получение водорода из воды и водных растворов различных органических веществ.....	96
3.1.2.	Стехиометрия получения водорода при полном ФК разложении фосфорорганических веществ в водных растворах.....	98
3.1.3.	Механизм ФК образования водорода из водных растворов фосфорорганических веществ.....	99
3.1.4.	Сравнение активности ФК получения водорода .....	101
3.1.5.	Масштабирование процесса ФК получения водорода.....	105
3.2.	Заключение.....	106
ГЛАВА 4. ФК получение водорода и кислорода из водных растворов солей Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>		107
4.1.	Исследование возможности ФК получения водорода и кислорода в водных растворах солей церия .....	107
4.2.	Синтез и исследование ФК на основе диоксида титана для получения кислорода и водорода под действием УФ-света .....	111
4.3.	Исследование кинетических зависимостей ФК получения кислорода.....	121

4.4.	Исследование кинетических зависимостей ФК получения водорода.....	124
4.5.	Последовательное получение O <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> .....	127
4.6.	Заключение.....	131
ГЛАВА 5. ФК получение водорода под действием видимого света – неорганические доноры электронов .....		132
5.1.	Синтез и ФК свойства твердых растворов Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S.....	133
5.1.1.	Характеристики образцов .....	134
5.1.2.	Кинетика ФК получения водорода .....	138
5.2.	Синтез многокомпонентных ФК Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S/Cd <sub>1-y</sub> Zn <sub>y</sub> (OH) <sub>2</sub> /ε-Zn(OH) <sub>2</sub> .....	141
5.3.	Синтез композитных ФК на основе Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S и TiO <sub>2</sub> .....	145
5.3.1.	Характеризация образцов носителя – диоксида титана.....	146
5.3.2.	Характеризация ФК Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S и Cd <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> S/TiO <sub>2</sub> .....	148
5.3.3.	Исследование активности композитных ФК Cd <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> S/TiO <sub>2</sub> .....	156
5.3.4.	Синтез и исследование композитных ФК Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S/TiO <sub>2</sub> (x = 0.15-0.85), нанесенных на диоксид титана с регулируемой пористостью.....	159
5.4.	ФК Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S/ZnS, синтезированные гидротермальным методом .....	162
5.4.1.	Характеризация образцов Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S .....	162
5.4.2.	Активность ФК Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S и Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S T80 – T160.....	164
5.5.	ФК Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S с со-катализаторами на основе никеля и меди .....	166
5.5.1.	Синтез и исследование ФК CuS/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S .....	166
5.5.2.	Синтез и исследование ФК Cu/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S и Cu(OH) <sub>2</sub> /Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S.....	173
5.5.3.	Синтез ФК NiS/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S, Ni <sub>z</sub> Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S <sub>1+z</sub> , Ni/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S и Ni(OH) <sub>2</sub> /Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S.....	181
5.5.4.	Синтез и исследование ФК Me/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (Me = Au, Pt, Pd).....	186
5.6.	Комбинирование различных способов увеличения ФК активности.....	187
5.7.	Заключение.....	191
ГЛАВА 6. ФК получение водорода под действием видимого света – органические доноры электронов .....		193
6.1.	ФК получение водорода из водных растворов глицерина .....	194
6.2.	ФК получение водорода из водных растворов этанола.....	204

6.2.1. Многокомпонентные ФК на основе $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnO/Zn(OH)_2$ , полученные методом двухстадийного синтеза.....	204
6.2.2. Многокомпонентные ФК на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $Zn(OH)_2$ , полученные нанесением гидроксида цинка на поверхность $Cd_{1-x}Zn_xS$ .....	217
6.2.3. Нанесение сульфида кадмия на диоксид титана с регулярной пористой структурой .....	218
6.2.4. ФК $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$ , синтезированные гидротермальным методом .....	219
6.2.5. ФК $1\%Pt/Cu_xS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ и $1\%Pt/NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ .....	220
6.3. Сравнение активности ФК образования водорода в присутствии различных субстратов.....	221
6.3.1. Сравнение активности ФК образования водорода в водных растворах этанола и $Na_2S/Na_2SO_3$ .....	221
6.3.2. Сравнение активности в ФК образовании водорода в присутствии различных органических доноров электронов.....	226
6.4. Заключение.....	227
ГЛАВА 7. Исследование процессов активации/дезактивации в ФК получении водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов.....	229
7.1. Изучение трансформации ФК $2\%Pt/TiO_2$ Degussa P25 в реакции образования водорода из водных растворов этанола под действием УФ-излучения.....	229
7.2. Изучение трансформации ФК на основе $Pt/Cd_{1-x}Zn_xS$ в получении водорода из водных растворов этанола.....	233
7.2.1. ФК $Pt/Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2/ZnO$ .....	233
7.2.2. Изучение трансформации ФК $1\%Pt/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnS$ (T120).....	247
7.3. Изучение трансформации ФК на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ в получении водорода из водных растворов $Na_2S/Na_2SO_3$ .....	248
7.3.1. Изучение трансформации ФК $Cu/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ и $Cu_xS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ .....	248
7.3.2. Изучение трансформации ФК $Me/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ( $Me = Au, Pt, Pd$ ) .....	254
7.3.3. Изучение трансформации ФК $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/TiO_2$ .....	262
7.3.4. Изучение трансформации ФК $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnS$ и $1\%Au/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnS$ , полученных гидротермальным методом синтеза .....	263
7.3.5. Примеры влияния фазового состава на стабильность полупроводниковых ФК	266

7.4. Сравнение механизмов дезактивации ФК в получении водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов .....	268
7.5. Заключение .....	269
ГЛАВА 8. Исследование механизмов образования водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов под действием видимого света в присутствии сульфидных ФК .....	271
8.1. Исследование механизма ФК получения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .....	271
8.1.1. Исследование получения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ в присутствии ФК $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ .....	271
8.1.2. Исследование получения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ в присутствии ФК 1% $\text{CuS}/\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ .....	275
8.2. Исследование механизма ФК получения водорода из водных растворов глицерина и этанола .....	284
8.2.1. Исследование механизма ФК получения водорода из водных растворов глицерина .....	284
8.2.2. Исследование механизма ФК получения водорода из водных растворов этанола .....	286
8.3. Заключение .....	290
ВЫВОДЫ .....	292
БЛАГОДАРНОСТИ .....	295
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	296
ЛИТЕРАТУРА .....	298

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Неизбежность сокращения легкодоступных запасов высококачественного ископаемого углеродсодержащего сырья, являющегося доминирующей основой функционирования современных топливно-энергетических комплексов в развитых странах, определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии. В СССР стратегия работ в области использования возобновляемых источников энергии была обоснована в 70-е годы прошлого века Нобелевским лауреатом по химии академиком Н.Н. Семёновым [1], который показал, что действительно неисчерпаемым источником энергии может быть только термоядерная энергетика. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего должно быть развитие солнечной энергетики: управляемый термоядерный синтез будут создавать еще десятилетия, поэтому необходимо научиться использовать уже существующий и практически вечный природный термоядерный реактор – Солнце. Так, общее количество солнечной энергии, ежегодно достигающей Земли, составляет  $3 \times 10^{24}$  Дж/год, что примерно в 10 000 раз превышает текущее общее потребление энергии во всем мире [2]. В настоящее время работы в области солнечной энергетики концентрируются в основном на двух направлениях: (1) создании солнечных элементов (батареи), позволяющих преобразовывать энергию солнечного света непосредственно в электроэнергию, и (2) разработке прямого преобразования солнечной энергии в энергию химических энергоносителей с помощью как термохимических, так и квантовых систем. Преимуществом второго способа преобразования солнечной энергии является отсутствие необходимости построения электрической цепи [3]. При этом в случае квантовых преобразователей солнечной энергии в химическую энергию наиболее интересным является получение водорода за счет ФК процессов, имитирующих функцию как природного бактериального фотосинтеза, так и, что наиболее предпочтительно, фотосинтеза зеленых растений или цианобактерий (сине-зеленых водорослей) [4, 5].

Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах

электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода за счет создания систем, воспроизводящих функцию природного фотосинтеза, является актуальной для решения, по крайней мере, локальных задач водородной энергетики.

Действительно, в настоящее время существует большое число промышленных технологий получения водорода [6]. Как правило, эти технологии требуют значительных затрат энергии и обычно рентабельны только при больших объемах производства водорода, как это происходит, например, в азотной подотрасли промышленности и в нефтепереработке. В то же время для локальных энергетических установок существует потребность в создании рентабельных генераторов водорода относительно небольшой производительности, производящих водород при низких температурах. Такие системы являются альтернативой высокотемпературному риформингу (конверсии) органических соединений – основному методу промышленного производства водорода [4]. С точки зрения энергетики, опирающейся на возобновляемые источники энергии, наиболее привлекательным здесь является ФК получение водорода под действием видимого солнечного света.

**Степень разработанности темы.** Впервые возможность ФК разложения воды с образованием водорода и кислорода была описана японскими исследователями Fujishima и Honda в 1972 году [7]. Эта работа стала мощным импульсом для развития работ в области ФК получения водорода во всем мире, включая СССР и впоследствии Россию. Тем не менее, как указывалось еще в самом начале работ по ФК разложению воды, в случае образования водорода и кислорода в едином объеме их рекомбинация может существенно понизить квантовую эффективность процесса. В связи с этим наибольшее внимание уделяется ФК получению водорода не путем разложения воды, а путем ее восстановления за счет использования доступных органических и неорганических доноров электронов, находящихся в водных растворах [4, 8-14]. Тенденция к использованию в качестве доноров электронов как неорганических сульфидов, так и органических веществ, таких как, например, ставший доступным в больших количествах глицерин [15] и т.п. является очень привлекательной с практической точки зрения, поскольку позволяет одновременно с генерацией водорода решать важные экологические проблемы по очистке воды от загрязнителей самой

разной природы [16]. Таким образом, использование фотокатализа в данном случае позволяет обеспечить и очистку воды, и получение водорода [17].

К сожалению, довольно редко проводится комплексное рассмотрение вопросов о взаимосвязи ФК активности различных материалов с их структурой и оптическими свойствами, с природой используемого субстрата – необратимого донора электронов. При этом механизмы и термодинамика ФК получения водорода из водных растворов органических веществ и, например, наиболее изученного неорганического донора электронов – смеси  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  – существенно отличаются друг от друга и, тем более, отличаются от механизма и термодинамики полного фотоиндуцированного разложения воды на кислород и водород.

Для создания активных и стабильных ФК образования водорода необходимо понимать механизм протекающих в ходе получения водорода процессов, в том числе причины, влияющие на изменение активности катализатора под воздействием реакционной среды. Известно, что ФК на основе сульфида кадмия, наиболее часто использующиеся для ФК выделения водорода под действием видимого излучения, подвергаются дезактивации в условиях проведения процесса. Изменения, происходящие на поверхности ФК в ходе процесса образования водорода, которые в большинстве случаев приводят к деструкции ФК, исследуются довольно редко. Работ, посвященных систематическим исследованиям эволюции активности ФК в ходе длительного функционирования, т.е. когда возможно кардинальное понижение активности в результате частичного или полного изменения поверхностных свойств катализатора, не проводилось. При этом знания о трансформации активного компонента ФК необходимы для создания новых материалов и детального исследования механизма процесса.

В связи с вышеизложенным, **целью работы** является разработка новых методов синтеза ФК, включающих формирование активного компонента *in situ* и изучение механизма процесса ФК получения водорода под действием излучения УФ- и видимого диапазона, в том числе изменение свойств ФК под влиянием среды.

Для достижения поставленной цели в работе **решались следующие задачи:**

- Исследование процессов получения водорода из водных растворов фосфорорганических веществ под действием УФ-света в присутствии ФК на основе диоксида титана.

- Изучение разложения воды на кислород и водород в присутствии катионов церия(III) и церия(IV) под действием УФ-света с использованием ФК на основе диоксида титана.
- Синтез ФК на основе твердых растворов сульфида кадмия и цинка для выделения водорода под действием света видимого диапазона. Установление закономерностей между структурой и свойствами ФК и их активностью в целевых процессах выделения водорода из растворов органических/неорганических доноров электронов.
- Изучение процесса формирования активного компонента ФК в процессе синтеза и активации в условиях реакции.
- Изучение процессов, приводящих к дезактивации ФК; изменение фазового и химического состава ФК под продолжительным воздействием реакционной среды.
- Выбор механизма реакции, учитывающего строение активных центров; математическое описание ФК выделения водорода в зависимости от различных параметров (рН, концентрация субстрата).

**Научная новизна.** В процессе выполнения данной работы достигнуты следующие оригинальные результаты:

- Предложены новые методы направленного синтеза активных и стабильных ФК получения водорода под действием видимого света на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка. Показано, что для эффективного получения водорода из водных растворов органических веществ под действием видимого света необходимо синтезировать композитные образцы, с гетеропереходами полупроводник-полупроводник, а для получения водорода из водных растворов неорганических доноров электронов больше подходят системы на  $Cd_{1-x}Zn_xS$  с нанесенными со-катализаторами на основе сульфидов переходных металлов. Активность и квантовая эффективность предложенных полупроводниковых фотокатализаторов в процессе образования водорода превосходила значения, описанные в литературе.
- Синтезированы новые ФК получения водорода и кислорода из водных растворов солей церия(III) и церия(IV), соответственно. Впервые показано, что скорость ФК образования кислорода из водных растворов  $Ce(SO_4)_2$  линейно зависит от удельной поверхности катализатора диоксида титана с содержанием рутила близким к 100%.

Продемонстрирована возможность разделения во времени получения водорода и кислорода из одного и того же раствора, содержащего катионы церия(III) и церия(IV).

- Предложенная методология изучения процессов активации/деактивации полупроводниковых ФК, включающая в себя циклические эксперименты по получению водорода с исследованием ФК на разных стадиях процесса комплексом физико-химических методов, включая РФА, РФЭС и ПЭМ, позволила впервые успешно описать трансформацию сульфидных ФК образования водорода под действием видимого света.

- Впервые предложено уравнение полного анаэробного ФК разложения фосфорорганических веществ с образованием водорода и доказана полная минерализация фосфорорганических веществ в данном процессе.

- Впервые предложены уравнения, описывающие зависимости скорости фотокаталитического получения водорода из  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  от различных параметров проведения процесса.

**Методология работы.** Данная работа выполнена в области фотокатализа на полупроводниках. В рамках работы основное внимание было уделено синтезу, характеристике и исследованию активности новых ФК получения водорода на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка. Концентрацию водорода, образовавшегося в ФК процессах, определяли с помощью газовой хроматографии. Для достоверной характеристики полученных ФК в работе использовались следующие методы: рентгенофазовый и элементный анализы, УФ-вис спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота. Характеризацию ФК проводили сотрудники Лабораторий структурных методов исследования, исследования поверхности и исследования текстуры катализаторов Института катализа СО РАН.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные результаты по изучению получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов позволили разработать новые активные и стабильные ФК получения водорода под действием видимого излучения с активностью, превышающей описанные в зарубежной литературе аналоги. Отличительной чертой разработанных ФК является наличие гетеропереходов, которые способствуют разделению заряда в

фотокатализаторах, и, соответственно, увеличению квантового выхода целевого процесса. Впервые предложены математические модели, описывающие процесс фотокаталитического получения водорода в присутствии органических и неорганических доноров электронов, описаны особенности трансформации полупроводниковых ФК в процессе образования водорода. Установленные закономерности существенно продвинули понимание фундаментальных основ водородной фотоэнергетики и внесли существенный вклад в развитие научных основ приготовления ФК. В частности, полученные данные могут быть использованы для создания полупроводниковых солнечных батарей и поративных реакторов получения водорода. Часть полученных данных используется в лекционном курсе к.х.н. Е.А. Козловой «Экологический катализ», читаемом магистрантам 1 курса НОЦ «Энергоэффективный катализ» ФЕН НГУ.

**Личный вклад автора в работу.** Цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы соискателем. Автору принадлежит ведущая роль в разработке экспериментальных подходов, интерпретации и обобщении результатов, написании научных статей. Существенная часть работы по синтезу ФК и испытаниям их активности выполнена самим автором либо под его непосредственным руководством студентами и аспирантами Группы фотокатализа ИК СО РАН. Соискатель участвовал в анализе информации, полученной физико-химическими методами, а также определял направления дальнейших исследований. В ходе исследований под руководством автора было выполнено 5 выпускных квалификационных работ студентов ФЕН НГУ.

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения исследований, согласованности результатов, полученных различными физико-химическими методами, а также анализе литературных данных в изучаемой области исследований, и апробацией в рецензируемых журналах и на различных научных форумах.

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (ICC-15) (Мюнхен, Германия, 2012); The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6) (Тайбэй, Тайвань, 2013), 8<sup>th</sup> Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA-8) (Салоники, Греция, 2014); 5<sup>th</sup> International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP5) (Санкт-Петербург, 2015), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014),

12<sup>th</sup> European Congress on Catalysis: “Catalysis: Balancing the Use of Fossil and Renewable Resources” (Казань, 2015). Результаты работы опубликованы в профильных российских (5 статей и 1 обзор) и международных журналах (19 статей), входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science или Scopus. Кроме того, результаты представлены в двух патентах РФ и одной статье в сборнике научных трудов.

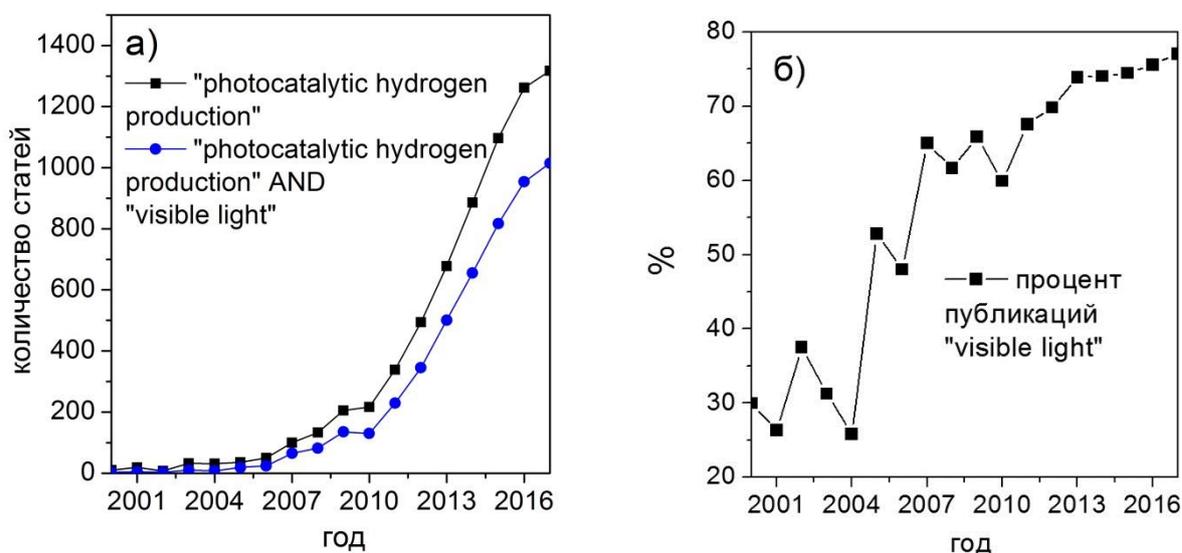
На защиту выносятся следующие **положения**:

- Катализаторы и механизм ФК анаэробного разложения фосфорорганических веществ под действием УФ-света.
- Закономерности получения водорода и кислорода под действием УФ-света из водных растворов солей церия(III) и церия(IV), соответственно, в присутствии ФК на основе диоксида титана.
- Сформулированные подходы к направленному синтезу полупроводниковых материалов для ФК получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов под действием видимого света.
- Подтвержденный механизм трансформации сульфидных ФК в объеме и на поверхности с образованием активного компонента в процессе получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов под действием видимого света.
- Подтвержденный механизм дезактивации сульфидных ФК в процессе получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов.
- Кинетические уравнения ФК получения водорода из водных растворов этанола и  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  в зависимости от условий.

**Структура работы.** Работа изложена в восьми главах. Первая глава представляет собой обзор литературных данных; во второй главе изложены экспериментальные методы и подходы, применяемые в работе. В следующих шести главах приведено последовательное описание исследований и результатов в рамках поставленных задач.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Стимулированное светом ФК получение водорода из воды и водных растворов органических и неорганических веществ является предметом достаточно активных исследований, поскольку данный процесс дает возможность прямого преобразования солнечной энергии в энергию химических связей. Работы по поиску активных ФК разложения воды и получения водорода под действием света активно ведутся с 80-х годов XX века, когда была опубликована пионерская работа Fujishima и Honda [7]. Однако, как показано на рисунке 1.1 а, активный рост работ по ФК получению водорода начался в только 2000-ые годы, когда стала проявляться тенденция к сокращению легкодоступных запасов ископаемого углеродсодержащего сырья.



**Рисунок 1.1 – Количество публикаций по поисковым запросам «photocatalytic hydrogen production» и «photocatalytic hydrogen production» AND «visible light» (а) и процент публикаций, относящихся к получению водорода под действием видимого света (б), в базе данных Web of Science**

Как указано в работе [17], за время исследований ФК процесса получения водорода был найден ряд полупроводниковых систем, способных к осуществлению такого процесса, однако ни одна из них не была доведена до уровня практического использования. На рисунке 1.1 б представлена зависимость доли работ, описывающих ФК получение водорода под действием видимого света от общего количества работ по ФК получению водорода. Наблюдается устойчивый интерес к синтезу и исследованию

ФК получения водорода, особенно к материалам, активным под действием видимого света, что является актуальным с точки зрения перспективы использования солнечной энергии [17]. В последнее время был открыт ряд новых полупроводниковых ФК, таких как, например  $\text{BiVO}_4$  [18],  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  [19],  $\text{TaON}$  [20], твердый раствор  $\text{GaN:ZnO}$  [21],  $\text{CoO}$  [22],  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  [23] и полимерный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [24]. Данные материалы активны в процессе получения водорода под действием видимого света.

Как было показано ранее, в случае образования водорода и кислорода в едином объеме рекомбинация электрон-дырочных пар может существенно понизить квантовую эффективность процесса. В связи с этим в последнее время наибольшее внимание уделяется не ФК разложению воды на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , а получению водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов [8-14, 17].

В процессе ФК получения водорода с использованием

органических доноров электронов образуется смесь водорода и углекислого газа [25]. Получение чистого водорода возможно из водных растворов неорганических сульфидов а также, например, из водных растворов, содержащих катионы  $\text{Ce}^{3+}$  [26, 27],  $\text{Fe}^{2+}$  [28] или анионы  $\Gamma$  [29, 30],  $\text{Br}^-$  [124]. При этом, было продемонстрировано ФК получение молекулярного кислорода из воды в присутствии некоторых неорганических акцепторов электронов, таких как  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  [124]. Перспективным считается ФК разложение воды на кислород и водород согласно Z-схеме, имитирующей механизм природного фотосинтеза [30, 31]. В данной схеме участвуют два ФК – получения водорода и кислорода – и системы-переносчики зарядов, например,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  [32, 33],  $\text{IO}_3^-/\Gamma$  [34] или  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  [35]. Основным недостатком данных систем является образование водорода и кислорода в едином пространстве [36].

Следует отметить, что механизмы ФК образования водорода из водных растворов органических веществ и наиболее изученного неорганического донора электронов – смеси  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  – существенно отличаются друг от друга и, тем более, отличаются от механизма полного ФК разложения воды на кислород и водород в присутствии систем-переносчиков зарядов [17].

### 1.1. Принцип действия полупроводниковых ФК в получении водорода

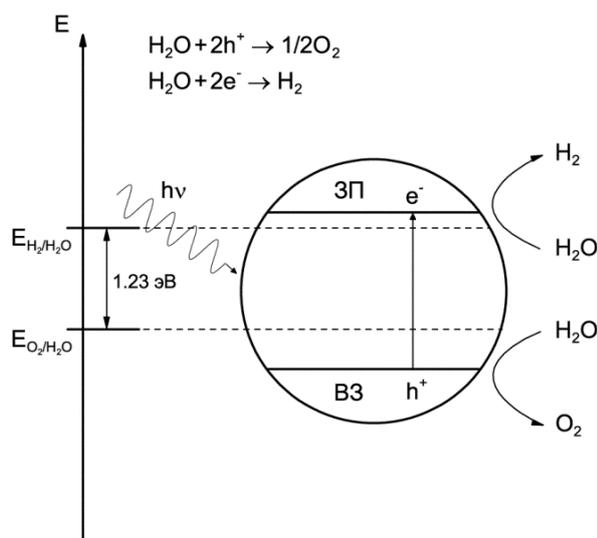
В соответствии с принципами квантовой механики, электроны, принадлежащие изолированным атомам и молекулам, могут иметь только определённые дискретные значения энергии. В твёрдом теле энергетический спектр электронов состоит из отдельных разрешённых энергетических зон – зоны проводимости (ЗП) и валентной зоны (ВЗ), разделённых зоной «запрещённых энергий» (ЗЗ) [37]. Ширина запрещённой зоны равна разности энергий потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Отдельный класс твердых тел составляют полупроводники – кристаллические вещества с шириной запрещённой зоны порядка электрон-вольта (эВ) [17].

Поглощение кванта света полупроводниками сопряжено с переходами электронов между энергетическими состояниями зонной структуры. Поскольку в идеальном полупроводнике все состояния валентной зоны заполнены, а все состояния зоны проводимости вакантны, переходы возможны лишь путем переноса электрона из валентной зоны в зону проводимости. Для осуществления перехода электрона из ВЗ в ЗП энергия света должна быть выше энергии запрещённой зоны,  $E_{\text{ЗЗ}}$ . В реальности

дефекты в структуре полупроводника, могут приводить к образованию в запрещенной зоне так называемых «примесных», обычно дискретных, уровней энергии [17, 38].

Электрон, попавший в ЗП, становится «подвижным» и обладает существенным восстановительным потенциалом, что в случае выхода такого электрона на поверхность полупроводника позволяет рассматривать этот электрон как сильный одноэлектронный химический восстановитель. Образующаяся после переноса электрона «дырка» в валентной зоне также является «подвижной» и способна выполнять функции одноэлектронного окислителя на поверхности полупроводника.

Принцип действия работы дисперсной частицы типичного полупроводникового ФК представлен на рисунке 1.2. Свет возбуждает электрон  $e^-$  из валентной зоны полупроводника в зону проводимости. При этом в валентной зоне образуется подвижная «дырка»  $h^+$ .



**Рисунок 1.2 – Схематическое изображение брутто-процесса разложения воды с образованием водорода и кислорода на дисперсных полупроводниковых ФК [17].**

Полученные в первичном фотофизическом процессе подвижные электрон и дырка могут затем рекомбинировать в объеме полупроводника или же мигрировать к поверхности ФК, участвуя в сложных «темновых» окислительно-восстановительных реакциях с внешними субстратами [39]. На рисунке 1.2 в качестве такого примера указана вода [17].

### 1.1.1. Механизм ФК разложения воды на полупроводниковых ФК

Реакцию полного разложения воды на водород и кислород на полупроводниковых ФК в жидкой фазе,



принято описывать двумя окислительно-восстановительными брутто-полуреакциями – образования водорода за счет двухэлектронного восстановления протонов:



и образования кислорода за счет четырехэлектронного окисления воды:



С точки зрения термодинамики реакция полного разложения воды в нормальных условиях является сильно эндоэнергетической, поскольку изменение стандартного значения функции Гиббса в процессе (1.1) в пересчете на одну молекулу водорода очень велико и составляет  $\Delta_r G_{298}^0 = +237.2 \text{ кДж моль}^{-1} = 1.23 \text{ эВ}$  [17, 40].

Следует отметить [17], что первичный фотофизический акт состоит из переноса **одного** электрона. Поэтому при достаточной энергии этого электрона дальнейшие процессы, могут проходить и в отсутствие возбуждения последующих электронов светом. Исходя из общих принципов термодинамики процесса и максимальной эффективности преобразования солнечного излучения, эффективный ФК для разложения воды с образованием водорода и кислорода под действием видимого света должен иметь запрещенную зону шириной больше, чем 1.23 эВ, что соответствует ближнему ИК-свету с  $\lambda = 1000 \text{ нм}$ , но меньше, чем 3.0 эВ, что соответствует кванту синего света с длиной волны 420 нм [41]. При этом положение уровней дна зоны проводимости и потолка валентной зоны должно удовлетворять электрохимическим потенциалам, требуемым для двухэлектронного восстановления и четырехэлектронного окисления воды, соответственно (см. рисунок 1.2). Так, для восстановления протонов воды по реакции (1.2) электродный потенциал дна зоны проводимости должен быть более отрицательным, чем потенциал восстановления  $\text{H}^+$  в  $\text{H}_2$  (при  $\text{pH} = 0$   $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$  отн. НВЭ), а для образования кислорода электродный потенциал потолка валентной зоны должен превосходить потенциал окисления воды до кислорода (при  $\text{pH} = 0$   $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ В}$  отн. НВЭ) [13]. Наличие энергетических потерь в ходе транспорта электронов для реакций образования водорода и кислорода на поверхности

гетерогенного ФК может вызывать заметные кинетические перенапряжения. Вследствие этого для осуществления эффективного ФК разложения воды ширина запрещенной зоны полупроводниковых материалов должна быть близка или превышать 2 эВ [13, 42, 43].

Электродный потенциал дна ЗП полупроводников существенно зависит от pH внешнего раствора [41]:

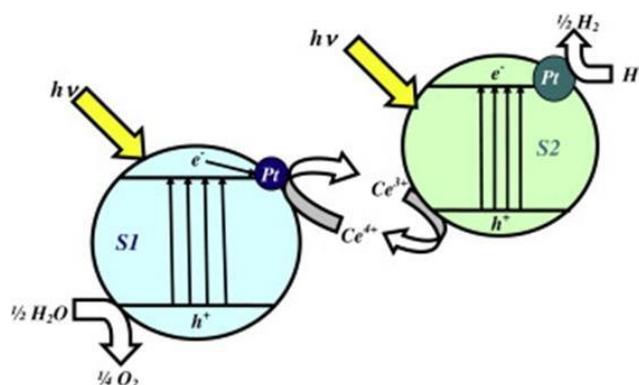
$$E_{\text{ЗП}} = E_{\text{ЗП}}^0 - 0.059 \text{ pH (В отн. НВЭ)}, \quad (1.4)$$

где  $E_{\text{ЗП}}^0$  – стандартный электродный потенциал при pH = 0.

Однако восстановительный потенциал воды имеет такую же линейную зависимость от pH с тем же коэффициентом 0.059. Это приводит к тому, что величина перенапряжения на функционирующем ФК существенно не меняется при изменении pH среды [41, 17].

### 1.1.2. ФК разложение воды на $\text{H}_2$ и $\text{O}_2$ в системах-переносчиках зарядов

Как было указано ранее, возможно осуществить полное разложение воды на водород и кислород в присутствии неорганических систем-переносчиков зарядов. Рассмотрим механизм данного процесса на примере широко используемой системы катионов церия(III) и церия(IV).



**Рисунок 1.3 – Схематическое изображение брутто-процесса разложения воды с образованием водорода и кислорода на дисперсных полупроводниковых ФК в присутствии катионов церия(III) и церия(IV) [35].**

В системе переноса зарядов  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , с разделенными пространственно полупроводниками в качестве ФК, реакции протекают в соответствии со схемой, показанной на рисунке 1.3 [35]. В присутствии ФК 1 в водном растворе  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  будет протекать процесс, состоящий из двух стадий: (1.2) и



В присутствии ФК 2 в водном растворе  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  идут реакции (1.3) и

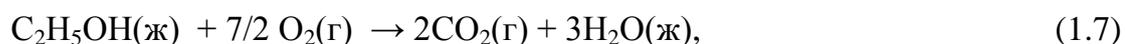


Согласно данным [26], при  $\text{pH} = 0$   $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1.44$  В отн. НВЭ, изменение стандартного значения изменения функции Гиббса в процессе (1.6) в пересчете на один катион церия составляет  $\Delta_r G^0_{298} = -155.3$  кДж моль<sup>-1</sup> соответственно, процесс ФК образования кислорода из водных растворов солей церия(IV) является термодинамически разрешенным, а процесс ФК образования водорода из водных растворов солей церия(III) термодинамически затруднен.

### **1.1.3. Образование водорода из водных растворов органических соединений**

Кроме собственно разложения воды на кислород и водород, часто предметом исследований является ФК получение водорода из водных растворов органических соединений различной природы. Использование некоторых органических соединений в качестве доноров электронов вполне обоснованно с практической точки зрения, поскольку в большинстве случаев вода загрязняется именно органическими соединениями. Таким образом, появляется возможность обеспечить одновременно и очистку воды, и получение водорода [17]. Кроме того, данные процессы являются одним из возможных путей трансформации биомассы самой разной природы в водород. ФК получение водорода из водных растворов органических веществ можно рассматривать как комбинацию полуреакции (2) и реакции окисления органического вещества [40]. Как и в случае разложения воды на кислород и водород, в первичном акте ФК процесса обычно переносится один электрон, а дальнейшие химические превращения могут проходить и без освещения [17].

Существенно, что стандартное значение изменения функции Гиббса в процессе разложения воды согласно уравнению (1.1) при температуре 298 К равно  $\Delta_r G^0_{298} = +237.2$  кДж моль<sup>-1</sup>, в то время как стандартное значение изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G^0$  процесса окисления этанола кислородом согласно уравнению

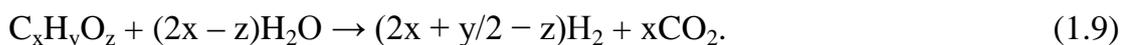


равно  $\Delta_r G^0_{298} = -1325.4$  кДж моль<sup>-1</sup>. Это означает, что стандартное значение изменения функции Гиббса анаэробного разложения этанола на водород и углекислый газ, которое можно рассматривать как 12-электронную окислительно-восстановительную реакцию



с  $\Delta_r G^0_{298} = +97.4$  кДж моль<sup>-1</sup>, что в пересчете на один электрон составляет всего +8.1 кДж моль<sup>-1</sup>. Это делает данный процесс, безусловно, гораздо менее затрудненным термодинамически, чем разложение воды на кислород и водород (1.1), и при осуществлении в ФК режиме процесса (8) позволяет, в принципе, использовать кванты света с намного меньшей энергией и/или в намного меньшем количестве [17, 40].

Общее выражение для полного анаэробного ФК разложения органических веществ на водород и углекислый газ выглядит следующим образом:



Например, стандартное значение изменения функции Гиббса анаэробного разложения глицерина, который является побочным продуктом производства биотоплив из растительных масел, по реакции



$$\Delta_r G^0_{298} = 3.7 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Для разложения глюкозы по реакции



$$\Delta_r G^0_{298} = -84.7 \text{ кДж моль}^{-1} [40],$$

метанола по реакции



$\Delta_r G^0_{298} = -9.3$  кДж моль<sup>-1</sup> [40]. Соответственно, согласно термодинамическим расчетам значения констант равновесия реакций (1.8)-(1.12) выше, чем для реакции (1.1). Существенно, что отрицательное значение изменения функции Гиббса в реакциях (1.11) и (1.12) означает возможность протекания этих процессов и в отсутствие света. Однако при комнатных температурах на обычных катализаторах этого не происходит. Поэтому роль ФК в данных превращениях заключается в стимуляции протекания термодинамически разрешенных превращений при низких температурах. Как это обычно бывает в химической кинетике и стандартном катализе, скорости и квантовые эффективности ФК образования водорода из водных растворов органических веществ нередко намного выше, чем соответствующие величины для термодинамически запрещенного процесса разложения воды [17].

#### **1.1.4. ФК образование водорода в водных растворах неорганических сульфидов**

Известно [17], что одним из наиболее часто используемых доноров электронов для ФК получения водорода является сероводород или водорастворимые сульфиды [44, 45]. Сероводород в природе встречается в составе попутных нефтяных газов, природного газа, в вулканических газах [46] и в растворённом виде в природных водах.  $\text{H}_2\text{S}$  является слабой двухосновной кислотой со значениями  $\text{pK}_a$  7.0 и 12.0 [44, 47]. В щелочных растворах при  $\text{pH} \geq 12$  сероводород существует в виде анионов  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{HS}^-$ , при  $\text{pH} = 7-12$  преобладает форма  $\text{HS}^-$ , а при  $\text{pH} \leq 7$   $\text{H}_2\text{S}$  практически не диссоциирует.

Стандартное значение изменения функции Гиббса  $\Delta_r G^0$  процесса анаэробного разложения сероводорода согласно уравнению



равно  $\Delta_r G^0_{298} = 33.44 \text{ кДж моль}^{-1}$ , что значительно меньше стандартного изменения значения функции Гиббса в процессе разложения воды на водород и кислород ( $\Delta_r G^0_{298} = +237.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) [45]. В случае проведения процесса в водной среде кроме элементной серы в качестве продукта окисления сульфид-аниона могут появляться и другие соединения типа водорастворимых полисульфидов, что делает получение водорода еще менее энергозатратным. Поэтому разложение сероводорода с образованием  $\text{H}_2$  в некоторых условиях может проходить даже без стимуляции светом. Тем не менее, скорость фотоиндуцируемого образования водорода из растворенного сероводорода всегда оказывается значительно более высокой [45].

Подтвержденным считается следующий механизм образования водорода в щелочных растворах сероводорода в присутствии полупроводниковых ФК. При облучении полупроводника на его поверхности появляются носители заряда – электрон  $e^-$  и дырка  $h^+$ . Фотогенерированные дырки окисляют ионы  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{HS}^-$  до водорастворимого дисульфид-иона  $\text{S}_2^{2-}$  по брутто-уравнениям [44]:



При этом фотогенерированные электроны из ЗП восстанавливают воду с образованием водорода:

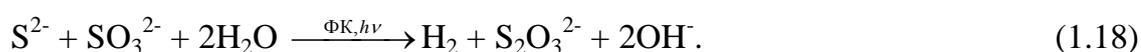


Образующиеся дисульфид-ионы  $S_2^{2-}$  сильно окрашены и поглощают свет в видимом диапазоне, что снижает квантовую эффективность ФК образования водорода. Для предотвращения нежелательного действия дисульфид-ионов в реакционную смесь добавляют водорастворимые соли серноватистой кислоты, например, сульфит натрия. При наличии в растворе сульфит-анионов в системе происходит реакция диспропорционирования:



с образованием водорастворимого и неокрашенного дисульфид-аниона.

Суммарную реакцию можно описать уравнением [48]:



Именно поэтому чаще всего для ФК получения водорода используют именно водорастворимую смесь ионов  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  [17, 47].

#### **1.1.5. Особенности оценки ФК активности различных материалов**

Известно [17], что в качестве основного параметра, по которому принято сравнивать ФК получения водорода, в литературе обычно принимают удельную активность, выраженную, в ммоль образовавшегося водорода в час на грамм ФК, или ммоль  $ч^{-1} г^{-1}$ . Однако, поскольку для фотохимических процессов скорость образования продукта очевидным образом связана с потоком падающего света и его спектральными характеристиками, использование упомянутого выше параметра удельной активности ФК является некорректным. Проблема корректного количественного описания действия ФК системы подробно рассмотрена в рекомендациях ИЮПАК [49].

К сожалению, наиболее важную для гетерогенных ФК процессов величину квантовой эффективности используют значительно реже из-за того, что при исследовании ФК в основном используют немонахроматические источники света [49]. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК [49] и материалами обзорной статьи Kudo и Miseki [50] для корректного описания ФК активности исследуемых материалов в получении водорода необходимо уделять особое внимание следующим параметрам.

**(1) Число оборотов катализатора – turnover number (TON).** В реальном каталитическом процессе количество молей образовавшегося водорода должно превышать количество молей вещества ФК. Если количество водорода меньше или

близко к количеству ФК, то процесс образования водорода может быть связан с необратимым изменением состояния ФК. Число оборотов ФК рассчитывают по формуле

$$\text{TON} = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число активных центров катализатора}} \quad (1.19).$$

При этом обычно остается неизвестным, что представляют собой активные центры ФК, поэтому в знаменателе выражения (1.19) вместо числа активных центров используют общее число атомов в ФК или число атомов на его поверхности. Расчет удельной активности в пересчете на массу ФК, например, в единицах ммоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>, не всегда корректен, поскольку скорость образования водорода не всегда пропорциональна массе ФК.

**(2) Квантовый выход процесса.** Скорость ФК образования водорода обычно измеряют в единицах [ммоль Н<sub>2</sub> ч<sup>-1</sup>], однако ФК активность зависит от экспериментальных условий, в том числе от мощности и спектрального диапазона излучения и геометрии реактора. Сравнение значений активности ФК, полученных при различных условиях, является некорректным. Для корректного сравнения активностей необходимо рассчитывать квантовые выходы реакции на число фотонов, поглощенных активными центрами ФК. Существует возможность измерить число фотонов, падающих на ФК, но при этом очень сложно определить количество фотонов, поглощенных ФК вследствие отражения и рассеяния света в сложной системе, поглощения света неактивными компонентами системы и т.п. Таким образом, полученное путем использования числа падающих фотонов значение квантового выхода является кажущимся квантовым выходом, который в соответствии с рекомендациями ИЮПАК принято называть **кажущейся квантовой эффективностью, Φ** [49]. Величину Φ рассчитывают по формуле

$$\Phi = 100\% \times \frac{\text{число прореагировавших или выделившихся молекул}}{\text{число упавших на систему фотонов}} \quad (1.20).$$

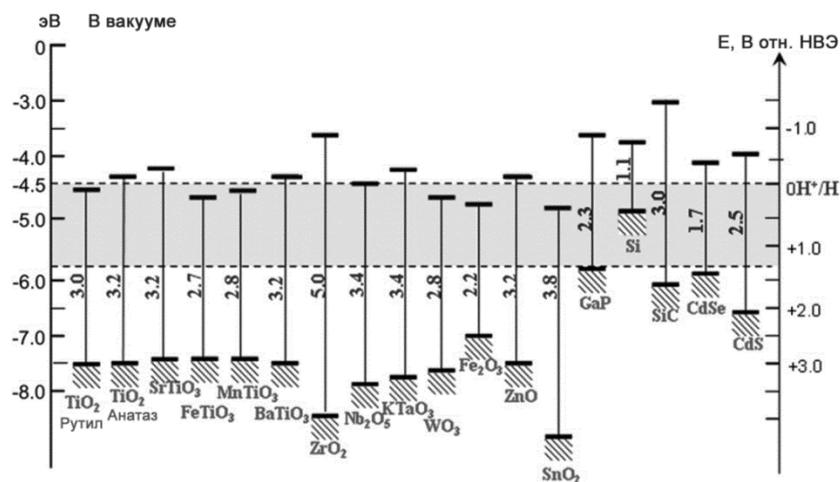
Очевидно, что кажущаяся квантовая эффективность всегда ниже реального квантового выхода элементарных ФК превращений. Если свет монохроматический, то величина Φ соответствует кажущемуся квантовому выходу, если немонахроматический – кажущейся квантовой эффективности [49].

**(3) Спектр действия ФК.** Спектром действия ФК называют «зависимость биологического или химического фотоотклика (квантового выхода) от длины волны или энергии излучения, или частоты излучения, или волнового числа» [49]. Анализ спектра

действия необходим для оценки чувствительности образцов к излучению разных диапазонов длин волн, особенно к видимому свету. Для измерения спектра действия используют монохроматоры или наборы светофильтров. В присутствии некоторых оксидных материалах образование водорода может происходить и в темноте при интенсивном перемешивании суспензии [50-52], поэтому в целях разграничения темновой и световой стадии при исследовании процессов необходимо проводить «холостые» эксперименты без освещения [17].

## 1.2. Основные типы гетерогенных полупроводниковых ФК получения водорода

Как указано в [17], к настоящему времени для ФК получения водорода под УФ- и видимого света испытано более чем 130 материалов полупроводниковой природы, например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{GaN}$ . Среди фотокаталитически активных материалов можно выделить оксиды, сульфиды, оксисульфиды и оксинитриды металлов. В большинстве случаев в таких материалах катионы металлов находятся в высшей степени окисления и имеют электронную конфигурацию  $d^0$  или  $d^{10}$ , тогда как атомы неметаллов O, S и N находятся в низших степенях окисления. Зона проводимости полупроводника обычно состоит из d- и sp-орбиталей катионов металлов. В случае оксидов валентная зона образована 2p-орбиталями кислорода, а в случае сульфидов и нитридов валентная зона образована 3p-орбиталями серы и 2p-орбиталями азота. Типичное расположение энергетических уровней наиболее изученных полупроводниковых ФК представлено на рисунке 1.4 [17].



**Рисунок 1.4 – Положение запрещенных зон типичных полупроводниковых катализаторов в вакууме в абсолютной шкале (слева) и отн. НВЭ при pH = 0 (справа) [17, 88].**

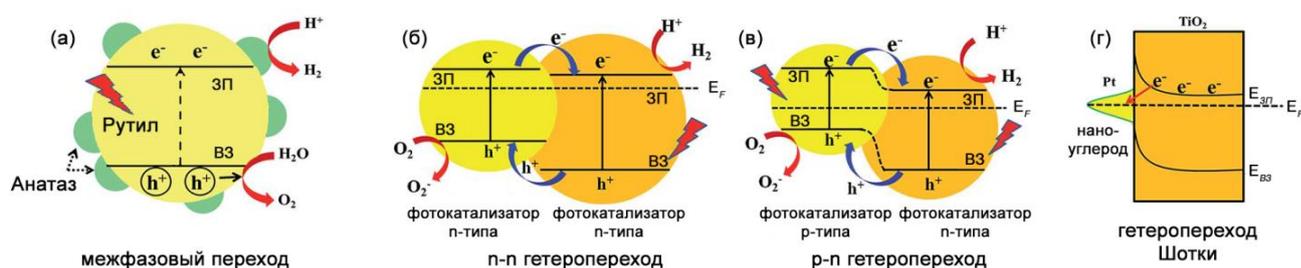
Анализ литературы показал, что запатентованы методы ФК получения водорода в основном из серосодержащих систем – доноров электронов [53-58] или из этанола [59]. В качестве ФК в патентной литературе предлагаются:

- CdS, легированный Pt, Ir, Ni, Pd, Fe, Ru, Co и промотированный B, P, V, Cr, Al, P, As, Sb и Pb [60, 61];
- CdZnMS, где M обозначает Mo, V, Al, Cs, Ti, Mn, Fe, Pd, Pt, P, Cu, Ag, Ir, Sb, Pb, Ga и Re [62, 56, 57];
- иммобилизованный фермент на диоксиде титана (работает только под действием УФ-излучения) [63];
- диоксид титана, допированный никелем (работает только под действием УФ-излучения) [64];
- мезопористый диоксид титана [65];
- диоксид титана, нанесенный на цеолит (работает только под действием УФ-излучения) [66, 67];
- палладированный сульфид кадмия [68];
- сульфид кадмия, нанесенный на диоксид титана [53, 54];
- многокомпонентные системы  $\text{CdBiLaO}_4$ ,  $\text{SrV}_2\text{MoO}_7$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{CdBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CdAlBiO}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrTiBi}_4\text{O}_9$ , или  $\text{Ca}_2\text{FeMo}_6$  [55];
- платинированный сульфид кадмия [69, 70];
- многокомпонентная система  $\text{AxByCz}$ , где A = Bi, Sn, Pt, Pd, Cu, Fe, W, V, Sb, Mo, Ru или Ag; B = Te, Sb, Ti, Cd, Mo, W или V; C = O или S [59];
- сульфид кадмия и диоксид титана, допированный Cu, Cr, Ni, Co [71];
- ZnS/CdS, допированный никелем [58];
- комплексы рутения и этилендиаминтетрауксусной кислоты применялись для фотокаталитического разложения воды под видимым светом на кислород и водород [72].

Кроме упомянутых выше материалов в последнее время в качестве ФК получения водорода большой интерес привлекает использование материалов на основе полимерного графолитического нитрида углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [24, 73]. Ширина запрещенной зоны этого материала составляет 2.7 эВ, а положения уровней потолка валентной зоны и

дна зоны проводимости соответствуют электродным потенциалам 1.6 и -1.1 В отн. НВЭ при рН = 0 [17].

Основной проблемой в ФК разложения воды в присутствии полупроводниковых ФК является рекомбинация электрон-дырочных пар. При обеспечении пространственного разобщения фотогенерированных зарядов квантовая эффективность в получении водорода может быть значительно повышена. Для этого создают композитные полупроводниковые ФК, в которых реализуется стимулированное пространственное разобщение фотогенерированных зарядов [41, 74].



**Рисунок 1.5 – Принятые схемы для отображения переноса фотогенерированных зарядов в композитных полупроводниковых материалах с различными типами гетеропереходов [17, 41].**

Добиться пространственного разобщения зарядов можно сделать путем создания материалов с гетеропереходами, обеспечивающими перенос носителей зарядов через межфазную границу «полупроводник 1»/«полупроводник 2» или «полупроводник»/«со-катализатор». Гетеропереходы обеспечивают изгиб энергетических зон в системе, что обычно ведет к существенному повышению активности ФК [75]. Различают межфазные переходы между разными модификациями одного полупроводника (рисунок 1.5а), гетеропереходы «полупроводник одного типа»/«полупроводник другого типа» (рисунки 1.5б и 1.5в), а также гетеропереходы Шоттки, возникающие между полупроводником и металлом (рисунок 1.5г) [17].

*Межфазные переходы.* Под межфазными переходами подразумевают разделение электрон-дырочных пар между двумя различными модификациями одного и того же полупроводника. Типичным примером является коммерческий диоксид титана Degussa P25, состоящий из фаз анатаза и рутила, вследствие чего ФК на основе этого материала в получении водорода показывают более высокую активность по сравнению с чистым

анатазом [35]. Механизм увеличения активности представлен на рисунке 1.5а: фотогенерированные электроны, находящиеся в зоне проводимости рутила, переходят на частицы анатаза, что приводит к пространственному разделению зарядов и, соответственно, увеличению квантовой эффективности целевого процесса [76]. Доказано наличие гетеропереходов между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами оксида галлия. При этом двухфазные образцы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  имеют более высокую активность в получении водорода, чем однофазные образцы оксида галлия [77].

*Гетеропереходы полупроводник-полупроводник.* Основной стратегией формирования активных полупроводниковых ФК получения водорода является создание материалов с гетеропереходами типа p-n или n-n в местах контакта двух полупроводников (рисунки 1.5б, в). При этом формируются локальные электрические поля, приводящие к изгибу уровня Ферми обоих полупроводников, что способствует пространственному разобщению фотогенерированных зарядов и повышению квантовой эффективности последующих химических процессов. Одной из наиболее изученных систем с гетеропереходами n-n типа является система  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  [41]. Для ФК разложения воды под действием видимого света использовались и другие системы с гетеропереходами n-n типа:  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4/\text{SrTiO}_3(\text{La},\text{Cr})$  [78],  $\text{CdS}/\text{C}_3\text{N}_4$  [79] и  $\text{CdS}/\text{CeO}_x$  [80]. Также, эффективное ФК разложение воды было достигнуто с использованием систем с p-n гетеропереходами  $\text{CaFe}_2\text{O}/\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_9$  [81] и  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TaON}$  [17, 82].

В следующих разделах будут рассмотрены основные типы полупроводниковых ФК, применяемых для получения водорода.

### **1.2.1. Сульфид кадмия и твердые растворы сульфидов переходных металлов**

Первым полупроводниковым ФК, который был использован для получения водорода под видимым светом в водных растворах системы  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  в качестве донора электронов, является  $\text{CdS}$  [9-11]. Как указано в [17], сульфид кадмия является плохо растворимым соединением с  $\text{PP} > 1.6 \times 10^{-28}$  при  $25^\circ\text{C}$  [83] и имеет запрещенную зону шириной 2.4 эВ, что соответствует энергии кванта видимого света с  $\lambda \approx 520$  нм. Положение валентных зон и зон проводимости  $\text{CdS}$  пригодны для ФК образования водорода под видимым светом даже при разложении воды [13], однако сульфид-ион в твердом сульфиде  $\text{CdS}$  легко окисляется фотогенерированными дырками, что вызывает фотокоррозию твердого сульфида из-за выхода в раствор ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Поэтому сульфид

кадмия проявляет высокую активность в ФК получении водорода под действием видимого светом лишь в водных растворах системы  $S^{2-}/SO_3^{2-}$ , поскольку данная система является не только донором электронов, но и предохраняет катализатор от фотокоррозии.

Сульфид цинка также является ФК получения водорода, но поскольку ширина его запрещенной зоны равна 3.6 эВ, что соответствует энергии кванта света с  $\lambda \approx 340$  нм, сульфид цинка сам по себе является активным только под действием ультрафиолетового света [13]. В исследованиях, ведущихся в настоящее время в направлении улучшения каталитических свойств сульфидов кадмия и цинка в получении водорода, можно выделить четыре основных направления:

- (1) синтез пористого сульфида кадмия, обладающего 2D/3D-структурой;
- (2) получение смешанных твердых растворов сульфидов кадмия, цинка и других переходных металлов;
- (3) нанесение со-катализаторов на поверхность сульфида кадмия;
- (4) синтез катализаторов с сульфидом кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой [17].

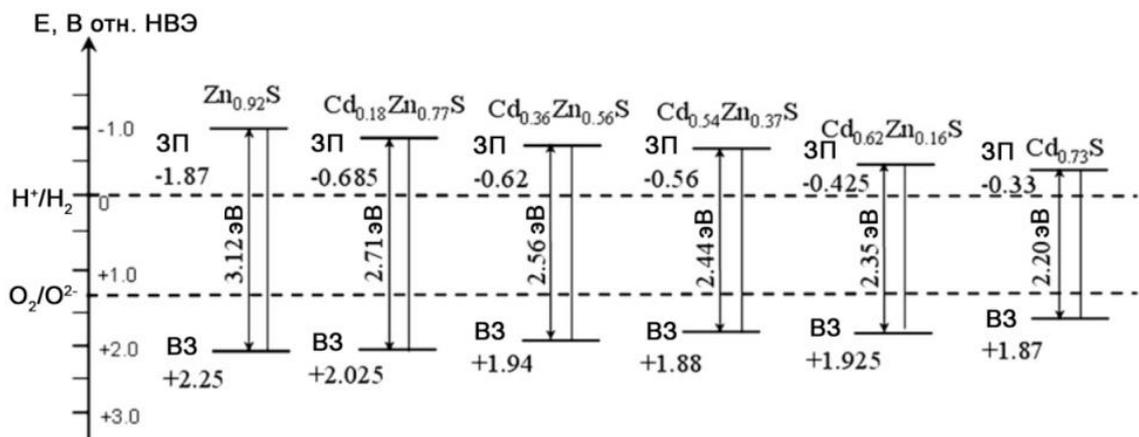
*Синтез пористого сульфида кадмия, обладающего 2D/3D-структурой.* В настоящее время активно развивается синтез трехмерных наноструктурированных иерархических на основе сульфида кадмия [41]. Иерархические структуры на основе CdS проявляют высокую активность в образовании водорода благодаря большому размеру пор, что улучшает транспорт реагентов в суспензии. Кроме того, в 3D-структурах со средним линейным размером пор порядка длины волны видимого света происходит многократное отражение света внутри пор ФК, что способствует лучшему поглощению света и увеличивает квантовую эффективность целевого процесса [17, 84].

Например, в работе [84] было показано, что 3D-структурированный иерархический CdS, состоящий из макросфер диаметром порядка 5 мкм, оказался в 3 раза активнее не структурированных наночастиц сульфида кадмия в реакции ФК получения водорода из водных растворов молочной кислоты под действием видимого света. В работе [85] бестемплатным методом осаждения нитрата кадмия сульфидом натрия под воздействием ультразвука были синтезированы мезопористые частицы CdS с узким распределением пор с максимумом около 5 нм. Полученные образцы сульфида

кадмия показали активность в 5 раз большую, чем образец сульфида кадмия, не обладающий мезопористой структурой, в ФК получении водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

В последнее время активно изучают и 2D-структуры – нанотрубки сульфида кадмия. Обнаружено, что синтез в гидротермальных условиях позволяет получать нанотрубки  $\text{CdS}$  с высокой ФК активностью в получении водорода под видимым светом [17, 86, 87].

*Получение смешанных твердых растворов сульфидов кадмия, цинка и других переходных металлов.* Известно, что сульфиды кадмия и цинка имеют схожую кристаллическую структуру, поэтому образование твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  происходит довольно легко. Использование твердых растворов сульфидов кадмия и цинка интересно с практической точки зрения, поскольку предшественники материала ФК не являются дорогостоящими, а варьирование мольных долей компонентов позволяет осуществлять изменение ширины запрещенной зоны и положения валентной зоны и зоны проводимости [88]. Так, в работе [88] со-осаждением солей цинка и кадмия с дальнейшим прокаливанием в атмосфере азота были синтезированы серии образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  с широкой вариацией параметра  $x$  ( $x = 0-0.92$ ). Авторы получили зависимость положения потолка валентных зон и дна зон проводимости смешанных твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . Данная зависимость приведена на рисунке 1.6 [88].



**Рисунок 1.6 – Положение потолка валентных зон и дна зон проводимости смешанных твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  отн. НВЭ в зависимости от значения  $x$  [17, 88].**

Как отмечено ранее, сульфид цинка имеет широкую запрещенную зону, исключая возможность получения водорода под действием видимого света.

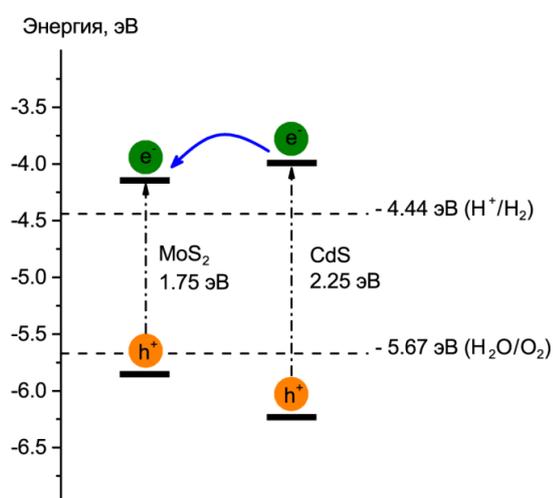
Допирование и комбинирование ZnS с более узкозонными полупроводниками позволяет получить материалы, чувствительные и к видимому свету. Так, твердые растворы  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ , обладающие узкой запрещенной зоной, обнаруживают высокую ФК активность в получении водорода под действием видимого света в водных растворах сульфид- и сульфит-анионов [89]. Показано, что с возрастанием мольного отношения  $\text{Ag}^+$  и  $\text{In}^{3+}$  к  $\text{Zn}^{2+}$  край поглощения твердого раствора монотонно смещается в видимую область. Зависимость ФК свойств от состава полупроводника связана с изменением позиций потолка валентной зоны и дна зоны проводимости тройного твердого раствора: 4-d орбитали серебра и 3p-орбитали серы влияют на положение потолка валентной зоны, а 4s- и 4p-орбитали цинка и 5s- и 5p-орбитали индия – на положение дна зоны проводимости [17].

Перспективными сульфидными ФК являются твердые растворы сульфидов цинка и индия  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , которые принадлежат к семейству полупроводниковых материалов типа  $\text{AB}_2\text{X}_4$  со слоистой структурой [17]. Структуру и морфологию твердых растворов данного состава может варьировать с помощью варьирования параметров их синтеза с использованием различных растворителей и поверхностно-активных веществ, ПАВ [90]. Были проведены исследования влияния природы растворителя, ПАВ и времени гидротермальной обработки [91-93] на ФК активность катализаторов  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  в получении водорода под действием видимого света. Оказалось, что использование цетилтриметиламмонийбромида в качестве ПАВ не только повышает ФК активность полупроводника, но и улучшает кристалличность смешанного сульфида по сравнению с образцами, полученными с использованием других поверхностно-активных веществ. Дальнейшего увеличения активности удалось достичь путем допирования  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  медью [94].

*Нанесение со-катализаторов на поверхность сульфида кадмия.* Еще в самом начале исследований CdS было обнаружено, что нанесение на поверхность сульфида кадмия со-катализатора платины значительно увеличивает скорость образования водорода [95]. Считается, что осажденные на поверхность полупроводника частицы благородного металла способствуют пространственному разделению зарядов за счет создания барьеров Шоттки и тем самым препятствуют рекомбинации фотогенерированных пар электрон-дырка [96]. Кроме того, благородные металлы

известны как хорошие катализаторы многих электродных процессов, что вызывает увеличение квантовой эффективности различных ФК процессов.

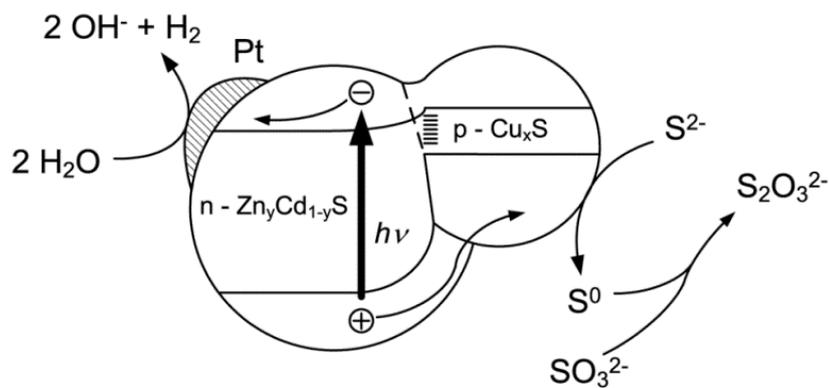
Нанесение металла на полупроводник сильно влияет на его электрохимические свойства [17]. Известно, что если работа выхода электрона в металле превышает работу его выхода из зоны проводимости полупроводника, электрон переходит на частицу металла, в результате чего образуется барьер Шоттки (наивысший барьер Шоттки образует платина из-за самой высокой работы выхода) [97] в областях контакта металла и полупроводника. Образование барьера Шоттки приводит к уменьшению рекомбинации пары электрон-дырка и повышению эффективности пространственного разобращения фотогенерированных зарядов [98]. В последнее время ведется активный поиск со-катализатора получения водорода на основе неблагородных переходных металлов типа меди [99, 100], молибдена [101] и никеля [102]. Работа выхода электрона у данных металлов меньше, чем у благородных металлов, однако было показано, что в некоторых случаях нанесение никеля на поверхность сульфида кадмия оказывается более эффективным, чем нанесение платины или рутения [102].



**Рисунок 1.7 – Схема образования гетеропереходов в системе MoS<sub>2</sub>/CdS. Энергия показана в вакууме в абсолютной шкале [17, 107].**

Одним из самых активных со-катализаторов процессов ФК получения H<sub>2</sub> на сульфиде кадмия является сульфид молибдена(IV) [17, 40, 103-106]. Так, было показано, что при облучении видимым светом скорость ФК образования водорода на сульфиде кадмия возрастает в 36 раз при нанесении 0.2 % по массе MoS<sub>2</sub>. При этом, активность ФК MoS<sub>2</sub>/CdS оказалась выше, чем у сульфида кадмия с нанесенными благородными

металлами, такими как платина, рутений, родий, палладий и золото [105]. При нанесении сульфида молибдена на поверхность сульфида кадмия возникают гетеропереходы между  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CdS}$ . Под действием света электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости  $\text{CdS}$  и, поскольку дно зоны проводимости сульфида молибдена расположено ниже дна зоны проводимости сульфида кадмия, электрон в  $\text{CdS}$  может мигрировать на  $\text{MoS}_2$  (рисунок 1.6), где и происходит образование водорода [107]. Возникновение гетеропереходов способствует пространственному разобщению фотогенерированных зарядов пар и увеличению квантовой эффективности ФК получения водорода. Процесс образования водорода с участием сульфида молибдена за счет восстановления протонов описывают следующими уравнениями [17, 107]:



**Рисунок 1.8 – Схема ФК образования водорода в системе  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  [17, 108].**

Кроме сульфида молибдена(IV), активным со-катализатором получения водорода является сульфид меди. Впервые многократное увеличение ФК активности при нанесении на поверхность твердого раствора  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  частиц сульфида меди  $\text{Cu}_x\text{S}$  было обнаружено Савиновым с соавт. [108, 109]. Было показано, что высокая активность таких композитных ФК на основе  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  и  $\text{Cu}_x\text{S}$  обусловлена образованием р-п гетеропереходов [108, 109] (рисунок 1.8). При этом обнаружено, что благодаря возникновению гетеропереходов в некоторых случаях нанесение  $\text{Cu}_x\text{S}$  на поверхность сульфида кадмия повышает ФК активность в образовании водорода больше, чем

нанесение платины [110, 111]. Высокие квантовые эффективности ФК получения водорода были обнаружены и для систем PbS/CdS [112, 113]. Увеличение активности при нанесении сульфида свинца на поверхность сульфида кадмия также объясняется возникновением гетеропереходов [17].

В последнее время стали появляться работы по исследованию связи активности сульфидных ФК с состоянием нанесенного со-катализатора [17, 104, 114]. Ran с соавт. [95] изучали влияние природы никелевого со-катализатора в различных формах (Ni, NiO, NiS, Ni(OH)<sub>2</sub>) на ФК активность Cd<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>S в реакции образования водорода из водных растворов триэаноламина под действием видимого света. Самая высокая активность в образовании водорода была достигнута при использовании в качестве со-катализатора гидроксида никеля. Авторы полагают, что высокая активность ФК Ni(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>S обусловлена образованием наночастиц металлического никеля в ходе образования водорода [95]. Образующийся *in situ* композитный со-катализатор Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> выполняет две функции – нанесенный металл способствует пространственному разобщению фотогенерированных зарядов, а гидроксид никеля является катализатором диссоциации воды с образованием протонов [95].

J. Zhang с соавт. [110] нанесение на поверхность твердого раствора Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S медного со-катализатора в форме сульфида и внедрением ионов меди Cu<sup>2+</sup> в кристаллическую решетку Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S. Было показано, что скорость образования водорода под действием видимого света в присутствии композитного ФК 2 атомн. % CuS/Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S в два раза выше, чем в присутствии ФК Cu<sub>0,02</sub>Cd<sub>0,49</sub>Zn<sub>0,49</sub>S. При этом скорость получения водорода в присутствии ФК с нанесенной медью была выше, чем у образца сравнения – 1 масс. %Pt/Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S [110].

Самые высокие значения квантовых эффективностей и скоростей получения водорода в водных растворах S<sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> с использованием сульфидных ФК были достигнуты под руководством Can Li [112, 113]. Было показано, что использование ФК Pt/PdS/CdS позволяет достичь квантовой эффективности образования водорода 47% (в пересчете на один перенесенный электрон) при облучении светом с  $\lambda = 450$  нм [112, 113]. Однако следует отметить, что впервые сходные системы Pt/Cu<sub>x</sub>S/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S были синтезированы и описаны в Институте катализа СО РАН и тоже проявили рекордную

квантовую эффективность (в пересчете на один перенесенный электрон), равную 50% при облучении светом с  $\lambda = 450$  нм [17, 108, 115].

*Синтез катализаторов с сульфидом кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой.* Ранее было показано [17], что квантовая эффективность ФК получения водорода на наночастицах сульфида кадмия может быть увеличена за счет иммобилизации частиц CdS на различных носителях, в том числе на молекулярных ситах Al-HMS [116], микропористых и мезопористых силикагелях [117] и цеолите ETS-4 [118]. Наноразмерные частицы сульфида кадмия внедряли в мезопористый диоксид титана Ti-MCM-41 путем двухстадийного метода синтеза, включающего пропитку Ti-MCM-41 раствором ацетата кадмия с последующим сульфидированием сероводородом при температуре 70 °С. Активность синтезированного ФК CdS/Ti-MCM-41 значительно возрастала за счет образования n-n гетеропереходов между сульфидом кадмия и диоксидом титана [119]. Кроме того, показано, что упорядоченная пористая структура диоксида титана Ti-MCM-41 способствует лучшей диффузии реагирующих субстратов к активным центрам – наноразмерным частицам сульфида кадмия.

Сводные данные по активности ФК на основе сульфида кадмия показаны в таблицах 1.1 и 1.2 [17]. Видно, что наибольшую активность и квантовую эффективность в ФК получении водорода под видимым светом проявляют системы на основе смешанных сульфидов переходных металлов, таких как  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Были достигнуты квантовые эффективности  $\sim 50\%$  (в пересчете на один перенесенный электрон) и активности порядка десятков миллимоль водорода на грамм катализатора в час. Хотя большинство опубликованных работ посвящено изучению активности сульфидных ФК в реакции образования водорода в водных растворах  $S^{2-}/SO_3^{2-}$ , в последнее время в качестве доноров электронов все чаще используют органические вещества, такие как этанол [103], глицерин [103, 120] и глюкоза [121, 122]. В последнее время заметны тенденции к отходу от использования благородных металлов в качестве со-катализаторов. Если в 80-е и 90-е годы для получения водорода под действием видимого света в основном использовали ФК Pt/CdS с высокой массовой долей платины [123-125], то в последнее время чаще всего используют твердые растворы  $Cd_{1-x}Zn_xS$  и CdS с нанесенными сульфидами меди, молибдена или никеля [95, 103, 104, 114]. Следует отметить, что в таблицах 1-2 приводится сопоставление ФК по скорости образования

водорода,  $W$ , тем не менее, все же наиболее правильный параметр – это квантовая эффективность системы, поскольку обычно скорость процесса пропорциональна интенсивности света. К сожалению, расчет квантовой эффективности получения водорода для многих описанных в литературе систем затруднен, так как авторы не приводят данные об интенсивности света, падающего на изучаемую систему [50].

**Таблица 1.1 – Сводные данные по получению водорода из водных растворов смеси  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  в присутствии сульфидных ФК по данным [17]**

№	ФК	$S^{2-}/SO_3^{2-}$ , М/М	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль $H_2$ $ч^{-1}г^{-1}$	$\Phi^*$ , %	Ссылка
1	$Cu_{1.94}S/Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$	0.1/0.1	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	7740	2.6	126
2	5% ***Pt/ $Cu_{1.94}S/Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$				13500	3.2	
3	0.2% Pt/0.2% $RuS_2/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	0.3/0.4	36 Вт лампа дневного света (доля УФ-света < 3% по энергии)		724	~ 2	127
4	1% $RuS_2/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$				616	~ 1.5	
5	$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$	0.4/0.4	300 Вт ксеноновая лампа	420 - 780 нм	3430	8.1	128
6	0.15% $Bi_2S_3/CdS$	0.7/1.2	300 Вт ксеноновая лампа	> 400 нм	5500	-	129
7	2% $CuS/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	0.35/0.25	350 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	4640	10.5	110
8	$Cu_{0.02}Cd_{0.49}Zn_{0.49}S$				2500	5.9	
9	1% Pt/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$				2380	5.6	
10	0.1% NiS/ $CdS$	0.1/0.1	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	1200	-	114
11	0.2% $CoS/CdS$				1100	-	
12	0.1% $CuS/CdS$				1000	-	
13	1% Pt/ $CdS$				760	-	
14	0.1% NiS/ $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$				600	-	
15	0.1% $CoS/Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$				500	-	

16	0.1% CuS/Cd <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> S				750	-	
17	1% Pt/Cd <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> S				1210	-	
18	Cd <sub>0.44</sub> Zn <sub>0.56</sub> S	0.35/0.25	500 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	2640	-	130
19	1.5% Ru/(CuIn) <sub>0.2</sub> Zn <sub>1.6</sub> S <sub>2</sub>	0.35/0.25	300 Вт ксеноновая лампа	> 430 нм	1000	7.7	131
20	2% Pt/(CuIn) <sub>0.05</sub> Cd <sub>1.9</sub> S <sub>2</sub>	0.35/0.25	300 Вт вольфрамовая лампа	> 420 нм	2460	13.1	132
21	3% Pt/AgInZn <sub>10</sub> S <sub>18</sub>	0.35/0.25	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	680	-	13313 3
22	Pt/PdS/CdS	0.5/0.5	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	29200	47	112,
23	PdS/CdS				20000	32	113
24	Pt/CdS				16500	27	
25	Zn <sub>0.65</sub> Cd <sub>0.35</sub> S	0.1/0.1	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	97	0.2	111
26	1% Pt/Zn <sub>0.7</sub> Cd <sub>0.3</sub> S				387	0.9	
27	5.9% CuS/Zn <sub>0.65</sub> Cd <sub>0.35</sub> S				1830	4.0	
28	1% Pt/5.9% CuS/Zn <sub>0.65</sub> Cd <sub>0.35</sub> S				2460	5.5	
29	Zn <sub>0.3</sub> Cd <sub>0.7</sub> S	0.05/0.02	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	3300	-	134
30	2% Pt/CdS	0.35/0.25	300 Вт ксеноновая лампа	> 430 нм	1020	12.0	135
31	1% Pt/(CuIn) <sub>0.09</sub> Zn <sub>1.82</sub> S <sub>2</sub>	0.35/0.25	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	2280	6.3	136

\* в пересчете на получение одной молекулы H<sub>2</sub>

\*\* оценка авторов обзора [17]

\*\*\* здесь и далее указаны весовые проценты

**Таблица 1.2. Сводные данные по получению водорода в водных растворах органических веществ в присутствии сульфидных ФК по данным [17].**

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль H <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	Ф*, %	Ссылка			
1	0.5% Pt/CdS	50 об. % метанола	750 Вт ксеноновая лампа	> 450 нм	170	-	123			
2	0.5% Pt/CdS	1 М метанол	750 Вт ксеноновая лампа	> 450 нм	38	-	124			
3	3.8% Pt/CdS	12 М метанол	500 Вт ртутная лампа	> 400 нм	152	-	125			
4	0.2% MoS <sub>2</sub> /CdS	10 об. % метанола	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	60	0.04**	103			
5	0.2% Pt/CdS				25	0.02**				
6	0.2% MoS <sub>2</sub> /CdS	10 об. % этанола			230	0.2**				
7	0.2% Pt/CdS				150	0.1**				
8	0.2% MoS <sub>2</sub> /CdS	10 об. % глицерина			370	0.3**				
9	0.2% Pt/CdS				170	0.1**				
10	0.2% MoS <sub>2</sub> /CdS	10 об. % молочной			5300	3.7				
11	0.2% Pt/CdS	кислоты			4200	2.9**				
12	CdS	10 об. % молочной			300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм		150	-	104
13	0.2% MoS <sub>2</sub> /CdS	кислоты						5440	-	
14	0.2% Pt/CdS		4400	-						
15	0.2% Ru/CdS		3650	-						

16	0.2%Rh/CdS				2500	-	
17	0.2%Pd/CdS				1800	-	
18	0.2%Au/CdS				400	-	
19	1%Pt/CdS	10 об. % молочной	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	8170	-	40, 105
20	1%Pt <sub>3</sub> Co/CdS	кислоты			15900	-	
21	1%Co/CdS				1070	-	
22	1%Pt <sub>3</sub> Au/CdS				14900	-	
23	1%Pt <sub>3</sub> Ni/CdS				12800	-	
24	1%Pt <sub>3</sub> Cu/CdS				3890	-	
25	CdS	10 об. % молочной	300 Вт ксеноновая лампа	> 400 нм	239	-	107
26	0.2%MoS <sub>2</sub> /CdS	кислоты			4060	-	
27	0.5%Pt/Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S	0.05 М глюкозы	150 Вт ртутная лампа	> 420 нм	301	-	40, 122
28	0.6%Ni/Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S	25 об. %	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	3240	7.2	95
29	0.6%NiO/Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S	триэтанолamina			117	0.3	
30	0.6%NiS/Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S				2510	5.1	
31	0.6%Ni(OH) <sub>2</sub> /Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S				7160	14.8	
32	1%Pt/Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S				6080	12.6	

\* в пересчете на получение одной молекулы H<sub>2</sub>

\*\* оценка авторов обзора [17]

### 1.2.2. ФК на основе наноструктурированного диоксида титана

Среди различных материалов, используемых в качестве основы ФК для получения водорода, особое интерес вызывает диоксид титана благодаря устойчивости под действием света, относительных дешевизне и легкодоступности, а также отсутствию токсичности [13, 137, 138]. В настоящее время широкое применение  $\text{TiO}_2$  для ФК получения водорода ограничивается в основном отсутствием у чистого диоксида титана чувствительности к видимому свету из-за ширины запрещенной зоны, равной 3.2 эВ, что соответствует энергии кванта ультрафиолетового света с  $\lambda \approx 390$  нм (рисунок 1.4) и делает  $\text{TiO}_2$  недостаточно эффективным для использования солнечной энергии.

Известно [17], что в настоящее время предпринимаются большие усилия для сенсбилизации диоксида титана к видимому свету. Основными подходами являются:

- (1) допирование  $\text{TiO}_2$  атомами и ионами металлов [139],
- (2) допирование  $\text{TiO}_2$  атомами неметаллов [40],
- (3) частичное восстановление  $\text{TiO}_2$  [40].

Считается, что наиболее эффективными являются процедуры, обеспечивающие однородную модификацию частиц диоксида титана и приводящие к появлению новых энергетических электронных уровней, равномерно распределенных по объему материала. Допирование диоксида титана обычно приводит к получению ярко окрашенных материалов, поглощающих свет видимый свет, однако, приобретение окраски не гарантирует эффективной работы ФК, потому что во многих случаях дополнительная абсорбция света может быть обусловлена наличием изолированных центров [40, 140].

Рассмотрим основные стратегии сенсбилизации диоксида титана к видимому свету.

*Допирование атомами и ионами металлов.* Введение катионов металлов в объемную структуру  $\text{TiO}_2$  в основном производят во время получения первичных частиц диоксида титана путем добавления соединений допирующего металла в реакционную массу-предшественник, хотя в ряде случаев применяют и допирование катионами металлов уже сформированных частиц  $\text{TiO}_2$  [40, 141].

Известно, что катионы металлов со степенью окисления 4+ способны замещать атомы Ti(IV) без изменения общей электронейтральности системы, тогда как введение катионов металлов в более низких степенях окисления приводит к образованию кислородных вакансий, а допирование катионами металлов со степенью окисления больше 5+ сопровождается встраиванием в решетку дополнительных анионов кислорода [40]. Обнаружено, что одновременно со сдвигом края поглощения TiO<sub>2</sub> при допировании катионами металлов образование точечных дефектов типа кислородных вакансий может многократно ускорять рекомбинацию фотогенерированных зарядов, что приводит к снижению квантовой эффективности ФК процессов [17].

ФК получение водорода на допированном металлами диоксиде титана исследуется довольно редко [17]. Так, Sunet с соавт. [142] описали гидротермальный синтез диоксида титана с внедрением атомов железа и/или никеля в металлической форме, Fe-Ni@TiO<sub>2</sub>. Было обнаружено, что наиболее эффективным является допирование одновременно атомами железа и никеля, вызывающее образование примесных энергетических уровней, что способствует пространственному разделению фотогенерированных зарядов и увеличению квантовой эффективности реакции образования водорода из водных растворов этанола под действием видимого света [142]. Эти же авторы проводили нанесение серебра на диоксид титана, допированный атомами железа и никеля [143]. Синтез ФК Ag/Fe-Ni@TiO<sub>2</sub> осуществлялся путем добавления водных растворов солей серебра, железа и никеля на стадии гидролиза тетрабутилата титана [143]. Было показано, что атомы железа и никеля внедряются в объемную структуру диоксида титана, в то время как атомы серебра находятся на поверхности ФК и выступают в качестве аккумуляторов электронов, требуемых для образования молекулярного водорода. Нанесение серебра способно вдвое увеличить активность в получении водорода по сравнению с ФК Fe-Ni@TiO<sub>2</sub> [142, 143].

Самохвалов с соавт. [144] изучали совместное допирование диоксида титана атомами азота и катионами металлов – хрома(V), кобальта(II), никеля(II) или меди(II). Было показано, что в ряду ФК M-N@TiO<sub>2</sub> активность в получении водорода из водных растворов глицерина растет от хрома к меди: Cr < Co < Ni < Cu [144], при этом введение в кристаллическую решетку диоксида титана атомов азота и катионов металлов смещает край поглощения синтезированных материалов в видимую область [144].

*Допирование атомами неметаллов.* Широко распространенным методом сенсбилизации диоксида титана к видимому свету является допирование атомами неметаллов различной природы, такими как азот, сера и фтор [17, 145-150]. Наиболее эффективным считается замещение кислорода азотом, потому что 2p-орбитали атомов азота при взаимодействии с 2p-орбиталями атомов кислорода повышают уровень потолка валентной зоны диоксида титана и, соответственно, сужают запрещенную зону катализатора. Синтез допированных азотом ФК проводят обычно путем спекания диоксида титана и соединений азота, например мочевины [145, 150]. При этом обычно удается внедрить в кристаллическую структуру  $\text{TiO}_2$  лишь малое количество азота [145, 151]. Для увеличения количества азота в структуре  $\text{TiO}_2$  применяют золь-гель метод синтеза с использованием поверхностно-активных веществ в качестве структурообразующих агентов [152]. ФК, полученные с помощью данного метода, показали значительно большую, чем коммерческий катализатор Degussa P25 активность в ФК получении  $\text{H}_2$  из водных растворов метанола под действием видимого света [17].

Показано, что допирование  $\text{TiO}_2$  серой также приводит к увеличению активности ФК в образовании водорода под видимым светом [149], при этом край поглощения  $\text{TiO}_2$  смещается от 290 к 540-570 нм, т.е. в видимую область [150]. В работе [150] описали синтез серосодержащего диоксида титана двумя методами: золь-гель синтезом и механическим смешиванием диоксида титана с тиомочевинной с последующим прокаливанием. Было показано, что в случае синтеза ФК золь-гель методом край поглощения смещается до 570 нм, а в случае физического смешения – до 540 нм, при этом ФК, приготовленные физическим смешиванием, оказались более активными в реакции окисления трихлорэтилена и диметилсульфида в газовой фазе. К сожалению, упомянутые ФК не исследовали в реакции получения водорода [150].

Распространенным способом смещения края поглощения диоксида титана является сенсбилизация системы путем нанесения на поверхность  $\text{TiO}_2$  различных органических красителей и металлокомплексов [17, 150, 153]. Было показано, что допирование азотом с одновременным нанесением на поверхность  $\text{TiO}_2$  красителя эозина более эффективно, чем допирование  $\text{TiO}_2$  атомами азота без нанесения красителя (см. таблицу 1.3) [153].

*Частичное восстановление диоксида титана.* Частичное восстановление  $\text{TiO}_2$  с образованием катионов  $\text{Ti(III)}$  и кислородных вакансий, т.е. «самодопирование»

диоксида титана, с образованием так называемого «черного» диоксида титана, также приводит к смещению края поглощения  $\text{TiO}_2$  в видимую область [17, 154]. Для получения «черного» диоксида титана обычно требуются жесткие условия: атмосфера  $\text{H}_2$  с давлением 20 бар, 200 °С, 5 дней. После нанесения на поверхность «черного» диоксида титана платины ФК активность в образовании водорода из водных растворов метанола под действием излучения, симулирующего солнечный свет, составила 10 ммоль  $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$  при кажущейся квантовой эффективности 6% [155]. Кроме того, долговременные эксперименты показали, что значения ТОН в образовании водорода намного превосходят единицу. Это доказывает, что «черный» диоксид титана является именно ФК, а не донором электронов для получения водорода [155].

В работах А. Gallo с соавт. [156, 157] был исследован синтез «черного» диоксида титана в мягких условиях, – восстановление в атмосфере  $\text{H}_2$  при 250 °С или 500 °С при нормальном давлении. Полученный таким образом восстановленный  $\text{TiO}_2$  с нанесенными на его поверхность золотом и/или платиной показал высокую активность в образовании водорода из водных растворов этанола и глицерина под действием излучения, симулирующего солнечный свет [156, 157]. Однако, при облучении видимым светом, активность восстановленного диоксида титана с нанесенной платиной в ФК образовании водорода из водных растворов этанола является довольно низкой и не превышает 0.05 ммоль  $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ , что в 24 раза меньше, чем в случае использования ФК 1%Pt/ $\text{TiO}_{2-x}$  в получении водорода под действием излучения, симулирующего солнечный свет в аналогичных условиях [156].

Собранные в таблице 1.3 [17] данные по получению водорода в присутствии ФК на основе диоксида титана позволяют сделать вывод, что даже при использовании сложных методов синтеза, например, «черного» диоксида титана, ФК активность таких материалов под действием видимого света оказывается значительно меньшей, чем в случае использования ФК на основе сульфида кадмия. Это можно объяснить тем, положение дна уровня зоны проводимости, т.е. восстановительный электродный потенциал диоксида титана, близкий к -0.1 В отн. НВЭ (см. рисунок 1.4), не достаточен для эффективного образования водорода. Кроме того, допирование диоксида титана металлами и неметаллами приводит к образованию примесных центров, на которых возможна рекомбинация фотогенерированных электрон-дырочных пар [40].

**Таблица 1.3. Сводные данные по получению водорода из водных растворов органических веществ при использовании ФК на основе диоксида титана по данным [17].**

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль H <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	Ф*, %	Ссылка
1	Fe/TiO <sub>2</sub>	10 об. % этанола	500 Вт ксеноновая лампа	> 400 нм	248	0.1**	143
2	Ni/TiO <sub>2</sub>				205	0.1**	
3	Ag/TiO <sub>2</sub>				265	0.1**	
4	Fe-Ni/TiO <sub>2</sub>				348	0.1**	
5	Fe/Ag/TiO <sub>2</sub>				512	0.1**	
6	Ni/Ag/TiO <sub>2</sub>				336	0.1**	
7	Fe-Ni/Ag/TiO <sub>2</sub>				793	0.2	
8	Cr-N@TiO <sub>2</sub>	10 об. % глицерина	450 Вт ртутная лампа среднего давления	-	126	-	144
9	Co-N@TiO <sub>2</sub>				313	-	
10	Ni-N@TiO <sub>2</sub>				506	-	
11	Cu-N@TiO <sub>2</sub>				1615	-	
12	1.5% Au@TiO <sub>2</sub> (нанотрубки)	25 об. % метанола	Ксеноновая лампа, 100 мВт см <sup>-2</sup>	> 400 нм	482	0.1**	40, 158
13	1.5% Au/TiO <sub>2</sub> (нанотрубки)				223	0.1**	
14	0.5% Pt-N-TiO <sub>2</sub>	11 об. % ТЭОА	400 Вт ртутная	> 420 нм	80	-	153

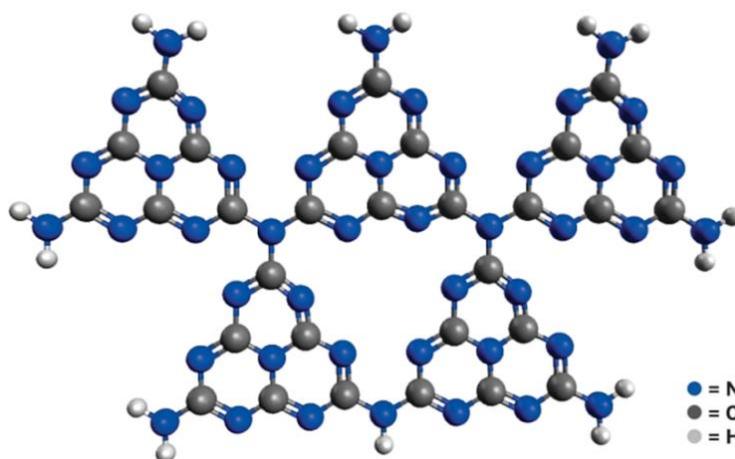
№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль H <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	Ф*, %	Ссылка
15	0.5%Pt-N-TiO <sub>2</sub> /Эозин Y		лампа		575	-	
16	1% Au-1%Pt/TiO <sub>2-x</sub>	50 об. % этанола     7.3 об. % глицерина	150 Вт ксеноновая  лампа	> 300 нм	1100	-	156
17	0.5% Au-0.5% Pt/TiO <sub>2-x</sub>				1700	-	
18	1% Pt/TiO <sub>2-x</sub>				1100	-	
19	1% Au/TiO <sub>2-x</sub>				800	-	
20	1% Au-1%Pt/TiO <sub>2-x</sub>				1300	-	
21	0.5% Au-0.5% Pt/TiO <sub>2-x</sub>				700	-	
22	1% Pt/TiO <sub>2-x</sub>				700	-	
23	1% Au/TiO <sub>2-x</sub>				500	-	
24	0.5% Au-0.5% Pt/TiO <sub>2-x</sub>	50 об. % этанола	400 Вт ртутная  лампа среднего  давления	> 420 нм	20	2.0	
25	1% Au/TiO <sub>2-x</sub>				17	1.7	
26	1% Pt/TiO <sub>2-x</sub>				46	4.6	
27	0.1% Pt/TiO <sub>2-x</sub>	25 об. % метанола	300 Вт ксеноновая  лампа	> 400 нм	50	0.4	40, 159

\* в пересчете на получение одной молекулы H<sub>2</sub>

\*\* оценка авторов обзора [17]

### 1.2.3. Материалы на основе полимерного g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Полимерный графолитический нитрид углерода, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рисунок 1.9), обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ и положением уровней ВЗ +1.6 В отн. НВЭ и ЗП -1.1 В отн. НВЭ [73]. Последнее значение является одним из самых отрицательных для известных полупроводниковых ФК (см. рисунок 1.4). Кроме того, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> стабилен в кислых и щелочных средах и под воздействием температуры до 700 °С. Описанные свойства делают полимерный графолитический нитрид углерода одним из самых часто описываемых в литературе ФК неоксидной и/или несulfидной природы, что нашло отражение в большом числе обзорных статей последних лет [17, 73, 160-162]. Основным недостатком материалов на основе g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> считаются использование довольно сложных методов синтеза.



**Рисунок 1.9 – Структура полимерного графолитического нитрида углерода g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [17, 163].**

Известно [17], что в основном g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> синтезируют путем термоконденсации азотсодержащих органических предшественников – цианамидов, меламина и карбамида. Тем не менее, ФК активность g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, синтезированного подобным методом, обычно мала вследствие быстрой рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар и низкой удельной поверхности ФК. К настоящему времени предложены следующие подходы к увеличению активности ФК на основе g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:

- (1) синтез наноразмерных слоев 2D-структурированного g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,
- (2) создание гетероструктур на основе g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,
- (3) допирование металлами и неметаллами,
- (4) подбор активного со-катализатора [73].

*Синтез наноразмерных слоев 2D-структурированного g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.* Исследования в области в 2D-структурированных материалов типа графена и слоистого MoS<sub>2</sub> инициировали большой интерес к ультратонкому g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, толщиной в несколько атомных слоев. Электронные, поверхностные и оптические свойства слоистого g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> заметно отличаются от соответствующих свойств его объемных аналогов [17]. Большое внимание было уделено синтезу слоистых образцов g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для ФК получения водорода под действием видимого света. Liu с соавт. [164] синтезировали ультратонкие образцы g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с толщиной 2 нм путем окислительного термического травления объемного 3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на воздухе. При этом, удельная поверхность полученных таким образом образцов 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> превышала 300 м<sup>2</sup>/г. Также было установлено, что в ультратонких образцах g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> происходит увеличение времени жизни электрон-дырочных пар. Xu с соавт. было показали трехкратное увеличение активности в ФК получении водорода из водных растворов триэаноламина при переходе от объемного g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> к ультратонким образцам 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с толщиной 0.4 нм [73, 115].

*Создание гетероструктур на основе g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.* Как было указано ранее, синтез композитных ФК с гетеропереходами полупроводник-полупроводник является стандартным методом увеличения активности материалов [165]. В случае g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> исследовали систем с гетеропереходами Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [166], графен/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [167], CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [168] и TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [169]. Кроме того, было показано, что возможно получение двухфазных ФК g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, состоящих из двух модификаций полимерного графолитического нитрида углерода [170, 171], а также возможно образование гетеропереходов между стандартным и сульфидированным g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [172]. Наличие гетеропереходов способствует пространственному разобщению фотогенерированных зарядов и, соответственно, увеличению квантовой эффективности разрабатываемых ФК [17].

Следует отметить [17], что при использовании g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в качестве ФК получения H<sub>2</sub> были получены высокие активности и квантовые эффективности под видимым светом, однако в большинстве случаев для достижения высоких значений ФК активности было необходимо использование образцов с высоким содержанием платины (см. таблицу 1.4 [2, 73]).

**Таблица 1.4. Сводные данные по образованию водорода из водных растворов органических веществ при использовании ФК на основе g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> по данным [17, 73].**

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль Н <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> Г <sup>-1</sup>	Ф*, %	Ссылка
1	6%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. %	300 Вт	> 440 нм	13	-	173
2	6%Pt/аморфный-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	триэтанолamina	ксеноновая лампа		158	-	
3	3%Pt/2D нанослой g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. %	300 Вт	> 400 нм	3790	-	174
		триэтанолamina	ксеноновая лампа				
4	3%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. %	300 Вт	> 420 нм	1010	1.3	175
5	3%Pt/15% графен/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	триэтанолamina	ксеноновая лампа		2180	2.7	
6	1%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. %	150 Вт	-	502	-	176
7	1%Pt/1.5% β-Ni(OH) <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	триэтанолamina	ксеноновая лампа		954	-	
8	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. %	3 Вт 420-нм светодиод (4 шт.)		3	-	177
9	3% кристаллический-MoS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	молочной			50	-	
10	3% аморфный-MoS <sub>x</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	кислоты			273	-	
11	Co(OH) <sub>2</sub> /EY-RB/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ***	10 об. %	300 Вт	> 420 нм	7170	17	178
12	Co(OH) <sub>2</sub> /EY/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	триэтанолamina	ксеноновая лампа		4330	10**	
13	Co(OH) <sub>2</sub> /RB/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				2830	6.5**	
14	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25 об. % метанола	500 Вт	> 420 нм	9	-	73, 179

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль Н <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	Φ*, %	Ссылка
15	1% Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		ксеноновая лампа		101	-	
16	0.2% MoS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. %	300 Вт	> 420 нм	1350	1.1	73, 180
17	2% Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	молочной	ксеноновая лампа		1050	0.8**	
18	0.5% MoS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	кислоты			1030	0.8**	
19	0.5% Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				240	0.2**	
20	0.5% WS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				340	0.3**	
21	0.5% Ni(OH) <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. %	350 Вт	> 400 нм	152	0.6	73, 172
22	1.0% Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	триэтаноламина	ксеноновая лампа		164	0.6**	
23	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	15 об. %	300 Вт	> 420 нм	2	~ 0**	73, 181
24	1.25% NiS/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	триэтаноламина	ксеноновая лампа		482	1.0	

\* в пересчете на получение одной молекулы Н<sub>2</sub>

\*\* оценка авторов обзора

\*\*\* EY – краситель эозиновый желтый, RB – краситель розовый бенгальский

#### **1.2.4. Композитные материалы**

ФК на основе диоксида титана привлекают большое внимание, что связано со стабильностью, нетоксичностью и высокой активностью  $\text{TiO}_2$  под действием УФ-света [17]. Однако, диоксид титана используют в основном не для получения водорода, а для очистки воды от вредных органических веществ за счет их полного окислительного [182-185]. Кроме описанного выше допирования диоксида титана атомами неметаллов [145-150], перспективным способом сдвига полосы поглощения в видимую область является комбинирование  $\text{TiO}_2$  с полупроводниками, чувствительными к видимому свету. Одним из перспективных узкозонных полупроводников является  $\text{CdS}$ , использование которого в качестве ФК осложнено склонностью к фотокоррозии [13]. В целях увеличения стабильности  $\text{CdS}$  и чувствительности  $\text{TiO}_2$  к видимому свету было предложено комбинировать данные полупроводники в композитную систему, содержащую гетеропереход. Возникновение гетеропереходов в местах соприкосновения поверхностей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CdS}$  может привести к увеличению квантового выхода ФК процессов [17, 186-188].

В таблицах 1.5 и 1.6 систематизированы данные по ФК получению  $\text{H}_2$  из водных растворов органических и неорганических доноров электронов с использованием композитных ФК под действием видимого света: активность при использовании органических доноров электронов достигает  $14 \text{ ммоль } \text{H}_2 \text{ ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$  [17], а при использовании сульфид-сульфитной системы –  $33 \text{ ммоль } \text{H}_2 \text{ ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$  [17]. Данные значения превышают показатели, полученные в сходных условиях при использовании однофазных твердых растворов сульфидов. При этом ФК на основе  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  с примесями гидроксида цинка [192] или вольфрамата кадмия [193] проявляют более высокую активность, чем более сложные в приготовлении ФК на основе  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (см. таблицу 1.4). Следует отметить, что композитные материалы, состоящие из  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  и сульфидов переходных металлов, проявляют высокую активность,  $33400 \text{ мкмоль } \text{H}_2 \text{ ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ , и квантовую эффективность до 47 % (см. таблицу 1.6) [189] в процессе получения водорода под действием видимого света.

**Таблица 1.5. Сводные данные по получению водорода из водных растворов органических субстратов-доноров электронов при использовании композитных полупроводниковых ФК по данным [17].**

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль H <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	Ф*, %	Ссылка
1	CdS/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. % триэтаноламина	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	77	-	190
2	6% NiS/ CdS/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				2560	-	
3	9% NiS/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				128	-	
4	5% Ru/ZnS/CdS	10 об. % этанола	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	2800	5.5**	40, 191
		10 об. % метанола			4900	8.5**	
		10 об. % муравьиной кислоты			5800	10**	
9	Pt/Cd <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> S/γ-Zn(OH) <sub>2</sub>	50% об. % раствор глицерина	500 Вт ртутно-ксеноновая лампа	> 418 нм	239	-	40, 192
10	CdS/CdWO <sub>4</sub>	10 об. % молочной кислоты	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	9170	3.2**	40, 193
11	0.5% Pt/CdS/CdWO <sub>4</sub>				14000	4.9**	
12	0.2% Au/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> P25	30 об. % метанола	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	219	-	40, 194
13	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /0.2% Au/TiO <sub>2</sub> P25				253	-	
14	3% Pt/FeO <sub>x</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30 об. % ТЭОА	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	1080	2.7	40, 195
15	TiO <sub>2</sub> P25/5.0% g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25 об. % метанола	300 Вт ксеноновая лампа	> 400 нм	103	-	40, 196

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль Н <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> Г <sup>-1</sup>	Ф*, %	Ссылка
16	B(бор)@TiO <sub>2</sub> /5.0% g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		лампа		473	-	
17	3%Pt/30% W <sub>18</sub> O <sub>49</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 об. % ТЭОА	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	74	0.9	197

\* в пересчете на получение одной молекулы Н<sub>2</sub>

\*\*оценка авторов обзора [17]

**Таблица 1.6. Сводные данные по получению из водных растворов системы-донора электронов  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  в присутствии композитных полупроводниковых ФК по данным [17].**

№	ФК	$S^{2-}/SO_3^{2-}$ , М/М	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль $H_2$ $ч^{-1}Г^{-1}$	Ф*, %	Ссылка
1	ZnO/Pt/20%CdS	0.1/0.1	400 Вт ксеноновая лампа	-	6880	3.4	198
2	ZnO/20%CdS				1320	0.7	
3	CdLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /20% g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.1/0.5	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	5990	0.6	199
4	CdLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>				779	3.6	
7	3% g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /10% CuS/CdS	0.35/0.25	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	1150	8.3	200
9	10% CuS/CdS				572	4.1**	
10	3% g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CdS				492	3.6**	
11	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>0.17</sub> (NiO) <sub>0.83</sub> /Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> S	0.1/0.1	400 Вт ксеноновая лампа	> 395 нм	1600	1.5	201
12	NiO/Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> S				810	0.7	
13	TiO <sub>2</sub> /Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> S				30	0.03	
14	3%Pt/32% Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.35/0.15	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	33400	23.4	189
15	3%Pt/Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S				3640	2.6**	
16	3%Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				1220	0.9**	
17	Mn <sub>0.8</sub> Cd <sub>0.2</sub> S	0.1/0.5	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	1200	0.7	202

18	0.75% Pt/Mn <sub>0.8</sub> Cd <sub>0.2</sub> S		лампа		3800	2.0**	
19	Mn <sub>0.8</sub> Cd <sub>0.2</sub> S/10% g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				4000	2.1	
20	1.2% MoS <sub>2</sub> -графен/ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	0.25/0.25	300 Вт ксеноновая	> 420 нм	3570	-	203
21	1% Pt/ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>		лампа		1530	-	

\* в пересчете на получение одной молекулы H<sub>2</sub>

\*\* оценка авторов обзора [17]

### **1.2.5. ФК разложения воды на водород и кислород**

Показано, что в качестве ФК разложения воды под действием света могут быть использованы нитриды металлов, имеющих электронную конфигурацию  $d^{10}$  [17, 50, 204], такие, как нитрид галлия GaN [205] и нитрид германия  $Ge_3N_4$  [206].

Известно, что индивидуальные нитриды металлов в основном активны под действием УФ-света, а твердые растворы GaN:ZnO или оксинитрид галлия и цинка  $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  активны и под действием видимого света. Край поглощения индивидуальных компонентов находится в УФ-диапазоне [207], однако р-d отталкивание электронов в твердом растворе GaN:ZnO сдвигает уровень потолка валентной зоны, образованной 2p-орбиталями азота, вверх, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и, соответственно, поглощению видимого света [13]. Для синтеза твердых растворов нитрида галлия и оксида цинка используют высокотемпературную (850-950 °С) обработку смеси оксидов цинка и галлия аммиаком. При этом, нанесение на поверхность GaN:ZnO со-катализатора типа  $Rh_{2-x}Cr_xO_3$  позволяет достичь кажущейся квантовой эффективности 3 % и скорости получения водорода  $800 \text{ мкмоль ч}^{-1}\text{г}^{-1}$  под действием видимого света [208]. Следует отметить, что оксинитриды используются в основном для полного разложения воды на водород и кислород. Публикаций по использованию оксинитридов для получения водорода из водных растворов доноров электронов не найдено [17].

Как было указано ранее, возможно осуществить полное разложение воды на водород и кислород в присутствии неорганических систем-переносчиков зарядов, например  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  или  $I/O_3^-$  [209-214]. Особое внимание привлекает система  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , поскольку катионы церия(IV) и церия(III) стабильны в широком диапазоне рН, а стандартный электродный потенциал  $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$  составляет 1.61 эВ отн. НВЭ и, соответственно, катионы  $Ce^{3+}$  не окисляются растворенным кислородом [26, 209]. В работе [209] было показано, что скорость ФК образования кислорода в водных растворах, содержащих катионы  $Ce^{4+}$  выше, чем скорость ФК образования водорода в присутствии катионов  $Fe^{3+}$ , что объясняется более высоким стандартным электродным потенциалом  $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$  по сравнению с  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  (1.44 и 0.679 В отн. НВЭ, соответственно).

В таблице 7 систематизированы данные по ФК разложению воды на кислород и водород в присутствии неорганических систем-переносчиков зарядов, например  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  или  $\Gamma/\text{IO}_3^-$ . Достигнутые значения скоростей получения водорода на порядок более чем на порядок ниже, чем скорости получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов. Следует отметить, что при сходных условиях проведения процесса разложение воды на кислород и водород в присутствии систем-переносчиков зарядов проходит более эффективно, когда ФК получения водорода и ФК получения кислорода находятся в одной реакционной суспензии, чем в случае использования так называемого «двухкомпартментного» реактора. «Двухкомпартментный реактор» состоит из двух ФК реакторов, разделенных ионпроводящей мембраной, например, мембраной Nafion [210]. В одном ФК реакторе происходит реакция окисления воды в присутствии акцептора электронов, например ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , с одновременным образованием кислорода. В другом реакторе происходит ФК получение водорода из водных растворов доноров электронов, например  $\text{Fe}^{2+}$ . В первом отделении начинают накапливаться катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , а во втором отделении катионы  $\text{Fe}^{3+}$ , обмен катионов между отделениями происходит через мембрану Nafion. При такой конструкции реактора возможно длительное ФК получение водорода и кислорода из воды, то есть, разложение воды [210]. Однако, как было указано выше, скорость образования водорода в таком реакторе очень мала и достигает лишь  $2 \text{ мкмоль } \text{H}_2 \text{ ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ .

В работе [30] проводилось сравнение ФК на основе рутила и анатаза в получении  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в присутствии системы-переносчика заряда  $\Gamma/\text{IO}_3^-$ . По данным [30] скорость образования кислорода из водных растворов, содержащих анионы  $\Gamma/\text{IO}_3^-$ , значительно выше в присутствии образцов диоксида титана на основе рутила, тогда как для получения водорода эффективнее фотокатализаторы на основе анатаза с нанесенной платиной. Известно, что рутил в основном имеет более высокую концентрацию гидроксил-групп на поверхности по сравнению с анатазом. Предполагается, что наличие гидроксил-групп играет важную роль в определении ФК активности, поскольку ОН-группы действуют, как ловушка для фотогенерированных дырок, что приводит к уменьшению рекомбинации электрон-дырочных пар [30]. Авторы работы [124] делают вывод о том, что активность в образовании кислорода зависит в большей степени от кристаллической структуры, чем от удельной поверхности ФК.

Таблица 1.7 – Сводные данные по полному ФК разложению воды на  $H_2$  и  $O_2$  в присутствии систем-переносчиков зарядов.

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль $H_2$ ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	W, мкмоль $O_2$ ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	Примечания	Ссылка
1	Pt/SrTiO <sub>3</sub> :Rh, WO <sub>3</sub>	2 мМ FeCl <sub>3</sub>	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	78	40	Получение H <sub>2</sub> и O <sub>2</sub> в одном объеме	[211]
2	Pt/SrTiO <sub>3</sub> :Rh, BiVO <sub>4</sub>				150	72	Получение H <sub>2</sub> и O <sub>2</sub> в одном объеме	
3	Pt/SrTiO <sub>3</sub> :Rh, Pt/WO <sub>3</sub>	10 мМ FeCl <sub>2</sub>	450 Вт ртутная лампа	> 420 нм	13.4	5.5	Разделенное во времени получение O <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> из одного и того же раствора	[32]
4	Ru/SrTiO <sub>3</sub> :Rh, BiVO <sub>4</sub>	2 мМ FeCl <sub>3</sub>	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	362	184	Получение H <sub>2</sub> и O <sub>2</sub> в одном объеме	[33]
5	Pt-TaON, Pt-WO <sub>3</sub>	5 мМ NaI	300 Вт ксеноновая лампа	> 420 нм	120	60	Получение H <sub>2</sub> и O <sub>2</sub> в одном объеме	[212]
6	Pt/SrTiO <sub>3</sub> :Rh, WO <sub>3</sub>	2 мМ FeCl <sub>2</sub> / 2 мМ FeCl <sub>3</sub>	500 Вт галогеновая лампа	-	5.3	2.7	Раздельное получение H <sub>2</sub> и O <sub>2</sub> , отделения реактора разделены мембраной	[210]
7	Pt/SrTiO <sub>3</sub> :Rh,	5 мМ FeCl <sub>2</sub> /	300 Вт ксеноновая	-	2.0	1.0	Раздельное получение H <sub>2</sub>	[213]

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль Н <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> Г <sup>-1</sup>	W, мкмоль О <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> Г <sup>-1</sup>	Примечания	Ссылка
	BiVO <sub>4</sub>	5 мМ FeCl <sub>3</sub>	лампа				и О <sub>2</sub> , отделения реактора разделены мембраной	
8	WO <sub>3</sub>	1.4 мМ Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	400 Вт ртутная лампа	-	0.8	1.7	Получение Н <sub>2</sub> и О <sub>2</sub> в одном объеме	[26]
9	Pt-TiO <sub>2</sub> -A1*	100 мМ NaI	400 Вт ртутная лампа	-	20	следовые кол-ва	Получение Н <sub>2</sub> и О <sub>2</sub> в одном объеме	[30, 214]
10	Pt-TiO <sub>2</sub> -A2**				6	следовые кол-ва		
11	TiO <sub>2</sub> -A1				0	0		
12	TiO <sub>2</sub> -A2				0	0		
13	Pt-TiO <sub>2</sub> -R1***				следовые кол-ва	0		
14	Pt-TiO <sub>2</sub> -R2****				следовые кол-ва	0		
15	TiO <sub>2</sub> -R1				0	0		
16	TiO <sub>2</sub> -R2				0	0		

№	ФК	Субстрат	Источник излучения	Полоса пропускания светофильтра	W, мкмоль Н <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	W, мкмоль О <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	Примечания	Ссылка
17	Pt-TiO <sub>2</sub> -A1, TiO <sub>2</sub> -R1				125	62		
18	Pt-TiO <sub>2</sub> -A1, TiO <sub>2</sub> -R2				180	90		
19	Pt-TiO <sub>2</sub> -A2, TiO <sub>2</sub> -R1				8	4		
20	Pt-TiO <sub>2</sub> -A2, TiO <sub>2</sub> -R2				18	9		
21	Pt-TiO <sub>2</sub> -R1, TiO <sub>2</sub> -A1				<1	следовые кол-ва		
22	Pt-TiO <sub>2</sub> -A1, TiO <sub>2</sub> -A2				следовые кол-ва	следовые кол-ва		

\* TiO<sub>2</sub>-A1 (анатаз, 320 м<sup>2</sup>/г), \*\* TiO<sub>2</sub>-A2 (анатаз, 48 м<sup>2</sup>/г), \*\*\* TiO<sub>2</sub>-A1 (рутил, 40 м<sup>2</sup>/г), \*\*\*\* TiO<sub>2</sub>-A2 (рутил, 2 м<sup>2</sup>/г)

### 1.3. Активация и дезактивация полупроводниковых фотокатализаторов получения водорода

Как было показано в предыдущих разделах, наиболее часто используемыми ФК получения водорода под действием видимого света являются материалы на основе CdS и  $Cd_{1-x}Zn_xS$  с нанесенными благородными металлами. Однако системы на основе сульфидов не стабильны в условиях образования водорода, особенно при использовании в качестве доноров электронов органических субстратов, так как в данном случае оптимальные скорости образования водорода достигаются в щелочных средах при pH ~ 12-13 [215, 216]. При этом зависимости скорости ФК образования водорода от времени в большинстве случаев имеет период индукции, в течение которого активность растет, а затем остается постоянной или даже уменьшается [215-219]. Такой характер зависимостей указывает на то, что активный компонент ФК на основе сульфидов кадмия и цинка формируется в процессе образования водорода. В большинстве исследований данному наблюдению не придают значения, хотя получение детальных знаний о состоянии активного компонента функционирующих сульфидных ФК необходимо для понимания механизма процесса и создания новых ФК [17]. Исследованию поверхностной и объемной трансформации сульфидных ФК в ходе получения водорода под действием света посвящен ряд недавно опубликованных работ [95, 220, 221].

Была предпринята попытка объяснения возникновения периода индукции в кинетических кривых получения водорода из водных растворов спиртов под действием видимого света на ФК с нанесенной платиной [215, 219, 222]. Согласно механизму, предложенному de Oliveira Melo с соавт. [215] для ФК образования водорода в присутствии Pt/CdS и Pt/CdS/TiO<sub>2</sub> из водных растворов глицерина, на первой стадии реакции из глицерина образуется СО, который дезактивирует ФК за счет необратимой адсорбции на металлической платине. В дальнейшем, при взаимодействии воды с фотогенерированными дырками образуются активные окисляющие частицы, которые окисляют СО в СО<sub>2</sub>. Удаление СО с поверхности ФК через образование СО<sub>2</sub> приводит к увеличению скорости реакции [216].

В ряде работ изучали трансформацию медных [220, 223] и никелевых [95, 217] со-катализаторов в ходе ФК получения водорода. Так, в работе Ran с соавт. [95] изучали трансформацию ФК Ni(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>S в ходе образования водорода под действием видимого света. Было найдено, что гидроксид никеля частично восстанавливается до

металлического никеля, активируя ФК. В работе [217] было показано, что в ходе ФК получения водорода из водных растворов этанола под действием видимого света с длиной волны  $> 420$  нм происходит трансформация ФК  $\text{NiO/CdS-TiO}_2$  в  $\text{Ni}^0/\text{CdS-TiO}_2$ . Восстановление никелевого со-катализатора сопровождается увеличением скорости ФК образования водорода в 9 раз.

Jung с соавт. [220] изучали получение водорода в присутствии ФК  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/TiO}_2$  и  $\text{Cu}^0/\text{TiO}_2$ . Методом РФЭС было показано, что в ходе получения водорода двухфазный со-катализатор  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  восстанавливается до оксида меди(I), а металлический со-катализатор не претерпевает изменений. В случае получения водорода из водных растворов глицерина в присутствии ФК  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/TiO}_2$  наблюдается полчасовой период индукции. Авторы [220] отмечают сложность идентификации различных форм меди методом РФЭС. Zhang с соавт. [223] исследовали трансформацию ФК  $\text{Cu}_2\text{S/CdS}$  в образовании водорода из водного раствора молочной кислоты под действием видимого света с длиной волны  $> 420$  нм. В циклических экспериментах по получению водорода была отмечена активация фотокатализатора. Методом РФЭС было показано, что в ходе получения водорода часть сульфида меди(I) восстанавливается до металлической меди. В образующемся *in situ* бифункциональном со-катализаторе  $\text{Cu/Cu}_2\text{S}$  сульфид меди(I) выступает как переносчик электронов в реакции восстановления воды, а металлическая медь способствует пространственному разобщению фотогенерированных зарядов за счет возникновения гетеропереходов металл-полупроводник. Следует отметить, что мольное отношение  $[\text{Cu}]/[\text{Cu}_2\text{S}]$  зависит от субстрата, использованного для получения водорода. Так, при добавлении в водный раствор молочной кислоты  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  для увеличения pH отношение  $[\text{Cu}]/[\text{Cu}_2\text{S}]$  падает, что приводит к увеличению скорости образования  $\text{H}_2$  [223].

Как показано в Таблице 2, чаще всего в качестве со-катализатора получения  $\text{H}_2$  из водных растворов органических веществ под действием видимого света используется платина. Так, было изучено получение  $\text{H}_2$  из водных растворов ТЭОА в присутствии ФК 0.11%  $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$  под действием видимого света [224]. Было показано, что скорость образования водорода падает на 18% за 13 ч реакции. Для объяснения падения активности было проведено исследование ФК методами РФА, РФЭС и ПЭМ до и после экспериментов по образованию  $\text{H}_2$ . Исследование методом РФА показало

незначительное увеличение ОКР  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; исследования методами РФЭС и ПЭМ не выявили изменений в состоянии нанесенных частиц Pt.

В работе [221] изучали образование водорода из водного раствора, содержащего уксусную кислоту и бензиловый спирт, в присутствии композитного ФК  $\text{ZnO/Pt/Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ . Показано, что скорость ФК образования  $\text{H}_2$  экспоненциально падает со временем, после 40 ч процесс полностью останавливается. Авторы объясняют дезактивацию ФК растворением оксида цинка в щелочной среде и сильной адсорбцией промежуточного продукта реакции бензальдегида на поверхности ФК. Изменение состояния платины не изучали из-за малой доли благородного металла, которая составляла 0.1 мас. %.

Была изучена дезактивация композитных фотокатализаторов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S/D-ZnS(en)}_{0.5}$  ( $\text{D-ZnS(en)}_{0.5}$  – сульфид цинка со слоистой дефектной структурой в комплексе с этилендиамином) [225]. Показано, что скорость образования водорода под действием видимого света из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  в присутствии ФК  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S/D-ZnS(en)}_{0.5}$  падает на 36% за 24 ч. Дезактивацию ФК авторы объясняют заменой групп лиганда этилендиамина на молекулы воды и анионы  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ . Авторы [226] также наблюдали значительное падение активности ФК  $\text{ZnS}$  в получении водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света с длиной волны  $> 420$  нм. Анализ методом РФЭС ФК до и после 10 ч получения водорода показал окисление поверхностных сульфидных групп в элементарную серу [226]. При этом для процесса восстановления  $\text{Cr(VI)}$  в  $\text{Cr(III)}$  было показано, что причиной дезактивации композитного ФК  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-TiO}_2$  является окисление поверхностных сульфидных групп в сульфатные группы [227].

Можно сделать вывод о том, что процессы активации/деактивации ФК играют важную роль в процессах получения водорода. Однако в настоящее время доля работ, в которых изучается трансформация ФК в процессе получения  $\text{H}_2$ , довольно мала. В основном изучается изменение поверхностного состояния ФК методом РФЭС, хотя в процессе образования водорода возможно изменение фазового состава ФК.

#### **1.4. Кинетические зависимости ФК получения водорода в присутствии различных субстратов**

В предыдущих главах было продемонстрировано существенное влияние структурных и текстурных свойств фотокатализатора на скорость получения водорода.

В данном разделе будет рассмотрено влияние на фотокаталитическую активность таких факторов, как концентрация субстрата и фотокатализатора и pH среды. Следует отметить, что большинство работ по изучению ФК получения водорода выполнены при комнатной температуре в суспензиях фотокатализатора в водном растворе жертвенного субстрата, поэтому указанные выше параметры оказывают определяющее влияние на скорость процесса [17].

#### **1.4.1. ФК образование водорода из водных растворов органических веществ**

*Зависимость скорости образования водорода от содержания ФК.* Известно [17], что скорость любого фотокаталитического процесса находится в прямой зависимости от количества фотонов, поглощенных ФК, поэтому для достижения высокой квантовой эффективности концентрация ФК должна обеспечивать максимальное поглощение падающих фотонов.

Ранее было показано [228*Ошибка! Закладка не определена.*], что при получении водорода из водных растворов метанола в присутствии ФК Pt/TiO<sub>2</sub> при увеличении концентрации ФК скорость образования H<sub>2</sub> сначала линейно растет, а затем достигает максимума, что соответствует максимальной адсорбции света ФК. Аналогичные результаты были приведены и в работах других групп. Так, наличие зависимости скорости образования H<sub>2</sub> с максимумом при концентрации ФК около 2 г л<sup>-1</sup> наблюдали для получения водорода на ФК Pt/TiO<sub>2</sub> из водных растворов спиртов и сахаров [229-231]. В случае получения H<sub>2</sub> из водного раствора глицерина наивысшая скорость достигалась при концентрации ФК ZnO/ZnS равной 1 г л<sup>-1</sup> [232], а при получении H<sub>2</sub> из водного раствора аскорбиновой кислоты – при концентрации ФК Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>/CdS равной 0.2-0.3 г л<sup>-1</sup> [233].

*Зависимость скорости фотокаталитического образования водорода от pH раствора.* Кислотность реакционной среды может влиять на скорость ФК образования водорода за счет целого ряда факторов, таких как изменения положения зоны проводимости и валентной зоны, ширины запрещенной зоны ФК, знака и плотности поверхностного заряда и электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала, потенциала изоэлектрической точки) суспендированных частиц ФК. Кроме того, pH реакционной среды влияет на адсорбцию субстрата, окислительно-восстановительные потенциалы реагентов и продуктов ФК превращений и стабилизацию интермедиатов [17].

Авторы [234] исследовали влияние кислотности среды на активность ФК  $\text{Er}^{3+}@YAlO_3/\text{Pt-TiO}_2$  в получении  $\text{H}_2$  из водных растворов глюкозы под действием видимого света. Показано, что скорость образования водорода возрастает при увеличении pH реакционной среды с 3.5 до 6.5, затем начинает медленно падать до pH равного 8.0, а при увеличении pH до 11 скорость резко уменьшается. Оптимальные условия для получения  $\text{H}_2$  достигаются при нейтральном pH равном 6.5-8. Считается [17], что кислотность среды оказывает комплексное влияние на скорость фотокаталитического образования водорода за счет изменения поверхностного состояния  $\text{TiO}_2$ , степени диссоциации глюкозы в растворе и окислительно-восстановительного потенциала  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . При комнатной температуре  $pK_a$  глюкозы равно 12.3. Соответственно, если pH суспензии ниже данного значения, то глюкоза существует в молекулярной форме и может легко взаимодействовать с поверхностными атомами титана через гидроксильные атомы кислорода, а когда pH суспензии ФК  $\text{Er}^{3+}@YAlO_3/\text{Pt-TiO}_2$  возрастает, глюкоза подвергается кислотной диссоциации с образованием аниона  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6^-$ . Вероятно, данный анион имеет более высокую реакционную способность по отношению к фотогенерированным дыркам по сравнению с молекулярной глюкозой, что способствует повышению скорости образования  $\text{H}_2$ . Однако с ростом pH образование водорода согласно уравнению (1.2) термодинамически затрудняется. Таким образом, за счет взаимодействия различных факторов нейтральная и слабощелочная среды являются оптимальными для получения водорода из водных растворов глюкозы в присутствии ФК  $\text{Er}^{3+}@YAlO_3/\text{Pt-TiO}_2$ .

*Зависимость скорости ФК образования водорода от концентрации субстрата.* Очевидно, что скорость ФК получения водорода из водных растворов органических веществ зависит от концентрации субстрата. Ранее было показано, что при облучении водных суспензий  $\text{M/TiO}_2$  (M – благородный металл) скорость ФК образования водорода очень мала. При добавлении в водную суспензию ФК даже небольших количеств органических веществ скорость образования водорода под действием света резко растет [40].

При малых и средних концентрациях органического донора электронов начальная скорость образования  $\text{H}_2$  линейно растет с ростом начальной концентрации субстрата и достигает плато с при более высоких начальных концентрациях. Данная зависимость хорошо соответствует механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, согласно которому скорость

реакции прямо пропорциональна количеству адсорбированных частиц субстрата; при этом при насыщении поверхности ФК частицами субстрата скорость образования  $H_2$  перестает меняться [40]. Уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда описывается формулой:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k \times K \times C_0}, \quad (1.21)$$

где  $W_0$  – начальная скорость образования водорода (мкмоль  $H_2$ /мин),  $k$  – феноменологическая кажущаяся константа скорости (мкмоль/мин),  $K$  – константа адсорбции субстрата ( $MM^{-1}$ ),  $C_0$  – начальная концентрация глицерина (мМ) [40].

Справедливость модели Ленгмюра-Хиншельвуда была подтверждена для ФК образования водорода из водных растворов большого ряда органических веществ [17, 40]. Рост скорости образования  $H_2$  при малых концентрациях с достижением нулевого порядка скорости по метанолу при высоких концентрациях был выявлен для ФК получения водорода в водной суспензии Pt/TiO<sub>2</sub> [235]. Зависимости подобного рода наблюдались для ФК образования водорода из водных растворов изопропанола [236], щавелевой [12] и уксусной [237] кислот, глюкозы [238] и сахарозы [239] в присутствии платинированного диоксида титана. В случае получения водорода под действием видимого света на ФК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S механизм Ленгмюра-Хиншельвуда наблюдался для глюкозы [122] и глицерина [120]. Для ФК образования водорода из водных растворов глюкозы аппроксимацией экспериментальных данных уравнением (1.21) были рассчитаны константы данного уравнения [238].

Тем не менее, в некоторых случаях наблюдается отклонение кинетических зависимостей ФК образования водорода от механизма Ленгмюра-Хиншельвуда. Так, в работе Strataki с соавт. [240] было показано, что в случае получения водорода в водных суспензиях Pt/TiO<sub>2</sub> скорость реакции растет с объемной долей этанола до 80 об. %, а затем начинает падать. При получении  $H_2$  из водного раствора аскорбиновой кислоты в присутствии ФК Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>/CdS скорость образования водорода растет до 20 об. % молочной кислоты, а затем начинает падать [233].

#### **1.4.2. ФК получение водорода в водных суспензиях Na<sub>2</sub>S и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**

Неорганическую систему Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> часто используют в качестве донора электронов для ФК получения водорода, поэтому влияние различных

экспериментальных параметров для данной системы исследовано достаточно подробно [48, 241].

*Зависимость скорости образования водорода от концентрации суспендированного ФК.* В работе Sabate с соавт. [241] была исследована зависимость скорости образования  $H_2$  из водного раствора 0.1 М  $Na_2S$  и 0.1 М  $Na_2SO_3$  от концентрации суспендированного ФК  $CdS$ , которую варьировали в диапазоне от 0 до 2 г л<sup>-1</sup>. Было показано, что при повышении концентрации ФК в суспензии от 0 до 0.3 г л<sup>-1</sup> наблюдается линейный рост скорости образования  $H_2$ , а далее скорость образования водорода начинает резко падать. Похожая зависимость с максимумом при концентрации фотокатализатора 10%Pt/ $CdS$  0.75 г л<sup>-1</sup> была получена Bao с соавт. [242] при изучении ФК получения водорода из водного раствора 0.35 М  $Na_2S$ /0.25 М  $Na_2SO_3$  под действием видимого света с длиной волны > 420 нм. Наблюдаемые зависимости скорости образования  $H_2$  от концентрации ФК объясняется тем, что при малых концентрациях поглощение света происходит пропорционально количеству частиц ФК. При увеличении концентрации поглощающих частиц происходит агрегация частиц суспензии, уменьшается степень проникновения света в раствор, и скорость ФК реакции падает [243].

*Зависимость скорости ФК образования водорода от pH суспензии.* Как и в случае ФК получения водорода из водных растворов органических доноров электронов, кислотность суспензии оказывает комплексное влияние на скорость фотокаталитического образования водорода.

Sabate с соавт. [241] изучали влияние добавления щелочи на скорость ФК образования водорода в  $CdS$  в водных суспензиях  $Na_2S/Na_2SO_3$ . Было показано, что добавление щелочи в реакционную суспензию до начальной концентрации 0.1 М увеличивает начальную скорость образования  $H_2$ , а при дальнейшем увеличении этого параметра до 0.15 М скорость реакции не меняется.

В работе [242] исследовали влияние pH на скорость фотокаталитического образования водорода в водных суспензиях  $Na_2S/Na_2SO_3$  в присутствии платинированного сульфида кадмия. Как указано в [17], изменение pH приводит к смещению уровней потолка валентной зоны и дна зоны проводимости сульфида кадмия согласно уравнению (1.4), однако электродный потенциал для восстановления воды имеет такую же линейную зависимость от pH с коэффициентом 0.059 и величина

перенапряжения для реакций электродного восстановления воды на поверхности полупроводника не меняется при изменении pH. Кислотность среды влияет на относительную концентрацию различных форм сульфида,  $S^{2-}$  и  $HS^-$ . При увеличении pH растёт относительная концентрация сульфид-анионов, которая, в свою очередь, влияет на величину электродных потенциалов ВЗ и ЗП сульфида кадмия: при увеличении концентрации  $S^{2-}$  потенциал дна зоны проводимости CdS становится более отрицательным [244]. Соответственно, увеличивается разность между электродными потенциалами дна зоны проводимости сульфида кадмия и восстановления водорода по полуреакции (1.2), что приводит к увеличению скорости образования водорода. При смещении pH среды в сильно щелочную область процесс образования водорода (1.2) начинает затрудняться термодинамически. Таким образом, влияние pH на скорость фотокаталитического образования водорода из водных растворов  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  в присутствии CdS объясняется взаимодействием трех основных факторов: положения электродного потенциала зоны проводимости ФК сульфида кадмия, окислительно-восстановительного потенциала  $H^+/H_2$  и соотношения концентраций различных форм сероводорода [242].

*Зависимость скорости фотокаталитического образования водорода от концентрации  $S^{2-}$  и  $SO_3^{2-}$ .* В ряде работ изучали зависимость скорости образования водорода из водных суспензий ФК на основе сульфида кадмия от концентрации сульфид- и сульфит-катионов [226, 241, 242].

Согласно данным [242], наивысшая скорость образования водорода в присутствии сульфидных фотокатализаторов достигается при начальной концентрации  $[S^{2-}] = 0.25$  М и  $[SO_3^{2-}] = 0.35$  М, а по данным [226] – при начальной концентрации  $[S^{2-}] = 0.35$  М и  $[SO_3^{2-}] = 0.25$  М. Sabate с соавт. [241] показали, что ФК образование водорода в суспензиях сульфида кадмия протекает с высокой скоростью при начальной концентрации гидросульфид-анионов, равной 0.1М, тогда как начальная концентрация  $Na_2SO_3$  может варьироваться в широком диапазоне от 0.05 М до 0.7 М. При малых концентрациях скорость получения  $H_2$  растёт с ростом начальной концентрации субстрата из-за увеличения диффузии реакционноспособных частиц к поверхности ФК и их взаимодействию с фотогенерированными носителями заряда. Также авторы [226] и [242] отмечают влияние концентрации сульфид- и сульфит-анионов на величину электродных потенциалов ВЗ и ЗП полупроводникового ФК и на pH реакционной

суспензии, что также оказывает влияние на скорость процесса получения водорода, как было показано выше.

#### **1.4.3. ФК разложение воды в системах-переносчиках зарядов**

В ряде работ [26] изучались кинетические закономерности ФК образования кислорода из водных растворов акцепторов электронов – солей железа(III) или солей церия(IV). В частности, было показано, что при получении кислорода в присутствии ФК  $\text{WO}_3$  начальная скорость реакции растет с увеличением концентрации катионов  $\text{Ce}^{4+}$  от 0 до 10 мМ, но падает при дальнейшем увеличении концентрации субстрата до 20 мМ. Авторы объясняют начальный рост скорости образования  $\text{O}_2$  увеличением количества адсорбированных на поверхности ФК катионов  $\text{Ce}^{4+}$ , что приводит к увеличению связывания фотогенерированных электронов и, соответственно, скорости целевого процесса [26]. Для получения кислорода из водных растворов, содержащих катионы железа(III), в присутствии ФК на основе диоксида титана было показано, что максимальная скорость образования  $\text{O}_2$  достигается в диапазоне начальных концентраций катионов железа(III) 4-5 мМ. Уменьшение скорости образования кислорода при концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  выше 5 мМ авторы объясняют увеличением поглощения света раствором соли железа(III), что, соответственно, приводит к уменьшению числа фотонов, абсорбированных ФК [209].

В работе [209] изучали влияние кислотности среды на ФК скорость образования кислорода из водных растворов солей железа(III) и солей церия(IV). Было показано, что оптимальным является рН равный 2-3. Увеличение рН приводит к уменьшению скорости образования  $\text{O}_2$ , поскольку акцепторы электронов катионы  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Ce}^{4+}$  превращаются в гидроксид железа(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или комплексные ионы  $\text{CeOH}^{3+}$  и  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$  [209].

Для ФК получения водорода кинетические закономерности протекания процесса не исследовались.

#### **1.4.4. Влияние природы субстрата – донора электронов – на квантовую эффективность получения водорода**

Ранее было показано, что ФК активность в получении водорода зависит не только от выбора природы ФК, но и от выбора природы субстрата – необратимого донора электронов. Из данных, представленных в главе 1.1 видно, что механизм образования  $\text{H}_2$

из водных растворов органических и неорганических субстратов принципиально отличается. Кроме того, различие в структуре органических веществ, используемых в качестве жертвенных агентов, отражается в особенностях адсорбции этих веществ на поверхности ФК и их реакционной способности [40].

Как отмечено ранее [17], наиболее изученными донорами электронов для получения водорода являются система  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ , а из органических субстратов – спирты, такие, как этанол, метанол, глицерин. Из таблиц 1.1 и 1.2 видно, что скорость образования водорода на сульфидных ФК выше в случае использования сульфид/сульфитной системы; такие же выводы можно сделать в отношении композитных ФК, содержащих  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  (Таблицы 1.5 и 1.6). Это можно объяснить тем, что наличие сульфидов-анионов в жидкой фазе защищает катализатор от фотокоррозии, увеличивая активность в получении водорода [165].

В опубликованных работах, как правило, исследуется образование  $\text{H}_2$  при использовании только одного вида доноров – либо  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ , либо органических веществ. Сопоставление активности одних и тех же ФК при использовании сульфид/сульфитной системы и органических субстратов описано лишь в нескольких работах [17, 201, 233].

В работе Roy с соавт. [201] описано получение водорода под действием видимого света из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и смеси бензилового спирта и уксусной кислоты под действием видимого света в присутствии ФК  $(\text{TiO}_2)_{1-x}(\text{NiO})_x/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ , а в работе Praveen Kumar с соавт. [233] – из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ , этанола, ТЭОА и молочной кислоты в присутствии ФК  $\text{Co}_4\text{S}_3/\text{CdS}$  (см. таблицу 1.11).

В таблице 1.11 приведены скорости ФК образования водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов. Видно, что скорость получения  $\text{H}_2$  из водного раствора смеси бензиловый спирт/уксусная кислота в присутствии ФК  $(\text{TiO}_2)_{1-x}(\text{NiO})_x/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  в 4.5-6 раз превышает скорость получения  $\text{H}_2$  с использованием неорганических доноров электронов (0.1 М  $\text{Na}_2\text{S}/0.1$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), однако авторы работы [201] не дают объяснения данному факту. В случае использования в качестве ФК  $\text{Co}_4\text{S}_3/\text{CdS}$ , наоборот, максимальная скорость образования водорода достигается при использовании в качестве донора электронов молочной кислоты. Авторы [233] также не дают объяснения полученным результатам.

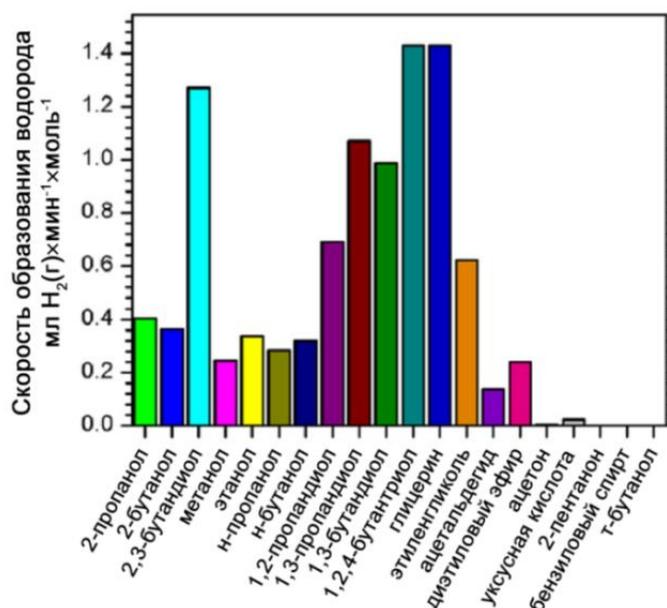
**Таблица 1.11. Сравнение активности ФК  $(\text{TiO}_2)_{1-x}(\text{NiO})_x/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  [201] и  $\text{Co}_4\text{S}_3/\text{CdS}$  [233] в получении  $\text{H}_2$  из водных растворов различных органических и неорганических доноров электронов.**

ФК	Субстрат	W, мкмоль $\text{H}_2$ $\text{ч}^{-1}\text{Г}^{-1}$	$\Phi^*$ , %
$(\text{TiO}_2)_{0.17}(\text{NiO})_{0.83}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$	0.1 M $\text{Na}_2\text{S}/$	1600	1.5
$(\text{TiO}_2)_{0.05}(\text{NiO})_{0.95}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$	0.1 M $\text{Na}_2\text{SO}_3$	1400	1.3
$(\text{TiO}_2)_{0.17}(\text{NiO})_{0.83}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$	6 об. % бензилового спирта	6840	5.9
$(\text{TiO}_2)_{0.05}(\text{NiO})_{0.95}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$	+ 6 об. % уксусной кислоты	8900	7.7
6 масс. % $\text{Co}_4\text{S}_3/\text{CdS}$	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	190	-
	20 об. % этанола	230	-
	20 об. % ТЭОА	305	-
	20 об. % молочной кислоты	12360	0.61

\*в пересчете на получение одной молекулы  $\text{H}_2$ .

В отличие от сопоставления эффективности ФК получения  $\text{H}_2$  из водных растворов органических и неорганических доноров электронов, различные органические доноры электронов сравнивают между собой достаточно часто. В работах М. Bowker с соавт. [245-247] проводили комплексное сравнение активности в ФК получении  $\text{H}_2$  с использованием в качестве доноров электронов большого набора органических спиртов, альдегидов и кислот.

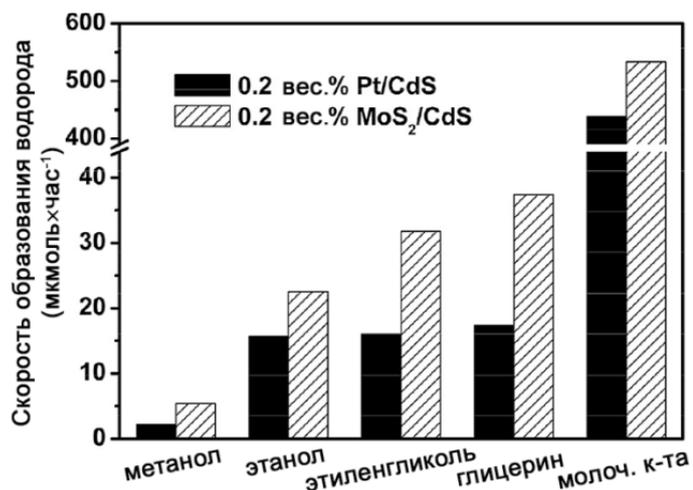
Так, в работе [245] изучали получение  $\text{H}_2$  из водных растворов органических веществ различной природы в присутствии ФК  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ . Самые высокие скорости наблюдались в присутствии полиолов – глицерина, 1,2,3-бутантриола, 2,3-бутандиола. В случае использования кетонов, уксусной кислоты или *трет*-бутанола скорости образования  $\text{H}_2$  были близки к нулю. В другой работе коллектива авторов [245] было показано, что скорость ФК образования водорода при использовании в качестве доноров электронов сахаров (D-глюкозы и сахарозы) близка к скорости образования  $\text{H}_2$  с использованием этанола, но ниже, чем в случае использования глицерина.



**Рисунок 14.1 – Скорости получения H<sub>2</sub> из водных растворов органических веществ на ФК Pd/TiO<sub>2</sub> при концентрации субстратов 0.1 об. % [17, 245].**

Согласно данным авторов [17], основанным на анализе работы [246], для эффективного получения водорода необходимо наличие хотя бы одного  $\alpha$ -атома водорода в молекуле субстрата, т.е. атома водорода находящегося при атоме углерода, связанного с кислородом; чем больше число  $\alpha$ -атомов водорода, тем в среднем выше скорость ФК получения водорода. Это объясняет высокую скорость фотокаталитического получения водорода из водных растворов одно- и многоатомных спиртов и незначительное образование водорода в случае использования в качестве доноров электронов кетонов и органических кислот (кроме муравьиной).

Было изучено [103] образование H<sub>2</sub> из водных растворов различных органических веществ на катализаторе 0.2 масс. % MoS<sub>2</sub>/CdS под действием видимого света (см. рис. 1.15). Среди спиртов самая высокая активность была достигнута при использовании глицерина, однако активность при использовании молочной кислоты оказывается на порядок более высокой, чем при использовании глицерина в той же концентрации [103]. Следовательно, наличие одновременно карбоксильной и гидроксильной групп в молекуле органического донора электронов приводит к существенному увеличению ФК активности, что подтверждают данные, представленные в таблице 1.11.



**Рисунок 1.15 – Скорость образования H<sub>2</sub> из водных растворов органических субстратов на ФК 0.2 масс. % MoS<sub>2</sub>/CdS под действием видимого света [17, 103].**

Можно сделать вывод о том, что природа донора электронов оказывает существенное влияние на ФК активность в получении водорода. Изменение донора электронов позволяет более чем на порядок увеличивать скорость целевого процесса при использовании одного и того же ФК [17].

### 1.5 Заключение

По результатам рассмотренных в обзоре литературы работ можно сделать вывод о том, что получение водорода из водных растворов органических и неорганических субстратов на суспендированных полупроводниковых фотокатализаторах под действием видимого света считается одним из самых перспективных процессов трансформации солнечной энергии в энергию химических связей. Показано, что для получения водорода из водных растворов как субстратов органической природы так и сульфид-сульфитных водных растворов под действием видимого света наиболее активными и простыми в приготовлении являются композитные ФК на основе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S. Также привлекают внимание ФК на основе графолитического нитрида углерода g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, однако методы синтеза данного соединения очень сложны.

Для увеличения активности и стабильности ФК на основе твердых растворов сульфида кадмия и цинка применяют такие подходы, как синтез пористого сульфида Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, обладающего 2D/3D-структурой; нанесение на поверхность твердых растворов со-катализаторов на основе переходных металлов; синтез катализаторов с сульфидами, нанесенными на пористый носитель с 3D-структурой и создание композитных ФК на основе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S и полупроводников оксидной природы.

Перспективность практического использования процессов ФК получения водорода из водных суспензий органических и неорганических доноров электронов подтверждают описанные в литературе значения фотокаталитической активности, достигающие 33 ммоль водорода на грамм катализатора в час и квантовой эффективности до 50% под действием видимого света. Следует отметить, что в последнее время все чаще в качестве со-катализатора используются соединения переходных металлов – никеля, меди, молибдена, а не благородные металлы. Однако до сих пор неясно, в какой форме нужно наносить переходные металлы – в виде оксидов, гидроксидов, сульфидов или в металлическом состоянии.

Известно, что ФК на основе сульфида кадмия, наиболее часто использующиеся для ФК получения водорода под действием видимого излучения, подвергаются различным превращениям в условиях проведения процесса. Однако изменения, происходящие на поверхности ФК в ходе процесса образования водорода, исследуются довольно редко. Работ, посвященных систематическим исследованиям эволюции активности ФК в ходе длительного функционирования, не проводилось.

Показано, что принципиальную роль в случае органических и неорганических доноров электронов играет выбор условий проведения процесса, таких как pH реакционной суспензии, концентрация субстрата и ФК. Однако зачастую данные противоречивы, полученные зависимости описываются в основном гипотетическими механизмами. Уравнения, описывающие скорость образования  $H_2$  от параметров проведения процесса, предлагаются редко.

Кроме изучения процесса ФК получения водорода из водных растворов доноров электронов, большой интерес вызывает исследование ФК разложения воды с различными системами-переносчиками зарядов, среди которых наиболее перспективной считается система  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ . В данном направлении невыясненными остаются вопросы поиска высокоэффективного фотокатализатора и возможности функционирования системы с одновременным получением водорода и кислорода.

Таким образом, основные задачи исследования, а именно разработка новых методов синтеза ФК получения водорода, включая изучение формирования активного компонента *in situ*, и механизма фотокаталитического получения водорода под действием излучения УФ- и видимого диапазона, несомненно, являются актуальными.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе использовались коммерческие ФК Degussa P25 (70% анатаз и 30% рутил,  $S_{уд}$  40-50 м<sup>2</sup>/г, DegussaAG), Hombifine N (100% анатаз,  $S_{уд}$  ~340 м<sup>2</sup>/г, фирмы Sachtleben Chemie GmbH), платинохлороводородная кислота («Реахим», х.ч.), золотохлористоводородная кислота («Аурат», х.ч.), хлорид палладия(II) («Аурат», х.ч.), хлорид натрия («Лаверна», ч.д.а.), боргидрид натрия (Pulver, 98%), тетраизапропоксид титана (Aldrich, 98%), глицерин («Лаверна», ч.д.а.), серная кислота («Реахим», х.ч.), соляная кислота («Реахим», о.с.ч.), полиэтиленгликоль («Реахим», ч.д.а.), сульфат титанила («Вектон», ч.), хлорид цинка («Реахим», ч.д.а.), нитрат цинка(II) (ACROS, 98%), хлорид кадмия(II) («Реахим», х.ч.), нитрат меди(II) (Polskie odczynniki chemiczne Gliwice, 99%), хлорид никеля(II) («Реахим», ч.), карбонат стронция (Aldrich, 99%), четырехводный хлорид родия(III) (Merck, 98%), гидрат сульфида натрия (Fluka, 32 – 38% H<sub>2</sub>O), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> («Реахим», ч.д.а.), гидроксид калия («Реахим», х.ч.), этанол (ректификат, 96%), изопропанол («Реахим», х.ч.), ДММФ (97%, “Aldrich”), ТМФ (99%, “Aldrich”), ТЭФ (99,8%, “Sigma-Aldrich”), додециламин (Aldrich, 98%), дериватизирующий реагент – смесь 99% N,O-бис(триметилсилил)трифтороацетамида (CF<sub>3</sub>CNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) и 1% триметилхлорсилана (ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) производства “Supelco”.

Дистиллированная вода перед использованием в экспериментах проходила дополнительную очистку с использованием ионообменной системы очистки воды “Easy pure II” (Barnstead).

### 2.1. Приготовление ФК

#### 2.1.1. Синтез рутила

Образцы рутила для получения кислорода были получены двумя методами:

- Коммерческий ФК TiO<sub>2</sub> P25 был прокален при 850 °С в течение 2 часов.

Полученный образец обозначили как R1.

- ФК был приготовлен гидролизом тетраизапропоксида титана в 2 М соляной кислоте [248].

Синтез проводили следующим образом: к 5 г тетраизапропоксида титана добавляли 100 мл соляной кислоты при непрерывном перемешивании. Полученный

гидрогель оставляли на воздухе на 48 часов, затем добавляли 0.1-1.5 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. ФК получил название R2. Следующие образцы были получены гидролизом тетраизопропоксида в меньшем количестве соляной кислоты. К 3.5 г тетраизопропоксида добавляли 15 мл 2М HCl, суспензия непрерывно перемешивалась; при синтезе двух образцов было добавлено 0.5 г и 0.75 г ПЭГ. Далее с ними проводили те же действия, какие были описаны для образца R2. ФК получили названия R3-0, R3-500 и R3-750 соответственно. Часть образца R3-500 прокаливалась при температуре от 350 °С до 470 °С в течение двух часов. Этот образец рутила обозначен как R4.

### **2.1.2. Синтез анатаза**

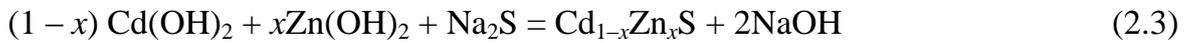
В качестве предшественника использовали сульфат титанила ( $\text{TiOSO}_4$ ). Синтез проходил по следующей методике: 2 г додециламина растворяли в 5 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании, после этого по каплям добавляли 100 мл 10%-го раствора сульфата титанила. Полученный осадок перемешивали в течении часа, затем проводили гидротермальную обработку в автоклаве при 160 °С в течении 48 часов. Далее ФК промыли смесью спирта и воды (1:1) высушен при 80 °С и прокален при 350 °С. Его обозначили, как А-160.

### **2.1.3. Обработка ФК на основе диоксида титана кислотами**

ФК 1% Pt/Degussa P25 MXB (см. ниже) интенсивно перемешивали с 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 70 °С в течение 2 часов; далее образец промывали дистиллированной водой и сушили при 80 °С в течение 4 часов. Этот ФК обозначали далее как 1 % Pt/Degussa P25 MXB/ $\text{SO}_4$ . Обработка 4 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  была выполнена тем же самым способом как в случае обработки серной кислотной. ФК обозначили 1 % Pt/Degussa P25 MXB/ $\text{PO}_4$ . Тот же самый ФК 1 % Pt/Degussa P25 MXB обрабатывали 0.1 М и 0.01 М  $\text{NH}_4\text{F}$  при комнатной температуре в течение 24 часов при постоянном перемешивании. После растворы центрифугировали и сушили при 80 °С в течение 4 часов. ФК обозначали 1 % Pt/Degussa P25 MXB/F1 и 1 % Pt/Degussa P25 MXB/F01, соответственно.

#### 2.1.4. Приготовление ФК $Cd_{1-x}Zn_xS$

Синтез ФК на основе сульфида кадмия проходил по следующей схеме [48]:



Согласно схеме на стадиях (2.1) и (2.2) получается смесь гидроксидов кадмия и цинка. Затем, при добавлении на стадии (2.3) эквимольного количества или избытка сульфида кадмия образуется твердый раствор сульфидов кадмия и цинка состава  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Если же добавить сульфид натрия в недостатке, то образуются соединения типа  $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnO/CdO/Zn(OH)_2/Cd(OH)_2$ . В зависимости от  $x$  некоторые фазы могут отсутствовать: известно, что произведение растворимости сульфида кадмия составляет  $1.6 \times 10^{-28}$ , а сульфида цинка –  $2.5 \times 10^{-22}$ , поэтому, при добавлении сульфида натрия в недостатке в первую очередь реагирует гидроксид кадмия, а после – гидроксид цинка. Соответственно, если  $x$  более 0.5 и добавляется сульфид натрия в количестве более 50% от эквимольного, то фазы оксида и гидроксида кадмия будут отсутствовать. В данной работе осаждение проводилось с использованием избытка, эквимольного количества, 50 и 30% сульфида цинка. В дальнейшем данный метод упоминается, как **«двухстадийный метод синтеза твердых растворов сульфидов кадмия и цинка»**.

При типичной процедуре в термостойкий стакан объёмом 250 мл наливали 100 мл 0.1 М раствора NaOH, помещали стакан с раствором на магнитную мешалку с возможностью нагрева. Далее в раствор гидроксида натрия добавляли смесь (100 мл) 0.1 М растворов хлорида кадмия и хлорида цинка в соответствии со значением  $x$ . Осаждение проводилось 0.1 М раствором  $Na_2S$ . Образующуюся суспензию перемешивали в течении 20 минут, полученную взвесь помещали в тефлоновые стаканы, центрифугировали и многократно промывали осадок дистиллированной водой. Затем декантировали осадок и сушили в сушильном шкафу при температуре от 70 до 130 °С в течении определенного времени.

*ФК  $a\% Zn(OH)_2/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (где  $a$  – рассчитанная массовая доля  $Zn(OH)_2$ ) (разделы 5.2 и 6.2.2).* ФК синтезировали следующим образом: к 400 мг суспензии  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , синтезированного по уравнениям (2.1)-(2.3) с синтезированного с двухкратным избытком  $Na_2S$  на стадии (2.3) добавляли рассчитанное количество

нитрата цинка, после чего по каплям добавили стехиометрическое количество гидроксида натрия. Полученную систему перемешивали 30 минут, промывали дистиллированной водой и сушили 4 ч при 80 °С.

*ФК Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S/TiO<sub>2</sub> (разделы 5.3 и 6.2.3).* Твердый раствор состава Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S был выбран для нанесения на диоксид титана с различной пористой структурой. Было использовано 4 образца диоксида титана (А-В, Д), синтезированных в Институте катализа СО РАН различными методами, в том числе методом темплатного синтеза с использованием полистирольных темплатов, также был использован коммерческий образец Degussa P25 (см. таблицу 4.3). Все образцы, кроме Degussa P25, были предоставлены сотрудниками Лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии. Нанесение Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S на образцы TiO<sub>2</sub> проводили следующим способом. Смешивали необходимое количество 0.1 М растворов CdCl<sub>2</sub> и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, затем, при перемешивании, добавляли навеску TiO<sub>2</sub> и двухкратный избыток 0.1 М раствора Na<sub>2</sub>S. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин, затем поместили в тефлоновые стаканы и центрифугировали 3 раза, после каждого раза промывая осадок дистиллированной водой. Затем отделяли осадок и сушили его при 70 °С в течение 15 ч. Содержание Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S в полученных ФК составляло от 20 до 50 мас. %. Полученные ФК получили аббревиатуры, состоящие из буквы, обозначающей носитель, и цифры, обозначающей массовый процент Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S.

*ФК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/ZnS, синтезированные гидротермальным методом (разделы 5.5 и 6.2.4).* ФК Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S синтезировали двухстадийным методом с добавлением избытка Na<sub>2</sub>S на стадии (2.3). Далее навеску (≈ 500 мг) полученного осадка помещали в стакан, добавляли около 50 мл воды и подвергали гидротермальной обработке в автоклаве в течение 24 часов. Всего было приготовлено 5 образцов в диапазоне температур от 80 до 160 °С с шагом 20 °С. ФК были обозначены следующим образом: Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S T80, Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S T100 и т.д., где число после Т соответствует температуре гидротермальной обработки.

*ФК yCuS/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S (где y = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10 мол%) (раздел 5.6.1).* На первой стадии синтеза ФК кроме образования гидроксидов кадмия и цинка согласно уравнениям (2.1) и (2.2) получали гидроксид меди согласно уравнению:



Синтез осуществляли следующим образом. В термостойкий стакан объёмом 250 мл наливали 100 мл 0.1 М раствора NaOH, помещали стакан с раствором на магнитную мешалку. Далее в раствор гидроксида натрия добавляли смесь (100 мл) 0.1 М растворов хлорида кадмия и хлорида цинка в соответствии со значением  $x$  ( $x = 0.7$ ) и нитрата меди(II). Осаждение проводилось 2-х кратным избытком 0.1 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . Были получены ФК с 1, 2, 5 и 10% меди (мольными). Полученную взвесь помещали в тефлоновые стаканы, центрифугировали и многократно промывали осадок дистиллированной водой. Затем декантировали осадок и сушат в сушильном шкафу при температуре 70 °С на протяжении 15 часов. Сухой осадок переносили из тефлоновых стаканов в агатовую ступку, тщательно измельчали и помещали в ёмкость для хранения.

*Синтез и исследование ФК  $\text{Cu}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (разделы 5.6.2 и 6.2.5).* ФК  $\text{CuO-x}$  ( $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ) готовили по следующей методике: 400 мг  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  добавили к 10 мл воды, обработали одну минуту в ультразвуковой ванне, после чего прилили рассчитанное количество солей меди. Затем по каплям добавляли 0.1 М раствор гидроксида натрия в количестве, превышающем стехиометрическое в полтора раза, после чего перемешивали 30 мин. Полученную взвесь помещали в тефлоновые стаканы, центрифугировали, промывали осадок дистиллированной водой и сушили 4 ч при 80 °С.

ФК  $\text{Cu-x}$  ( $\text{Cu}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ) синтезировали следующим образом: к 10 мл суспензии, содержащей 400 мг  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , добавили необходимое количество 0.1 М нитрата меди(II), соответственно, после чего проводили восстановление 2.5-кратным избытком  $\text{NaBH}_4$ ; смесь перемешивали в течение 10 мин. Полученную взвесь помещали в тефлоновые стаканы, центрифугировали и четыре раза промывали осадок дистиллированной водой, после чего оставляли в сушильном шкафу при температуре 70°С на 4 ч. Условия приготовления ФК представлены в таблице 2.1.

*Синтез ФК  $\text{NiS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_z\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1+z}$ ,  $\text{Ni}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (раздел 5.6.3 и 6.2.5).* ФК  $\text{Ni}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  ( $\text{Ni-x}$ ) и  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  ( $\text{NiOH-x}$ ) синтезировали аналогично ФК  $\text{Cu-x}$  и  $\text{CuO-x}$ , но вместо 0.1 М нитрата меди добавляли 0.04 М хлорида никеля(II). Условия приготовления ФК представлены в таблице 2.1.

ФК  $\text{Ni}_z\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1+z}$  или  $\text{NiS-zb}$  ( $z = 0.05, 0.075, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$  мас.%) синтезировали следующим способом: к рассчитанным количествам 0.1 М водных растворов хлорида кадмия(II), нитрата цинка(II) и хлорида никеля(II) добавляли 100 мл

0.1 М раствора NaOH. Через 20 мин суспензию пересаждали полуторакратным избытком 0.1 М раствора Na<sub>2</sub>S и перемешивали. Полученную взвесь помещали в тефлоновые стаканы, центрифугировали и четыре раза промывали осадок дистиллированной водой, после чего сушили 4 ч при температуре 80 °С. ФК NiS/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S или NiS-zs (z% NiS / Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S, z = 0,3, 0,5, 1, 2, 5) получали в следующем образом: 400 мг Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S суспендировали в 10 мл дистиллированной воды и при интенсивном перемешивании добавляли соответствующее количество 0.1 М раствора NiCl<sub>2</sub>, затем – полуторакратный избыток 0.1 М раствора Na<sub>2</sub>S. Смесь перемешивали в течение 0.5 ч; полученную взвесь помещали в тефлоновые стаканы, центрифугировали и четыре раза промывали осадок дистиллированной водой, после чего сушили 4 ч при температуре 80°С.

**Таблица 2.1 – Условия приготовления ФК Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S с нанесенными соединениями меди и никеля**

ФК	V(NiCl <sub>2</sub> ), мкл	V(Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), мкл	V(NaOH), мкл	V(NaBH <sub>4</sub> ), мкл
NiOH-0.06	300	0	900	0
NiOH-0.2	150	0	450	0
NiOH-0.7	450	0	1350	0
NiOH-0.9	600	0	1800	0
CuO-0.1	0	63	189	0
CuO-0.2	0	106	318	0
CuO-0.3	0	213	639	0
CuO-0.5	0	319	957	0
CuO-0.7	0	426	1278	0
Ni-0.02	68	0	0	170
Ni-0.1	339	0	0	848
Ni-0.2	678	0	0	1695
Cu-0.1	0	188	0	469
Cu-0.2	0	313	0	782
Cu-0.3	0	625	0	1563
Cu-0.5	0	938	0	2345

*Синтез ФК Me/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S (Me = Au, Pt, Pd) (разделы 5.6.4, 5.6.7). ФК 1 мас. % Me/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S синтезировали путем прибавления по каплям к водной суспензии,*

содержащей 0.6 г  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  (0.251 М),  $\text{PdCl}_2$  (0.04 М) или  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0.039 М), подкисленного  $\text{HCl}$ , при перемешивании, и затем обрабатывали ультразвуком (20 кГц) в течение 30 мин. Окончательное восстановление металла проводили двукратным избытком 0.02 М раствора  $\text{NaBH}_4$ . В завершении ФК отмывали путем многократного центрифугирования до достижения значения  $\text{pH} \sim 5-6$  и сушили при  $70^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Далее по тексту синтезированные ФК обозначены как  $\text{Me}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , хотя в некоторых случаях благородный металл находился в форме оксида.

*Синтез композитных ФК получения  $\text{H}_2$  на основе  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (раздел 5.2).* ФК готовили методом двухстадийного синтеза с добавлением различного количества  $\text{Na}_2\text{S}$  на стадии (2.3) и различным режимом сушки (см. таблицу 2.2).

**Таблица 2.2 – Условия синтеза композитных сульфидных ФК для получения  $\text{H}_2$  из водных растворов этанола.  $C_0(\text{CdCl}_2) = C_0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1 \text{ М}$ .**

ФК	V( $\text{CdCl}_2$ ), мл	V( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), мл	V( $\text{Na}_2\text{S}$ ), мл	T сушки, $^\circ\text{C}$	t сушки, ч
A30	20	80	30	80	4
A50	20	80	50	80	4
A100	20	80	100	80	4
A250	20	80	250	80	4
B70	20	80	50	70	4
B90	20	80	50	90	4
B110	20	80	50	110	4
B130	20	80	50	130	2
C70	20	80	50	70	6
C80	20	80	50	80	6
C90	20	80	50	90	6
C110	20	80	50	110	6
C130	20	80	50	130	6

За счет варьирования времени и температуры сушки достигалось различное отношение оксида цинка к гидроксиду цинка в ФК.

В данной работе описано большое количество ФК на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, поэтому особенности синтеза некоторых

модифицированных сульфидных ФК будут даны непосредственно перед разделами, описывающими их свойства.

Следует отметить, что синтез сульфидных ФК проходит с использованием сульфида и гидроксида натрия, и хлоридов металлов, поэтому важно контролировать содержание натрия и хлора в приготовленных образцах. В таблице 2.3 представлен элементный состав ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , синтезированных согласно уравнениям (2.1) – (2.3).

**Таблица 2.3 – Элементный состав ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , рассчитанный по данным рентгенофлуоресцентного анализа. Указан масс. % элементов.**

ФК	Cd	Zn	S	Na	Cl
CdS	90	0	4.7	0.7	0.3
$Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$	23	59	18	0.5	0
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	45	40	14	0.6	0.2
$Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$	54	25	20	0.6	0.3
$Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$	75	8.5	15	0.5	0.1

Видно, что массовая доля хлора не превышает 0.3%, а натрия – находится в диапазоне 0.5-0.7 масс. %, что является довольно низким значением. Кроме того, одинаковые условия промывания ФК при синтезе приводят к примерно одинаковому содержанию примесей в образцах, что позволяет корректно сравнивать их активность в целевом процессе получения водорода. Для модифицированных ФК на основе сульфидов твердых растворов кадмия и цинка также проводился элементный анализ: результаты по содержанию хлора и натрия были схожи с данными, представленными в таблице 2.3.

В диссертационной работе использовали именно двухстадийный метод синтеза, поскольку данный метод позволяет получать ФК с высокой удельной поверхностью и объемом пор. Так, в таблице 2.4 показаны поверхностные характеристики образцов  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ , синтезированных методом двухстадийного синтеза и одностадийным осаждением твердого раствора путем добавления раствора сульфида натрия к водному раствору солей кадмия и цинка.

**Таблица 2.4 – Поверхностные характеристики образцов  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , полученных одно- и двухстадийными методами синтеза.  $S_{\text{уд}}$  – удельная площадь поверхности,  $V_{\text{пор}}$  – объем пор, СРП – средний размер пор, рассчитанный из адсорбционной ветви.**

		Одностадийный метод синтеза	Двухстадийный метод синтеза
<b><math>\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}</math></b>	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2 \text{г}^{-1}$	71	162
	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3 \text{г}^{-1}$	0.13	0.23
	СРП, нм	7.3	5.5

Видно, что использование двухстадийного метода приводит к образованию материала, удельная поверхность и объем пор которого превосходят значения для  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , синтезированного одностадийным методом путем добавления раствора сульфида натрия к водному раствору солей кадмия и цинка, в два раза.

#### **2.1.5. Приготовление ФК на основе титаната стронция**

Синтез проводили согласно методике, предложенной авторами [249]: 8 мг  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  смешивали с 740 мг  $\text{SrCO}_3$  и 400 мг диоксида титана Degussa P25, и тщательно измельчали в агатовой ступке. Затем смесь помещали в 10 мл этанола и в течение 20 минут обрабатывается в ультразвуковой ванне. Далее смесь помещали в тигель и прокаливается при 1000 °С в течение 7 или 10 часов. Смесь нагревали в печи с комнатной температуры до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин, что приводило к образованию ФК состава 1%  $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . На полученные ФК наносили платину (1% по массе) методами МХВ и ФН (см. ниже).

#### **2.1.6. Нанесение платины на поверхность ФК**

Платинирование ФК методом мягкого химического восстановления (МХВ) проводили добавлением в суспензию, содержащую немодифицированный ФК, 0.39 М раствора платинохлороводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) и затем восстановителя – 0.1 М боргидрида натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) (двухкратный избыток). ФК промывали дистиллированной водой и сушили в течение 4 часов при температуре 80 °С. Условия платинирования были оптимизированы прежде [98].

ФК нанесение (ФН) платины проводили следующим образом. Суспензию, содержащую немодифицированный ФК,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и восстановитель – изопропиловый спирт – в течение 6 часов облучали полным светом ртутной лампы ДРШ – 1000 при

непрерывном перемешивании. Соответственно, к платинированным образцам прибавляли обозначение – МХВ или ФН. Данные процедуры подробно описаны коллективом авторов ранее [98].

## **2.2. Физические методы исследования ФК**

Была проведена характеристика синтезированных ФК комплексом физико-химических методов, в том числе методами рентгенофлуоресцентного элементного анализа (РФЛА), рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной спектроскопии диффузного отражения (СДО), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

### **2.2.1. Инструментальные методы исследования**

Элементный анализ проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL ADVANT'X, оборудованном рентгеновской трубкой с родиевым анодом, работающим при 50 кВ. Данные обрабатывались с использованием программного обеспечения QuantAS. Текстурные характеристики изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-6В (Quantachrome). По этим данным были рассчитаны удельная площадь поверхности, удельный объем пор и средний размер пор. СДО ФК были получены с использованием: а) спектрофотометра Lambda 35 (Perkin Elmer) с приставкой для диффузного отражения RSA-PE-20 (Labsphere, USA) или б) спектрофотометра Cary 100 (Varian) с приставкой для диффузного отражения DRA-CA-30I.

При расчете ширины запрещенной зоны прямых и непрямых полупроводников использовали формулу Таука [48, 35]. Сначала на основе данных о диффузном отражении по уравнению Кубелка–Мунка находили коэффициент адсорбции  $F(R)$ :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (2.5)$$

где  $R$  – отражение образца. Затем строят кривые в координатах Таука, где на оси  $x$  откладывают значение  $E$  в эВ, а по оси  $y$  – величину  $(F(R) \times E)^n$ . Для полупроводников, в которых реализуются прямые переходы, например сульфидов переходных металлов,  $n$  приравнивают к 2, а для полупроводников, в которых реализуются непрямые переходы, например, диоксида титана,  $n = 1/2$  [35, 250].

Поверхностные свойства ФК изучались методом ПЭМ с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Использовался просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEM-2010 (JEOL) и энерго-дисперсионный EDX спектрометр «Phoenix» с Si(Li) детектором; для анализа ФК в режиме темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с визуализацией элементов (EDX-картирование) использовали микроскоп JEM-2200FS (JEOL). Химический состав поверхности ФК исследовали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS ("SPECS Surface Nano Analysis GmbH", Германия), оснащённом полусферическим анализатором PNOIBOS-150, 9-канальным детектором электронов и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом. Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  эВ).

### **2.2.2. Особенности исследования ФК методом РФА**

Рентгенографический эксперимент проводили на дифрактометре HZG4-C (Freiberger Praezisionsmechanik, Germany) с использованием монохроматического (плоский графитовый монохроматор на дифрагированном пучке)  $Cu-k_{\alpha}$  излучения. Съёмку рентгенограмм проводили методом сканирования по точкам с шагом сканирования  $0.05^{\circ}$ , время накопления в точке 3 сек. Диапазон углов  $2\theta$  выбирали в соответствии с предполагаемыми положением пиков в рентгенограммах различных ФК.

Размер ОКР рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера:

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta}, \quad (2.6)$$

где  $D$  – эффективный размер кристаллита, который зависит от его формы и направления  $[hkl]$  и связан с истинным размером через константу ( $\sim 1$ ), или ОКР;  $\beta_s$  – интегральная ширина пика  $hkl$ ;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

Для кубической (сфалеритоподобной) структуры твердых растворов сульфидов кадмия и цинка межплоскостное расстояние  $d_{111}$  находили то по положению первого пика  $2\theta$  с помощью формулы Вульфа–Брэгга:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2.7)$$

где  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  – длина волны рентгеновского излучения  $CuK_{\alpha}$ .

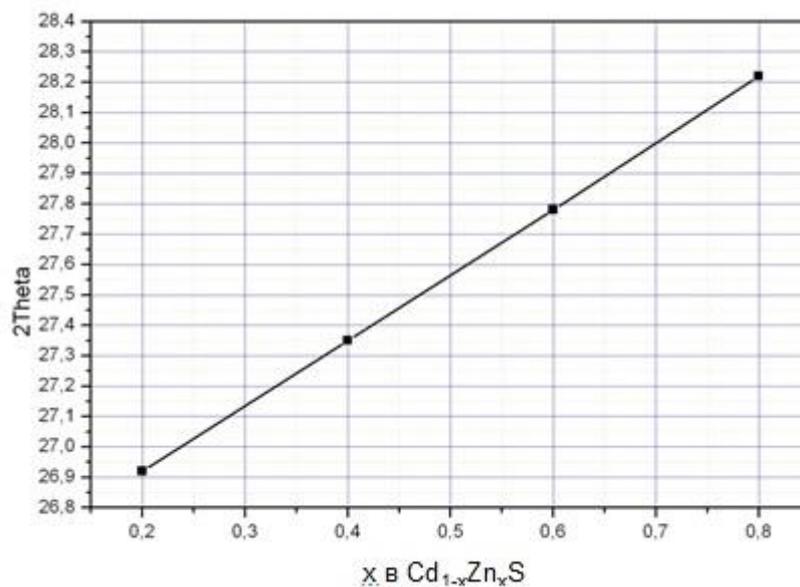
Фазовый состав ФК на основе диоксида титана рассчитывали из площади пиков анатаза (1 0 1) и брукита (1 2 1) по уравнению (2.6).

$$W_B = \frac{2.721A_B}{2.721A_B + 0.886A_A} \quad (2.8)$$

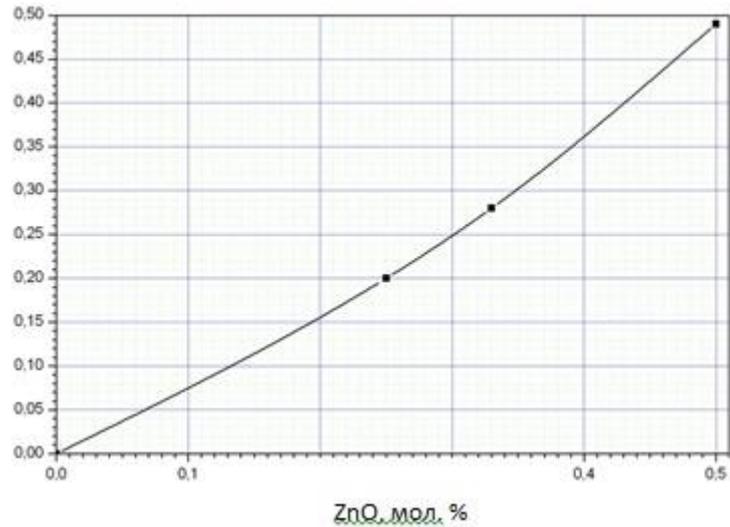
где  $W_B$  – массовая доля брукита,  $A_A$  и  $A_B$  – интегральные интенсивности пиков анатаза (1 0 1) и брукита (1 2 1).

Фазовый состав ФК на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, гидроксидов и оксидов цинка (раздел 5.2) проводили следующим образом.

Состав твердых растворов сульфидов  $Cd_{1-x}Zn_xS$  определяли с использованием калибровочного графика (рисунок 2.1), показывающего положение первого пика  $Cd_{1-x}Zn_xS$  в зависимости от содержания Zn. График строили с рентгенограмм  $Cd_{1-x}Zn_xS$  с известным составом. Положение первого пика рассчитывали как середину сегмента, соединяющего стороны пика на половине максимума.

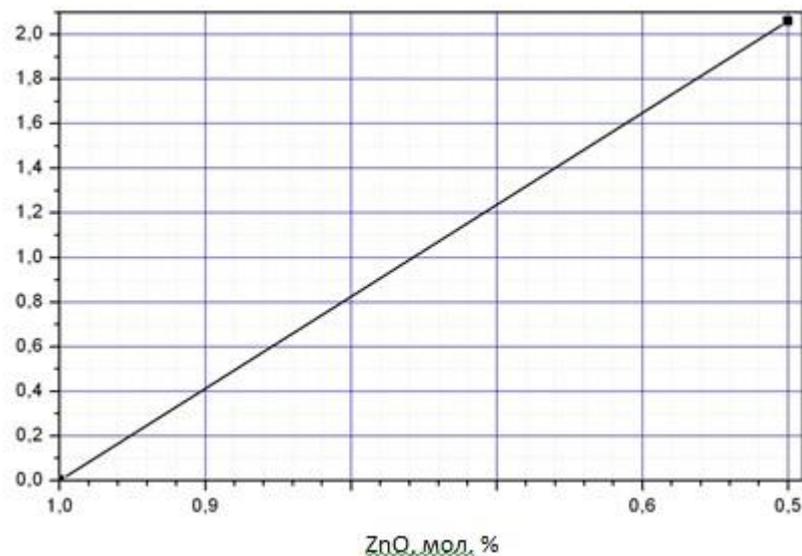


**Рисунок 2.1 – Положение первого пика  $Cd_{1-x}Zn_xS$  в зависимости от содержания Zn согласно данным РФА**



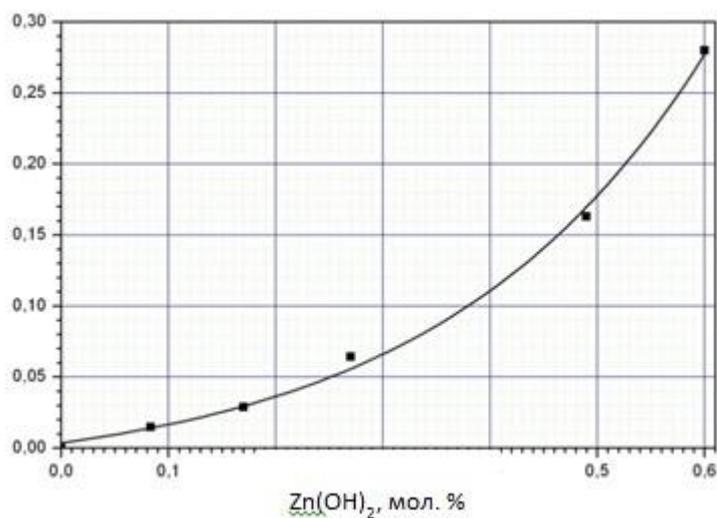
**Рисунок 2.2 – Зависимость общей площади трех первых пиков в рентгенограмме ZnO к площади первого пика в рентгенограмме  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  в зависимости от мольной доли ZnO в смеси ZnO/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$**

Количественный анализ проводился в несколько этапов. Сначала мольное отношение ZnO к  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0,4$ ) оценивалось с использованием двух калибровочных графиков (рисунки 2.2 и 2.3), рассчитанных на основе механических смесей ZnO и  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  с молярным отношением  $\text{ZnO}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S} = 1/3, 1/2$  и  $1/1$ . Для оценки мольной доли ZnO в диапазонах 0-0.5 и 0.5-1 были использованы рисунки 2.2 и 2.3.



**Рисунок 2.3 – Зависимость площади первого пика в рентгенограмме  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  к общей площади трех первых пиков в рентгенограмме ZnO в зависимости от мольной доли ZnO в смеси ZnO/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$**

Вторым шагом было определение молярного процента  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>. С этой целью было использовано программное обеспечение TOPAS (общее профильное и структурное аналитическое программное обеспечение для данных порошковой дифракции, Bruker AXS GmbH, Карлсруэ, Германия), которое позволяет определить весовое соотношение хорошо окристаллизованных фаз, которыми являются ZnO и  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>. Другие фазы, а именно смешанный сульфид и 2D  $\beta$ -гидроксид, не подходят для анализа с использованием программного обеспечения TOPAS из-за их несовершенной структуры. Массовые проценты рассчитывались только для образцов, где хорошо заметны как пики ZnO, так и  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>. Затем весовые проценты пересчитывали в мольные проценты и нормировали на мольный процент ZnO, определенный на предыдущей стадии. При использовании этих значений помощью интерполяции сигмоидальной функцией была построена зависимость отношения общей площади двух первых пиков  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> к площади первого пика смешанного сульфида от мольного процента  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (см. рисунок 2.4). Данный график применялся для образцов, которые не содержат или содержат очень небольшое количество ZnO, и поэтому программное обеспечение TOPAS не может быть применен.



**Рисунок 2.4 – Зависимость общей площади двух первых пиков в рентгенограмме  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> к площади первого пика в рентгенограмме Cd<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>S в зависимости от мольной доли  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> в ФК при мольной доле Cd<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>S равной 0.37.**

Третьим шагом было определение молярного процента 2D  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub>, который был оценен для образцов В110 и С80 по массовому балансу фаз, а затем полученные значения были зафиксированы для образцов в серий В и С (раздел 5.2).

### **2.3. Построение изотерм адсорбции**

#### **2.3.1. Изотерма адсорбции ДММФ на Pt/TiO<sub>2</sub> P25**

Для измерений адсорбции готовили 20 мл раствора ДММФ с определенной концентрацией, затем к половине этого раствора добавляли 0.5 г ФК 1% Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25. Полученную суспензию перемешивали в течение 1 часа, ФК удаляли фильтрованием. Затем измеряли концентрацию ДММФ в обоих растворах методом ГХ. Разница в концентрациях, умноженная на объем раствора, показывает количество адсорбированного ДММФ.

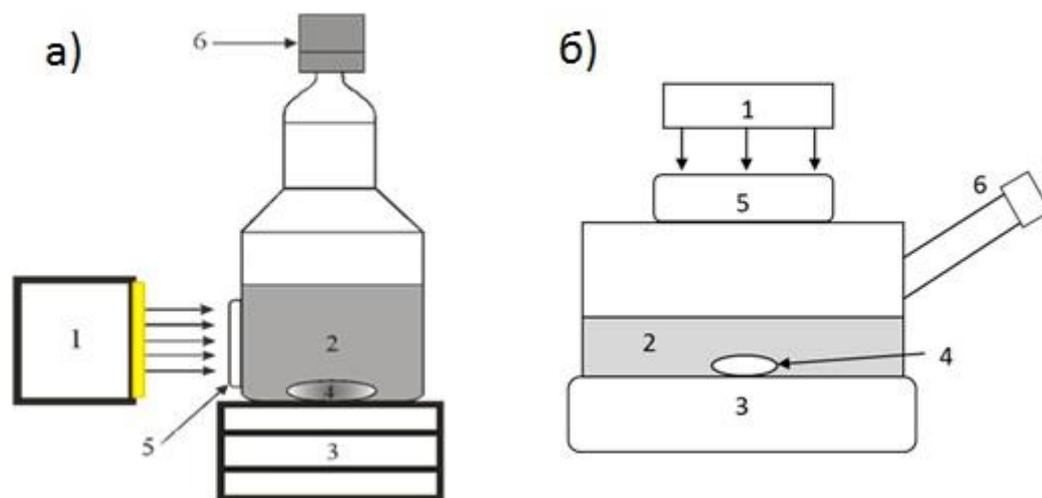
#### **2.3.2. Изотерма адсорбции катионов церия(III) и церия(IV) на Pt/TiO<sub>2</sub> P25**

Для измерения адсорбции были приготовлены растворы (20 мл) содержащие Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> или Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в заданных концентрациях. Затем к половине полученных растворов добавляли по 0.5 г ФК 1% Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25; суспензии перемешивали в течение 20 минут, после чего ФК был удален центрифугированием. Концентрации ионов Ce<sup>3+</sup> и Ce<sup>4+</sup> в исходных растворах и растворах после центрифугирования ФК измеряли методом УФ-видимой спектроскопии. Разницу в концентрациях катионов церия использовали для расчета адсорбции.

### **2.4. Кинетические эксперименты**

#### **2.4.1. ФК получение H<sub>2</sub> под действием излучения УФ- и видимого диапазона**

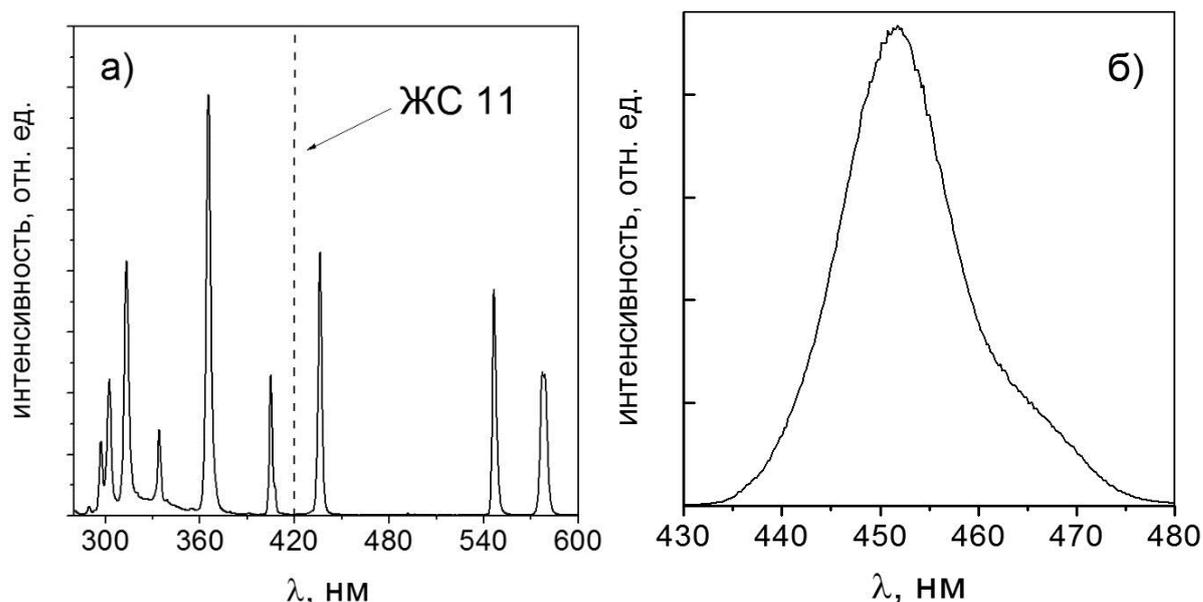
Эксперименты по ФК получению водорода из воды и водных растворов органических и неорганических доноров электронов проводили следующим образом. Водную суспензию, содержащую ФК и органический (этанол, глицерин, глюкоза, ксилоза, ДММФ, ТМФ, ТЭФ)/неорганический донор электронов (Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), находящуюся в герметичном реакторе (рисунки 2.5 а-б) облучали при непрерывном перемешивании.



**Рисунок 2.5 – Реакторы для ФК получения  $H_2$  с фронтальным (а) и вертикальным (б) освещением. 1. Источник излучения (ДРШ-1000 со светофильтром ЖС-11 (а) или 450-нм светодиода) 2. Реакционная суспензия 3. Магнитная мешалка 4. Якорек 5. Кварцевое окно 6. Пробоотборник.**

Реактор предварительно продували аргоном в течении 20 минут до полного удаления кислорода, регистрируемого хроматографически. Все эксперименты, описанные в диссертационной работе, проводили при температуре 20 °С. Содержание образующегося  $H_2$  определяли с использованием газовых хроматографов ЛХМ-8-МД или ХРОМОС ГХ-1000, оборудованными детекторами по теплопроводности. В качестве источника света использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-1000 (для получения света видимого диапазона – со светофильтром ЖС-11, который отсекает излучение с длиной волны менее 420 нм) или 450-нм светодиод. Параметры проведения процесса получения  $H_2$ , такие как концентрация и вид субстрата и ФК, pH, использование светофильтра представлены в подписях к соответствующим рисункам. Пробоотбор проводили каждые 15 или 30 минут, а весь эксперимент длился от 90 до 360 минут в зависимости от скорости процесса. Спектры испускания данных источников тока приведены на рисунках 2.6 а-б. Измерение плотности мощности излучения, в том числе УФ, проводилось с использованием измерителя ThorLabs PM100USB с термобарическим детектором ThorLabs S401C. Спектр действия источников излучения контролируется малогабаритным оптоволоконным спектрометром Ocean Optics USB4000-UV-VIS-ES. В случае реактора, показанного на рисунке 2.5а, было возможно

использование обоих типов источников излучения, в случае реактора, показанного на рисунке 2.5 б, использовали лишь светодиодный источник тока.



**Рисунок 2.6 – Спектры излучения ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 (а) и 450-нм светодиода (б)**

Для расчета концентрации водорода ежедневно проводили калибровку хроматографа по четырем точкам. Для обработки результатов эксперимента использовали метод наименьших квадратов, реализованный в программе Origin 8.5. Кинетические зависимости ФК образования водорода аппроксимировали линейной функцией. При получении  $H_2$  под действием УФ-света концентрация водорода росла линейно с момента включения ртутной лампы (см., например, рисунок 3.1) и в данном случае использовали термин начальная скорость –  $W_0$ . При получении водорода в присутствии сульфидных фотокатализаторов часто наблюдался период индукции (см., например, рисунки 6.6 и 6.8), после которого также наблюдали период линейного роста концентрации водорода. Тогда аппроксимацию проводили по точкам, лежащим на прямую, и употребляли термин  $W$ . Относительная ошибка измерения концентрации водорода не превышала 10%.

При проведении экспериментов, описанных в главах 3 и 4, интенсивность излучения ртутной лампы ДРШ-1000 без светофильтра составляла  $5 \times 10^{-5}$  эйнштейн/мин. Мощность света была рассчитана с помощью ферриоксалатной актинометрии по Паркеру [250]. Ферриоксалат калия был синтезирован стандартным методом [250] из

щавелевой кислоты, гидроксида калия и хлорида железа(III). Для расчета квантовой эффективности использовали формулу:

$$\Phi = (100\% \times W_0(\text{H}_2)) / N_{\text{фот}}, \quad (2.9)$$

где -  $\Phi$  кажущаяся квантовая эффективность на один перенесенный электрон,  $W_0(\text{H}_2)$  – начальная скорость ФК выделения водорода,  $N_{\text{фот}}$  – поток падающих фотонов, равный 50 мкЭйнштейн/мин; при расчете квантовой эффективности на 2 перенесенных электрона, значение  $\Phi$ , полученное по формуле (2.9) умножали на 2.

Для ФК получения водорода под действием видимого света, описанного в главах 5 и 6, использовали другой метод расчета мощности излучения, и, соответственно, квантовой эффективности. Измеренная мощность излучения ртутной лампы ДРШ-1000 в диапазоне 420-600 нм составляла 0.008 Вт/см<sup>2</sup>. В этом диапазоне волн спектр испускания ртутной лампы ДРШ-1000 имеет 3 пика – 440, 555 и 585 нм с относительной интенсивностью 39, 38 и 23% соответственно. Количество фотонов, испускаемых в единицу времени, рассчитывали по формуле

$$NS = N_{\text{фот}} \varphi_i \sum_i h \frac{c}{\lambda_i}, \quad (2.10)$$

где  $S$  – площадь светового пятна (3.8 см<sup>2</sup>),  $N$  – мощность излучения,  $\lambda_i$  – длина волны  $i$ -ого пика,  $\varphi_i$  – относительная интенсивность  $i$ -ого пика,  $N_{\text{фот}}$  – число фотонов,  $h \frac{c}{\lambda_i}$  – энергия кванта света. Оказалось, что  $N_{\text{фот}} = 7.79 \times 10^{16}$  фотон/с, или  $1.30 \times 10^7$  Эйнштейн/с или 7.78 мкЭйнштейн/мин. Кажущуюся квантовую эффективность рассчитывали по формуле

$$\Phi = (100\% \times W_0(\text{H}_2)) / 7.8, \quad (2.11)$$

где  $W_0(\text{H}_2)$  – начальная скорость ФК получения водорода [48].

При расчете квантовой эффективности при использовании в качестве источника излучения 450-нм светодиода принималось, что все испускаемые фотоны имеют энергию, соответствующую длине волны 450 нм. При напряжении 30 В, мощность излучения светодиода варьировалась от 24 до 48 мВт/см<sup>2</sup>, что, учитывая разницу в площади светового пятна в различных реакторах, соответствовало интенсивности падающего излучения от 34 до 46 мкЭйнштейн/мин. Соответственно,  $\Phi$  рассчитывали по формуле

$$\Phi = (100\% \times W_0(\text{H}_2)) / N \quad (2.12)$$

где  $W_0(\text{H}_2)$  – начальная скорость ФК получения водорода, а  $N = 34-46$  в зависимости от характеристик светодиода и площади светового пятна.

#### **2.4.2. Особенности изучения процесса ФК получения водорода и кислорода из водных растворов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$**

ФК получение водорода и кислорода из растворов сульфата церия(III) и сульфата церия(IV) проходило в реакторе, представленном на рисунке 2.5а, согласно методике, описанной в разделе 2.4.1. Концентрацию кислорода, как и водорода, определяли с использованием газового хроматографа ЛХМ-8-МД, оборудованного детекторами по теплопроводности. В случае необходимости рН суспензии доводили путем добавления 4 М серной кислоты. Концентрация ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  измерялась с использованием спектрофотометра Lambda 35 PerkinElmer ( $\lambda = 300$  и  $320$  нм, соответственно).

#### **2.4.3. Особенности изучения процесса ФК получения водорода из водных растворов ДММФ, ТЭФ и ТМФ**

Во время изучения ФК получения водорода из водных растворов контролировали не только концентрацию образующегося водорода, но и концентрацию исходных фосфорорганических веществ и содержание общего органического углерода в реакционной суспензии. Пробоотбор проводили каждые 30 минут для определения концентрации исходного вещества и каждые 90 минут для определения содержания общего органического углерода. Концентрацию фосфорорганических веществ определяли на хроматографе ЛХМ-8МД, оборудованном пламенно-ионизационным детектором. Общее содержание органического углерода определяли на автоматизированном приборе ТОС- $V_{\text{CSH}}$  фирмы Shimadzu. Калибровочные прямые строили с помощью стандартных растворов гидрофталата калия.

#### **2.4.4. Анализ промежуточных продуктов бескислородного ФК разложения ДММФ методом хромато-масс-спектрометрии**

Определение продуктов ФК окисления ТЭФ и ТМФ проводили на хромато-масс-спектрометре (Varian), который состоит из газового хроматографа CP-3800 с колонкой WCOT Fused Silica  $D=0.25$ мм и масс-спектрометра Saturn 2000 с квадрупольной ионной ловушкой, с ионизацией электронным ударом. Для определения продуктов разложения ДММФ отбирали 10 мл реакционной смеси, пробу упаривали досуха при температуре

60 °С и продувке воздухом, затем добавляли 200 мкл дериватирующего реагента – смеси 99 % N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамида ( $\text{CF}_3\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ) и 1 % триметилхлорсилана ( $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ ). При взаимодействии реагента с –ОН группами высококипящих производных фосфорной кислоты происходит образование летучих триметилсилильных производных  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , которые можно анализировать на газовом хроматографе. Реакцию с дериватирующим реагентом проводили 12 часов при комнатной температуре в закрытом сосуде.

В библиотеках масс-спектров отсутствует информация о многих фосфорорганических веществах. Поэтому идентификация большинства промежуточных продуктов реакции проводилась по наиболее интенсивным пикам масс-спектра. По библиотеке была идентифицирована только гликолевая кислота.

При ионизации веществ в масс-спектрометре основными реакциями являются протонирование молекулы (при этом образуются ионы с  $m/z = M_w + 1$ ) и отрыв метильной группы (образуются ионы с  $m/z = M_w - 15$ ). При ионизации триметилсилильных производных образуется ион I, а при ионизации бис- и трис-триметилсилильных производных ионы – I и II:



При ионизации триметилсилильных производных ДММФ могут образовываться различные ионы (см. таблицу 2.5). По наличию в масс-спектре данных характерных ионов были идентифицированы промежуточные продукты бескислородного разложения ДММФ.

**Таблица 2.5 – Основные ионы, образующиеся при ионизации триметилсилильных производных продуктов ФК разложения ДММФ.**

№	Ион	m/z
1	$^+\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	73
2	$(\text{CH}_3)_2\text{-Si}^+\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$	147
3	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\    \\  \text{O}-\text{Si}^+(\text{CH}_3)_2  \end{array}  $	299
4	$  \begin{array}{c}  \text{H}-\text{O}^+ \\     \\  \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3  \end{array}  $	183
5	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{O}-\text{Si}^+(\text{CH}_3)_2  \end{array}  $	167
6	$  \begin{array}{c}  \text{H}-\text{O}^+ \\     \\  \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\    \\  \text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3  \end{array}  $	241

## ГЛАВА 3. ФК получение водорода под действием излучения УФ-диапазона из водных растворов органических веществ

### 3.1. ФК получение водорода из водных растворов фосфорорганических веществ

На первом этапе работ изучалось ФК получение водорода из водных растворов органических веществ под действием излучения УФ-диапазона. В качестве доноров электронов были выбраны фосфорорганические вещества, имитирующие боевые отравляющие вещества, – ДММФ, ТМФ и ТЭФ, а также наиболее часто используемый органический донор электронов – этанол. Использование вредных органических веществ в качестве доноров электронов позволяет сочетать очистку воды и получение водорода [98].

#### 3.1.1. ФК получение водорода из воды и водных растворов различных органических веществ

Было изучено ФК получение водорода из чистой воды и растворов фосфорорганических веществ. На рисунке 3.1 показаны кинетические кривые ФК образования водорода из воды и водных растворов ДММФ при различных концентрациях [16].

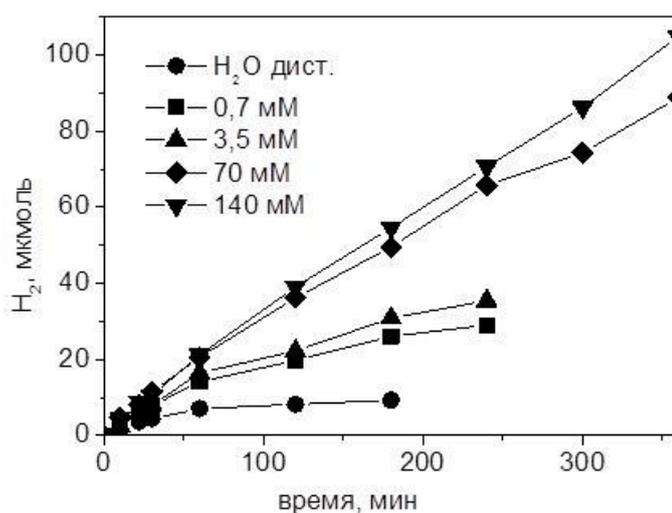
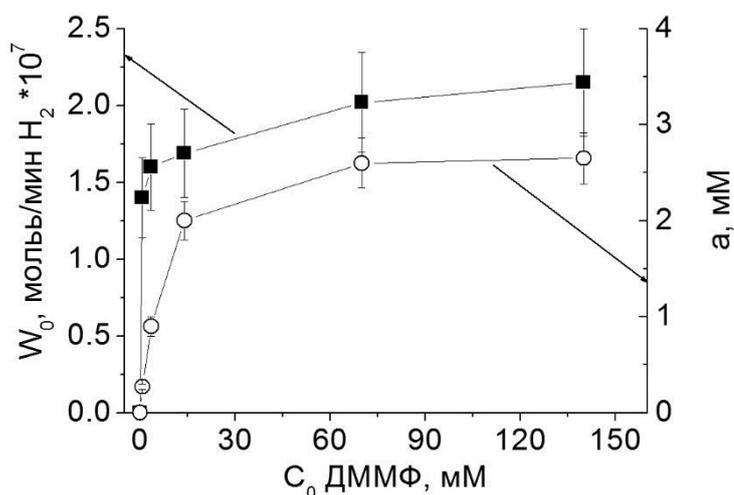


Рисунок 3.1 – Кинетические зависимости получения  $H_2$  от времени из воды и водных растворов ДММФ. ФК 1%Pt MXB/ $TiO_2$  P25,  $C_{кат} = 0.75$  г/л,  $V_{сусп} = 65$  мл.

Видно, что при ФК разложении дистиллированной воды скорость образования водорода мала, к тому же концентрация водорода в газовой фазе быстро выходит на

плато. Это подтверждает предположение авторов [12, 251] о том, что получение значительных количеств водорода невозможно без добавления органических доноров. Скорость получения водорода из растворов ДММФ значительно выше, и при больших концентрациях эта скорость остается постоянной в течение длительного периода времени. Было показано, что после выключения лампы концентрация водорода в реакторе остается неизменной. Следовательно, термическое окисление водорода на платиновом катализаторе при данных температурах не идет. Кажущаяся квантовая эффективность ФК получения водорода составила 0.43 % в расчете на 1 перенесенный электрон. На рисунке 3.2 представлена зависимость начальной скорости образования водорода от начальной концентрации ДММФ и изотерма адсорбции ДММФ на 1%Pt/TiO<sub>2</sub>.

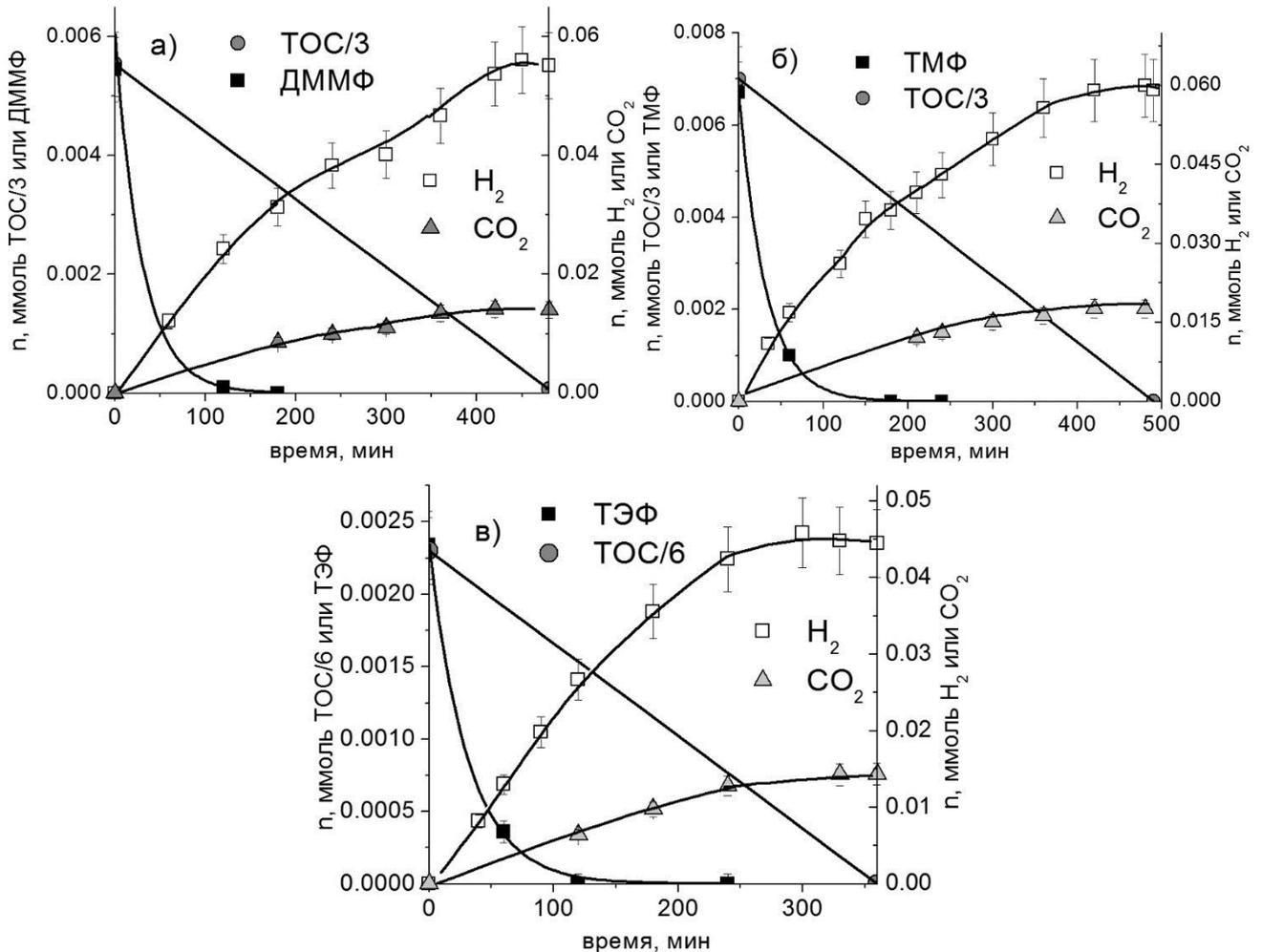


**Рисунок 3.2 – Зависимость начальной скорости образования H<sub>2</sub> от концентрации и изотерма адсорбции (а) ДММФ на 1%Pt/TiO<sub>2</sub> ФК 1%Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25,  $C_{кат} = 0,75$  г/л,  $V_{суп} = 65$  мл.**

Как было показано ранее, начальная скорость получения водорода резко возрастает с переходом от воды к раствору ДММФ и продолжает расти при увеличении концентрации ДММФ. Зависимость начальной скорости образования водорода от начальной концентрации в целом коррелирует с изотермой адсорбции ДММФ на поверхности используемого ФК. Однако между этими двумя кривыми существуют расхождения, следовательно, механизм реакции зависит не только от адсорбции исходного органического вещества на ФК и имеет более сложный характер. В частности, могут играть роль реакции с участием гидроксильного радикала в объеме раствора [98].

### 3.1.2. Стехиометрия получения водорода при полном ФК разложении фосфорорганических веществ в водных растворах

Были получены кинетики полного бескислородного разложения трех фосфорорганических веществ – ДММФ, ТМФ и ТЭФ. В ходе реакции измеряли содержание начального вещества, водорода и углекислого газа [16].

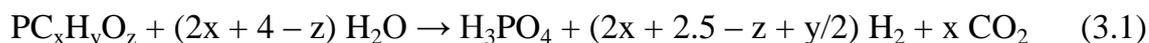


**Рисунок 3.3 – Кинетические зависимости ФК бескислородного разложения ДММФ, ТМФ и ТЭФ с выделением водорода. ФК 1%Pt MXV/TiO<sub>2</sub> P25,**

$$C_{\text{кат}} = 0.75 \text{ г/л}, V_{\text{сусп}} = 65 \text{ мл.}$$

Концентрацию общего органического углерода измеряли в начале и в конце реакции (Рисунок 3.3). Для того, чтобы реакция прошла полностью, начальные концентрации фосфорорганических веществ были взяты очень малыми и составляли для ДММФ – 0.08 мМ, для ТМФ – 0.10 мМ, для ТЭФ – 0.035 мМ. По завершении реакции не было зафиксировано исходных веществ, а идентифицированы только следовые количества органического углерода. Полное разложение фосфорорганических веществ в

бескислородной атмосфере (минерализация) может быть описано следующей формальной реакцией [16, 252]:



Стехиометрия этой реакции предполагает, что весь углерод переходит в углекислый газ, а фосфор окисляется до степени окисления +5. Результаты опытов по полному разложению трех фосфорорганических веществ представлены в таблице 3.1.

**Таблица 3.1. Теоретические и экспериментально зафиксированные количества  $CO_2$  и  $H_2$  при полном разложении фосфорорганических веществ. ФК 1%Pt MXB/TiO<sub>2</sub> P25,  $C_{кат} = 0.75$  г/л,  $V_{суп} = 65$  мл.**

Вещество	Начальное количество вещества, мкмоль	Конечное количество веществ			
		$n(CO_2)$ , мкмоль		$n(H_2)$ , мкмоль	
		теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
ДММФ	5.5	17	14	55	55
ТМФ	6.7	20	18	60	59
ТЭФ	2.4	14	14	43	44

Видно, что экспериментально наблюдаемое количество продуктов соответствует предложенным стехиометрическим коэффициентам. Следовательно, предложенное уравнение (3.1) верно: ФК разложение фосфорорганических веществ дает в качестве продуктов только водород, углекислый газ и фосфорную кислоту [98].

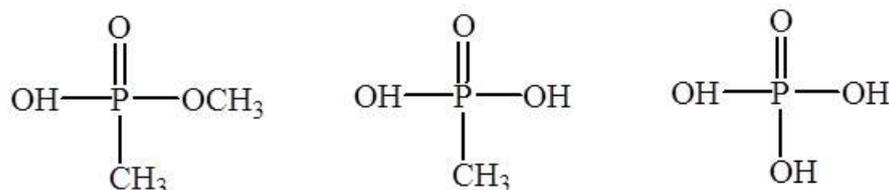
### **3.1.3. Механизм ФК образования водорода из водных растворов фосфорорганических веществ**

Для того чтобы предложить механизм ФК образования водорода, были идентифицированы нелетучие промежуточные продукты бескислородного ФК разложения ДММФ методом хромато-масс-спектрометрии после 12 часов реакции. Ниже представлены эти соединения:

1. Метилметилфосфонат – время удерживания 10.8 мин, основные ионы с  $m/z = 73$  (ион 1 из таблицы 2.5), 147 (ион 2 из таблицы 2.5), 182 (ион 4 из таблицы 2.5), 167 (ион 5 из таблицы 2.5);  $M_w = 110$ .

2. Метилфосфоновая кислота – время удерживания 11.7 мин, основные ионы с  $m/z = 73$  (ион 1 из таблицы 2.5), 147 (ион 2 из таблицы 2.5), 240 (ион 6 из таблицы 2.5);  $M_w = 96$ .

3. Фосфорная кислота – время удерживания 13.2 мин, основные ионы с  $m/z = 73$  (ион 1 из таблицы 2.5), 147 (ион 2 из таблицы 2.5), 299 (ион 3 из таблицы 2.5);  $M_w = 98$  (см. рисунок 3.4).



**Рисунок 3.4 – Продукты ФК бескислородного окисления ДММФ в водных растворах: метилметилфосфонат, метилфосфоновая кислота, фосфорная кислота**

Данные продукты идентичны продуктам, идентифицированным при ФК окислении ДММФ Воронцовым с соавторами [253]. Таким образом, механизм ФК разложения ДММФ в бескислородной среде может быть сходен с ФК окислением ДММФ, однако вместо кислорода полученные интермедиаты доокисляются только ОН-радикалами. Можно полагать, что первой стадией реакции является атака адсорбированной молекулы ДММФ ОН-радикалом или дыркой:



Далее  $\bullet\text{CH}_2\text{O}-\text{P}$  реагирует с ОН-радикалом, образуя фрагменты  $\text{HOCH}_2\text{O}-\text{P}$ , которые гидролизуются с образованием  $\text{HCHO}$  и  $\text{PO}-\text{H}$ .  $\text{CH}_3-\text{P}$  группа окисляется по тому же пути, только требуется большее количество ОН-радикалов.

Одновременно, по механизму, предложенному Herrmann [254], фотогенерированный электрон переходит на частицу платины:



На частице металла протон реагирует с электроном:



Атомы водорода рекомбинируют с образованием молекулярного водорода:



Таким образом, в результате комбинации механизмов, предложенных Воронцовым с соавторами [253] и Herrmann [254], можно предложить механизм бескислородного разложения ДММФ в водных растворах. Этот механизм подтверждается данными по начальной скорости образования водорода и идентифицированными промежуточными продуктами [98].

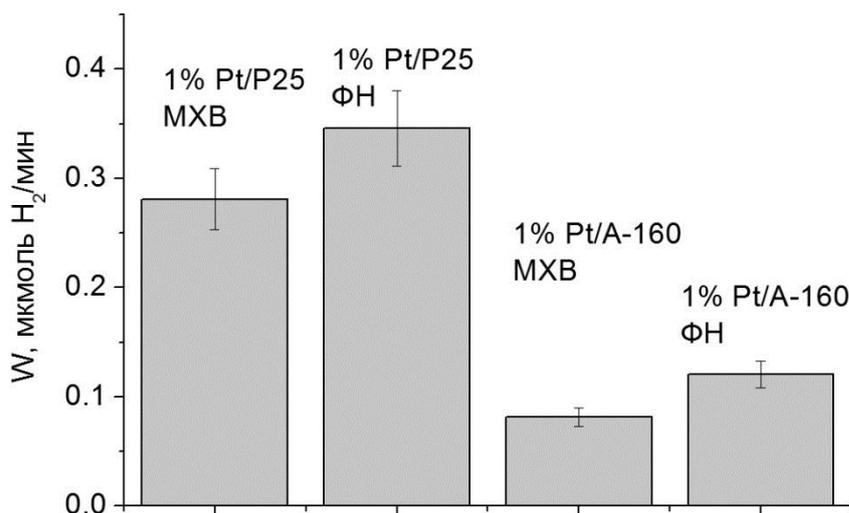
### 3.1.4. Сравнение активности ФК получения водорода

Нами проведено сравнение активности в реакции получения водорода четырех различных ФК на основе диоксида титана, содержащих 1% Pt: TiO<sub>2</sub> P25 MXB, TiO<sub>2</sub> P25 ФН, А-160 MXB, А-160 ФН. ФК А-160, синтезированный методом гидротермального синтеза с введением темплата [255], показал высокую активность в окислении ДММФ. В таблице 3.2 представлены свойства TiO<sub>2</sub> P25 и образца А-160; результаты измеренной активности приведены на рисунке 3.4.

**Таблица 3.2. Сравнение свойств ФК А-160 и коммерческого диоксида титана Degussa P25.  $S_{уд}$  – удельная площадь поверхности,  $V_{пор}$  – объем пор, СРП – средний размер пор, рассчитанный из адсорбционной ветви, РК – размер кристаллитов анатаза.**

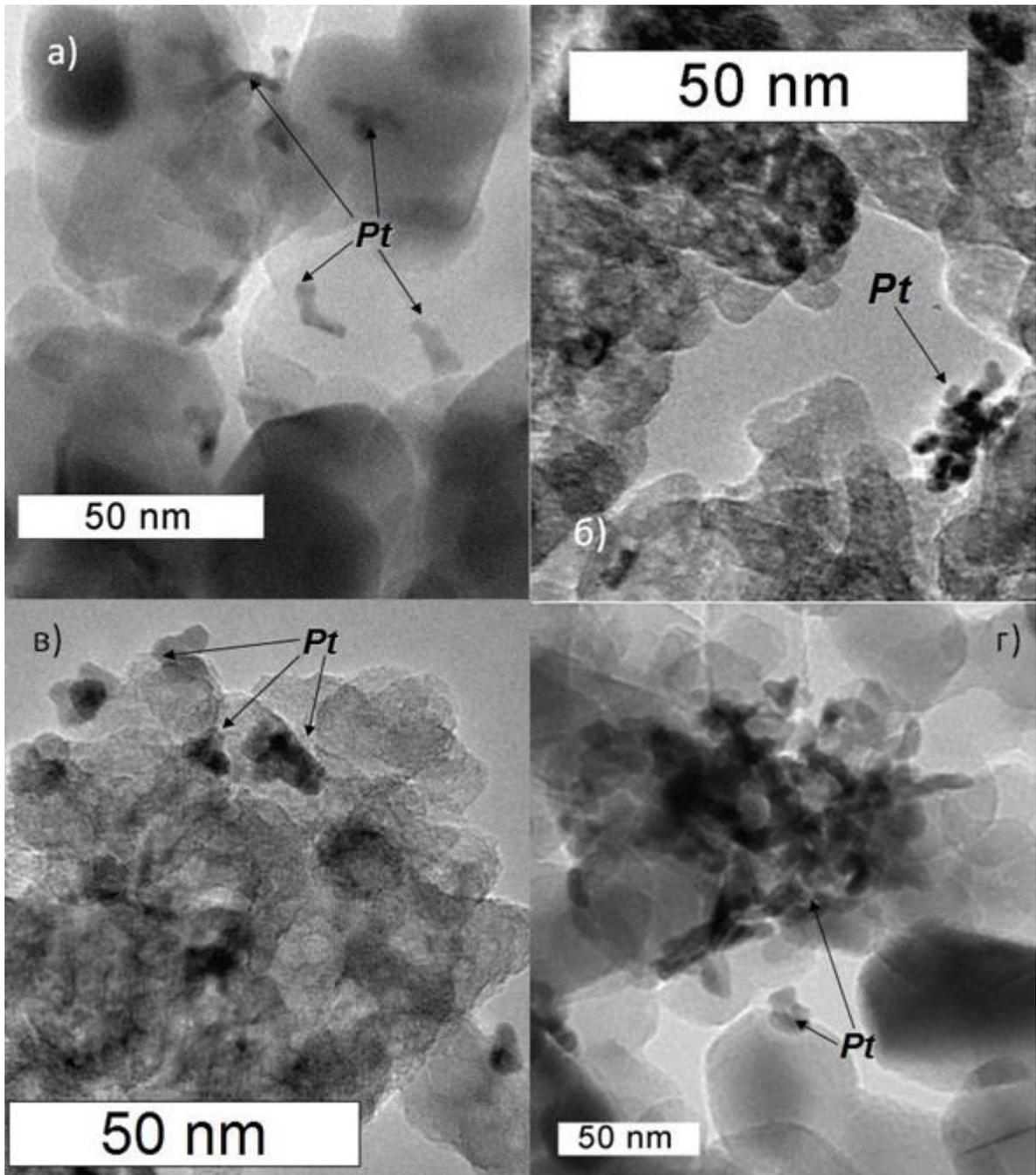
ФК	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	РК, нм	Распределение пор	Анатаз/ рутил, мас. %	$W$ , мкмоль Н <sub>2</sub> ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	
						1% Pt MXB	1% Pt ФН
А-160	107	0.30	20	бимодальное, максимум 8 и 25 нм СРП 15 нм	100/0	97.2	145
TiO <sub>2</sub> P25	57	0.36	25	мономодальное, СРП 25 нм	70/30	337	415

Видно, что ФК на основе диоксида титана А-160 проявляют низкую активность в реакции образования водорода по сравнению с образцами на основе коммерческого диоксида титана Degussa P25; фотонанесение платины дает более высокий результат, чем метод мягкого химического восстановления. Наилучшим для получения водорода является образец 1% Pt ФН/TiO<sub>2</sub> P25.



**Рисунок 3.4 – Активности различных платинированных ФК в реакции образования водорода из водных растворов ДММФ. Условия реакции:  $C_0$  (ДММФ) = 10 мМ,  $C_{\text{кат}}$  = 1 г/л,  $V_{\text{суп}}$  = 65 мл.**

Для того чтобы объяснить высокую активность ФК с фотонанесенной платиной, методом ПЭМ были получены электронные микрофотографии четырех образцов (Рисунок 3.5). При МХВ платины на диоксиде титана Degussa P25 образуются удлиненные частицы металла длиной от 10 до 20 нм, распределенные равномерно по частицам  $\text{TiO}_2$ . В случае ФН платины форма и размер частиц металла примерно такие же, однако они распределены неравномерно. При этом наночастицы платины образуют агрегаты диаметром до 100 нм. В случае ФН платины на образец диоксида титана А-160 формируются агрегаты общим размером примерно 20 нм, состоящие из сферических частиц платины диаметром 2-3 нм. При нанесении платины методом МХВ на образец А-160 образуются агрегированные частицы неправильной формы общим диаметром примерно 10 нм, однако размер первичных частиц в этом случае больше, чем в случае фотонанесения.

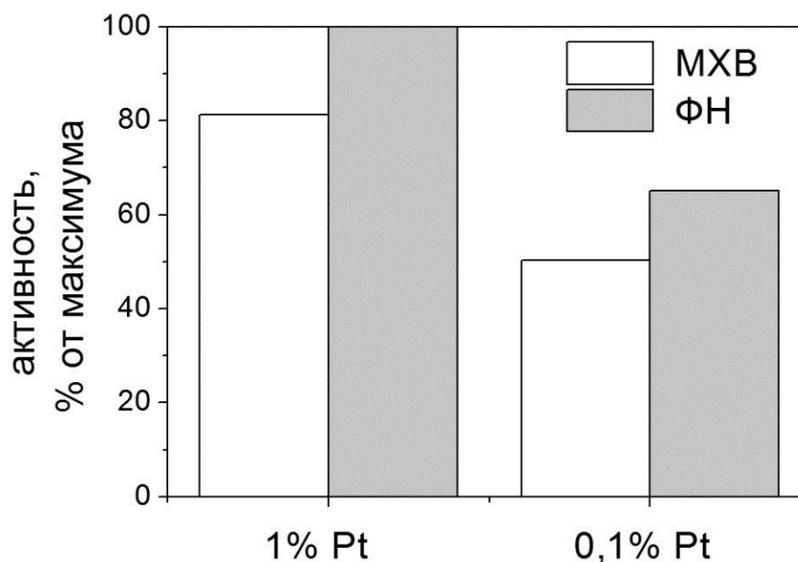


**Рисунок 3.5 – ПЭМ ФК 1% Pt MXB/TiO<sub>2</sub> P25 (а), 1% Pt ФН/А-160 (б), 1% Pt MXB/А-160 (в), 1% Pt ФН/TiO<sub>2</sub> P25 (г).**

Можно сделать вывод о том, что форма частиц платины в большей степени определяется не методом нанесения, а основой (диоксидом титана), на которую наносится благородный металл. При мягком химическом восстановлении платины частицы металла распределены равномерно, а при фотонанесении – неравномерно. Это можно объяснить тем, что ФН происходит только в тех местах, где на поверхность выходят фотогенерированные электроны. Известно, что энергетическое состояние

поверхности неоднородно: в основном электроны выходят в тех местах поверхности, где присутствуют дефекты [35].

Высокую активность в получении водорода проявляют ФК на основе  $\text{TiO}_2$  P25, состоящего из двух фаз – анатаза и рутила – и имеющего относительно низкую удельную поверхность. Активность платинированных ФК на основе мезопористого диоксида титана А-160 в 3-3.5 раза ниже, чем активность платинированных ФК на основе  $\text{TiO}_2$  P25. Известно, что в  $\text{TiO}_2$  P25 реализуются межфазные гетеропереходы анатаз/рутил, вследствие чего ФК на основе этого материала показывают повышенную активность в получении водорода по сравнению с чистым анатазом [35]. Таким образом, фазовый состав и разделение пары электрон-дырка влияет на скорость получения водорода больше, чем текстурные характеристики ФК. В реакции получения водорода более высокую активность проявляют образцы с фотонанесенной платиной. Это можно объяснить тем, что при ФН платина наносится именно в тех местах поверхности диоксида титана, где выходит наибольшее количество электронов, а для ФК получения водорода нужны электроны, находящиеся на частицах металла [35, 98, 256].



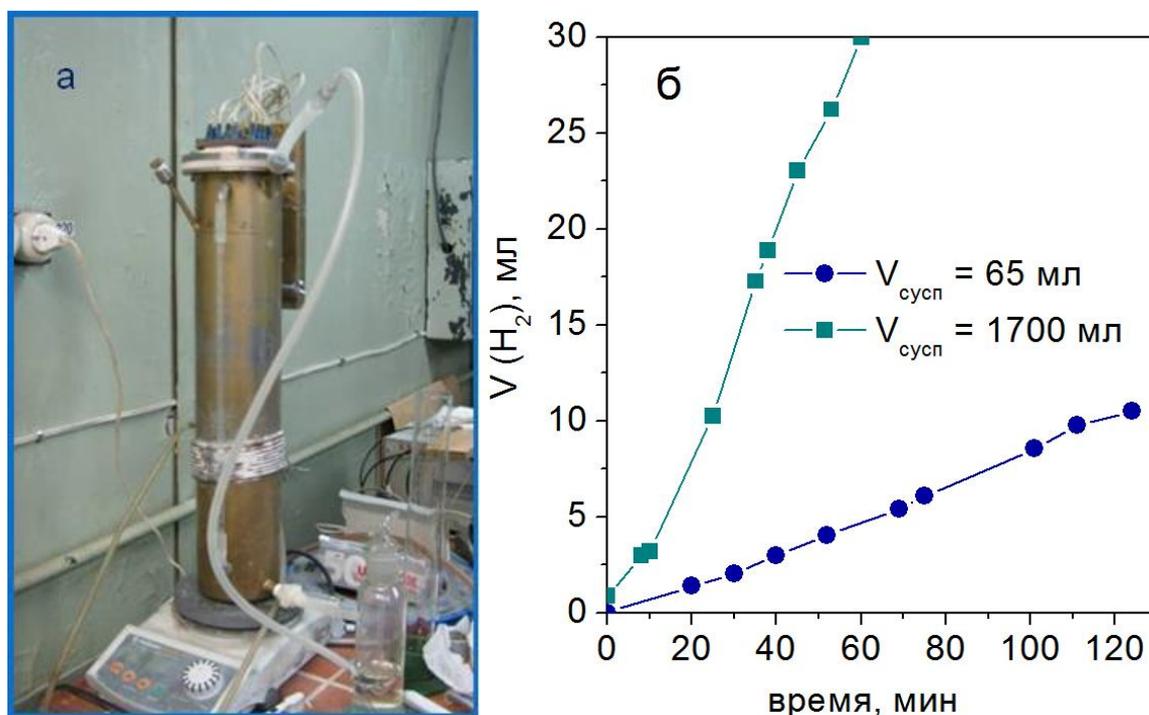
**Рисунок 3.6 – Зависимости активностей ФК Pt/ $\text{TiO}_2$  P25 в получении  $\text{H}_2$  в зависимости от способа нанесения и содержания платины. Условия реакции:  $C_0$  (ДММФ) = 10 мМ,  $C_{\text{кат}}$  = 1 г/л,  $V_{\text{суп}}$  = 65 мл.**

Следующей задачей было уменьшение содержания благородного металла – платины – до 0.1%. Платина была нанесена методами ФН и МХВ на  $\text{TiO}_2$  P25. Полученные результаты приведены на рисунке 3.6. Видно, что при содержании платины 1.0 и 0.1 мас. % метод ФН по приведенным выше причинам более эффективен, чем

метод МХВ. Данный метод позволяет получить высокоактивные материалы для ФК получения водорода при низких затратах благородного металла [98]. Удельная активность ФК 1% Pt ФН /TiO<sub>2</sub> P25 составила 415 мкмоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>, а ФК 0.1% Pt ФН/TiO<sub>2</sub> P25 – 336 мкмоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>, что является довольно высоким значением для подобных систем (см. Таблицу 1.3).

### 3.1.5. Масштабирование процесса ФК получения водорода

Было проведено сравнение получения водорода из водных растворов этанола в реакторах с общим объемом суспензии 65 и 1700 мл в присутствии ФК 2%Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25. Изображение укрупненного ФК реактора представлено на рисунке 3.7 а. В качестве источника излучения в данном реакторе использовали четыре люминесцентных лампы с максимумом испускания при 365 нм (Phillips PL-L, 36 Вт).



**Рисунок 3.7 – Получение водорода в реакторах с общим объемом суспензии 65 и 1700 мл. Условия реакции: T = 20 °C, C<sub>0</sub> (этанола) = 1.7 М, ФК 2%Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25; V<sub>сусп</sub> = 65 мл: C<sub>кат</sub> = 0.77 г/л, источник света – ртутная лампа ДРШ-1000; V<sub>сусп</sub> = 1700 мл: C<sub>кат</sub> = 0.29 г/л, источник света – четыре люминесцентных лампы Phillips PL-L**

Скорость ФК образования водорода в укрупненном реакторе составила 23.3 мкмоль/мин, или 2.8 ммоль г<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>, а в реакторе объемом 65 мл – 3.6 мкмоль/мин и 4.3 ммоль г<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>. Несмотря на то, что удельная скорость на грамм ФК при масштабировании

падает в полтора раза, абсолютная скорость образования водорода – 0.57 мл/мин является довольно высокой. Следовательно, эксперимент по получению водорода в укрупненном реакторе можно считать успешным.

### **3.2. Заключение**

Показано, что ФК разложение водных растворов фосфорорганических веществ в бескислородной среде на платинированном  $\text{TiO}_2$  приводит к образованию водорода. Скорость выделения водорода растет с ростом концентрации субстрата. Предложен механизм бескислородного разложения ДММФ.

Проведено сравнение активности в реакции ФК получения водорода различных ФК на основе диоксида титана, содержащих платину. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что метод фотонанесения является предпочтительным по сравнению с методом мягкого химического восстановления платины. Показано, что метод ФН позволяет получить высокоактивные материалы для ФК получения водорода при низких затратах благородного металла.

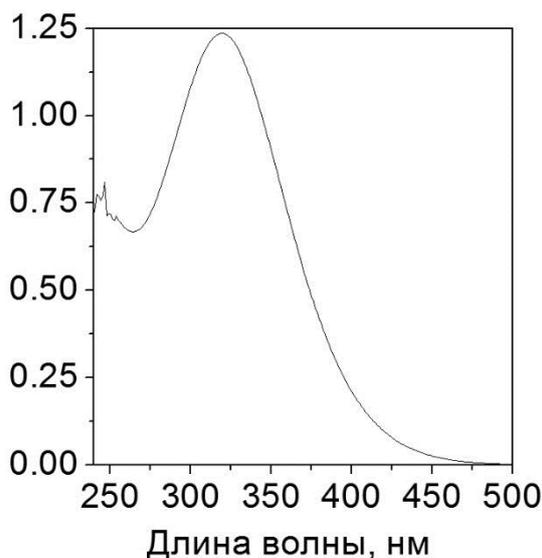
Показана возможность масштабирования процесса ФК получения водорода.

## ГЛАВА 4. ФК получение водорода и кислорода из водных растворов солей $Ce^{4+}/Ce^{3+}$

Как показано в литературном обзоре, кроме разработки собственно ФК систем получения водорода, большой интерес вызывает исследование ФК полного разложения воды на кислород и водород с различными системами-переносчиками зарядов, среди которых наиболее перспективной считается система  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ . В данном направлении остаются невыясненными вопросы поиска высокоэффективного ФК и возможности функционирования системы при различных условиях.

### 4.1. Исследование возможности ФК получения водорода и кислорода в водных растворах солей церия

Нами были проведены исследования по ФК получению водорода и кислорода под действием УФ-излучения из водных растворов сульфата церия(III) и сульфата церия(IV). Были исследованы кинетические зависимости и синтезированы ФК получения водорода и кислорода под действием излучения УФ-диапазона.

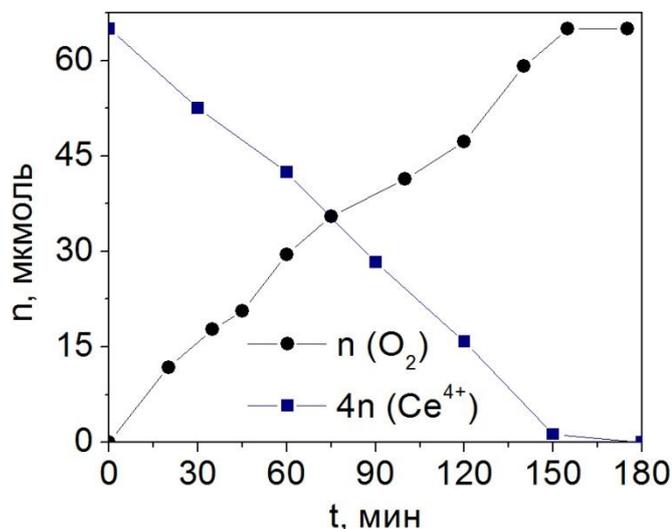


**Рисунок 4.1 – Спектр поглощения 0.4 мМ раствора сульфата церия (IV), длина кюветы  $l = 1$  см**

Как описано ранее, в системе переноса зарядов  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  с пространственно-разделенными полупроводниками в качестве ФК реакции протекают в соответствии с рисунком 1.3. На одном ФК при использовании раствора  $Ce_2(SO_4)_3$  будет идти процесс образования водорода согласно уравнениям (литобзор), а на другом ФК при использовании раствора  $Ce(SO_4)_2$  идут реакции (литобзор).

Перед началом экспериментов были сняты спектры поглощения растворов сульфатов церия(III) и церия(IV). На рисунке 4.1 представлен спектр поглощения сульфата церия(IV). Видно, что данный раствор хорошо поглощает и в видимой, и в УФ-области спектра. Оптическая плотность 0.4 мМ раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  равна 0.56 ( $l = 1$  см) на длине волны 365 нм, а оптическая плотность  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 с концентрацией раствора 33 мг/л приблизительно равна 0.35 ( $l = 1$  см). Для лучшего поглощения света ФК было решено увеличить концентрацию  $\text{TiO}_2$  до 0.75 г/л, чтобы оптическая плотность суспензии ФК была выше оптической плотности  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .

Согласно результатам, полученным Bamwenda и Arakawa [26], для образования кислорода из растворов, содержащих ионы  $\text{Ce}^{4+}$ , необходимо присутствие ФК и УФ света. В первичных экспериментах было измерено количество кислорода, полученного из раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , содержащего ФК 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25, при облучении полным светом ртутной лампы ДРШ-1000 (рисунок 4.2). Этот ФК был выбран, как показавший высокую активность в получении водорода из водных растворов фосфорорганических веществ и при этом более простой в приготовлении, чем, например, ФК 1% Pt ФН/ $\text{TiO}_2$  P25.

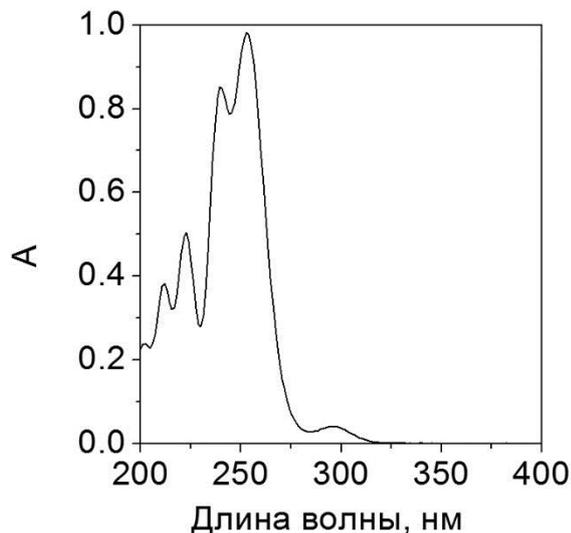


**Рисунок 4.2 – Зависимость количества образовавшегося  $\text{O}_2$  от времени.  $S_{\text{кат}} = 0.75$  г/л,  $C_0(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 4$  мМ,  $V_{\text{суп}} = 65$  мл, ФК – 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25.**

На рисунке 4.2 показано, что в течение эксперимента количество кислорода увеличивается с постоянной скоростью, а потом выходит на плато. Здесь же представлен второй график, который показывает падение концентрации ионов  $\text{Ce}^{4+}$ .

Количество образовавшегося кислорода соответствует количеству ионов  $\text{Ce}^{4+}$ , перешедших в ионы  $\text{Ce}^{3+}$  согласно уравнению (1.6).

Были проведены предварительные опыты по исследованию ФК образования водорода. На рисунке 4.3 показан спектр поглощения сульфата церия(III).



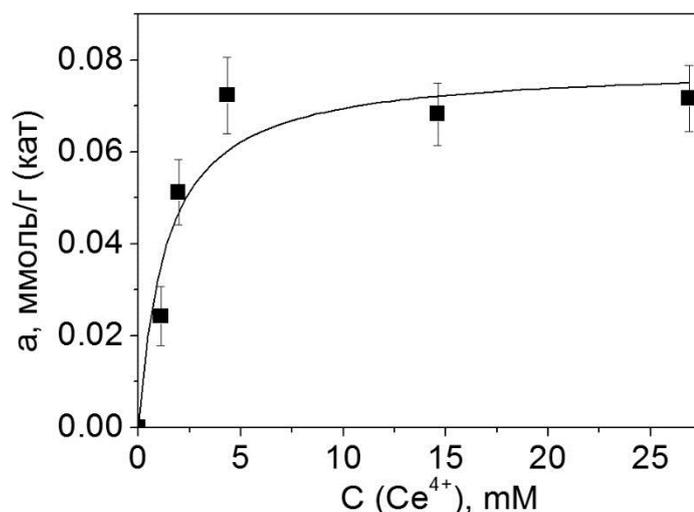
**Рисунок 4.3 – Спектр поглощения растворов сульфата церия(III), длина кюветы  $l = 1$  см,  $C(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.8$  мМ.**

Видно, что в спектре поглощения водного раствора сульфата церия(III) имеется два основных пика в 223 и 253 нм, поглощения излучения с длинами волн больше 320 нм не зафиксировано. Известно, что диоксид титана поглощает на длинах волн менее 390 нм, а ртутная лампа высокого давления имеет непрерывный спектр с максимумами при длинах волн 310, 365, 380, 405, 440, 555 и 585 нм. Таким образом, в отличие от ионов  $\text{Ce}^{4+}$ , ионы  $\text{Ce}^{3+}$  не конкурируют с диоксидом титана за поглощение света.

Были проведены эксперименты по ФК получению водорода из водного раствора 2 мМ сульфата церия(III) под действием полного света ртутной лампы ДРШ-1000 без ФК и в присутствии 1% Pt MXB/TiO<sub>2</sub> P25 при pH = 1.2. Показано, что и без ФК при облучении раствора  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  наблюдается получение водорода. Однако расчеты показали, что скорость получения водорода в присутствии ФК (0.03 мкмоль/мин) в 10 раз выше, чем скорость фотохимического образования водорода без катализатора (~0.003 мкмоль/мин). Как показано на рисунке 3.1, при облучении воды в присутствии ФК без субстрата наблюдается лишь незначительное образование водорода.

Сравнение данных показывает, что скорость ФК образования кислорода примерно на порядок выше скорости ФК образования водорода в сходных условиях. Нами были

предприняты попытки построить изотерму адсорбции ионов церия(III) и церия(IV) на поверхности платинированного диоксида титана.



**Рисунок 4.4 – Изотерма адсорбции  $\text{Ce}^{4+}$  из водного раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  на поверхности ФК 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25.  $C_{\text{кат}} = 50$  г/л, pH = 0.5,  $V_{\text{суп}} = 65$  мл.**

На рисунке 4.4 показана изотерма адсорбции катионов  $\text{Ce}^{4+}$  на поверхности ФК 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25. Видно, что адсорбция увеличивается с увеличением равновесной концентрации в диапазоне низких концентраций и достигает плато при концентрации  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \sim 5$  mM. Точки были аппроксимированы уравнением изотермы Лэнгмюра [257].

$$A = a_m \times \frac{K_a \times C_a}{1 + K_a \times C_a}, \quad (4.1)$$

где  $a$  – адсорбция, ммоль/г ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ );  $a_m$  – емкость монослоя, ммоль/г (кат);  $K_a$  – константа адсорбции,  $\text{mM}^{-1}$ ; и  $C_a$  – равновесная концентрация, mM. Можно отметить, что теоретическая кривая хорошо аппроксимирует экспериментальные данные: рассчитанная  $K_a$  равна  $0.76 \pm 0.31 \text{ mM}^{-1}$ ;  $a_m = 0.078 \pm 0.007$  ммоль/г (кат). Необходимо иметь в виду, что площадь поверхности  $\text{TiO}_2$  P25 равна  $57 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $a_m = 1.3 \times 10^{-3}$  ммоль/ $\text{м}^2$  или  $7.8 \times 10^{17}$  ионов/ $\text{м}^2$ . Поэтому один катион  $\text{Ce}^{3+}$  занимает  $1.3 \times 10^{-18} \text{ м}^2$  или  $\sim 1 \text{ нм}^2$ . Поскольку это довольно большая площадь, то весьма вероятно, что катионы  $\text{Ce}^{3+}$  адсорбируются в более сложной форме, например, в форме  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ . Отрицательно заряженные комплексные ионы могут быть адсорбированы на положительно заряженную в кислых средах поверхность диоксида титана.

Далее исследовалась адсорбция катионов  $\text{Ce}^{4+}$  на поверхности ФК 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25. Зафиксировать адсорбцию  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  не удалось даже при варьировании

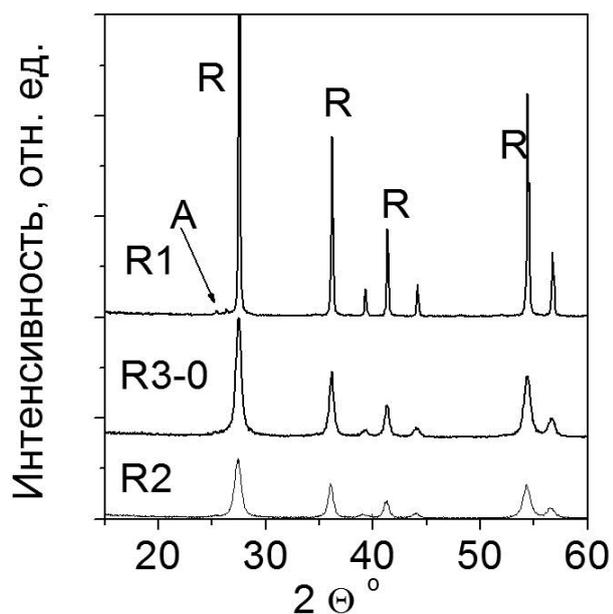
в широком диапазоне концентрации ФК и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Таким образом, ощутимая разница в скорости образования кислорода и водорода может объясняться заметной адсорбцией субстрата для получения  $\text{O}_2$  – ионов  $\text{Ce}^{4+}$  – и неудовлетворительной адсорбцией субстрата для получения  $\text{H}_2$  – ионов  $\text{Ce}^{3+}$  [252].

Для эффективного разложения воды в системах-переносчиках заряда необходимо синтезировать активные ФК как образования кислорода, так и образования водорода. В этой связи на следующем этапе были разработаны методы синтеза ФК образования кислорода и водорода из водных растворов солей  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ .

#### **4.2. Синтез и исследование ФК на основе диоксида титана для получения кислорода и водорода под действием УФ-света**

Для получения кислорода из водных растворов  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и водорода из водных растворов  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  был синтезирован ряд ФК, свойства которых представлены в таблице 4.2. В работе исследовались образцы рутила (аббревиатуры R1-R3) и анатаза (аббревиатура A-160). Подробно методы синтеза исследуемых образцов представлены в главе «Материалы и методы». В качестве образцов сравнения использовали два коммерческих образца диоксида титана: P25 (Таблица 3.2), и Nombifine N, который на 100 % состоит из анатаза с удельной поверхностью более  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ .

На рисунке 4.5 представлены порошковые рентгенограммы ФК R1, R2 и R3-0. Показано, что ФК R2 и R3-0 состоят полностью из рутила, лишь в рентгенограмме образца R1 присутствует небольшой пик анатаза при  $2\Theta = 25,5^\circ$ . Таким образом, синтез диоксида титана путем гидролиза органического предшественника в растворах соляной кислоты приводит к образованию фазы рутила даже при низкой температуре, что подтверждает ранее опубликованные результаты по синтезу ФК активного рутила [248, 258, 259].



**Рисунок 4.5 – Порошковые рентгенограммы ФК R1, R2 и R3-0. На рисунке буквой «R» обозначены пики рутила, а буквой «A» – анатаза.**

Размер наночастиц образцов рутила в направлениях, перпендикулярных различным граням, был рассчитан с использованием уравнения Шеррера (2.6). По данным, представленным в таблице 4.1, можно сделать вывод о том, что частицы образца R3-0 и R2 вытянуты по направлению, перпендикулярному грани (1 0 1), а частицы образца R1, вероятно, имеют сферическую форму. Асимметричная форма частиц благоприятствует пространственному разобщению фотогенерированных зарядов, кроме того, такие частицы имеют большее отношение поверхности к объему, что должно положительно влиять на ФК активность [35].

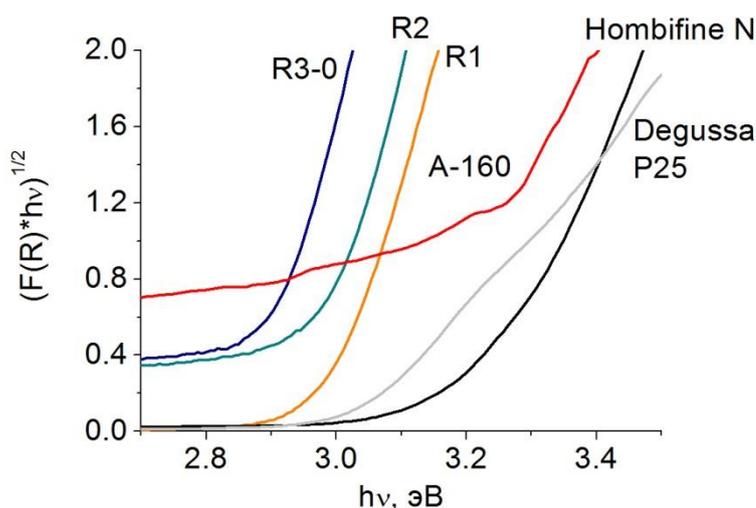
**Таблица 4.1. Средний размер частиц образцов R1, R2 и R3-0 в направлениях, перпендикулярных различным граням, рассчитанный с использованием уравнения Шеррера.**

Грань	R3-0, нм	R2, нм	R1, нм
(1 1 0)	13±1	11±1	43±3
(1 0 1)	20±1	17±1	45±3
(1 1 1)	18±1	16±1	42±3
(2 1 1)	18±1	12±1	43±3

**Таблица 4.2. Свойства ФК на основе диоксида титана, синтезированных для получения водорода и/или кислорода под действием УФ-света.  $S_{уд}$  – удельная площадь поверхности,  $V_{пор}$  – объем пор, СРП – средний размер пор, рассчитанный из адсорбционной ветви.**

№	ФК	$E_g$ , эВ	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	Распределение пор	СРП, нм	Фазовый состав
1	Hombifine N	3.2	336	0.38	мономодальное	13	100% анатаз
2	Degussa P25	3.0	57	0.36	мономодальное	25	80% анатаз, 20% рутил
3	R1	2.9	10	0.03	мономодальное	13	99% рутил, 1% анатаз
4	R2	3.0	32	0.10	мономодальное	12	100% рутил
5	R3-0	2.9	54	0.38	мономодальное	28	100% рутил
6	R3-500	-	63	0.41	мономодальное	26	100% рутил
7	R3-750	-	62	0.33	мономодальное	22	100% рутил
8	R4	-	41	0.20	мономодальное	20	100% рутил
9	A-160	3.1	107	0.30	бимодальное	15 (максимумы – 8 и 25 нм)	100% анатаз
10	Degussa P25 МХВ	-	57	0.36	мономодальное	25	80% анатаз, 20% рутил
11	Degussa P25 ФН	-	57	0.36	мономодальное	25	80% анатаз, 20% рутил

Были получены СДО синтезированных ФК и коммерческих образцов диоксида титана. Согласно уравнению (2.5) были рассчитаны коэффициенты адсорбции  $F(R)$ . На рисунке 4.6 представлены графики функции  $(F(R) \times h\nu)^{1/2}$  для непрямого перехода в образцах диоксида титана. Известно, что путем построения касательной к данному графику до пересечения с горизонтальной осью  $X$  можно рассчитать ширину запрещенной зоны ФК.



**Рисунок 4.6 – Трансформированная функция Кубелка-Мунка для исследуемых образцов диоксида титана**

Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице 4.2. Видно, что для образцов анатаза A-160 и Hombifine N ширина запрещенной зоны составляет 3.1-3.2 эВ, для образца  $TiO_2$  P25, состоящего из анатаза и рутила, данная величина составляет 3 эВ, а для образцов рутила – около 2.9 эВ, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [88].

В таблице 4.2 представлены текстурные характеристики ФК, такие как удельная поверхность, объем пор и особенности распределения пор по размерам. Видно, что  $TiO_2$  Hombifine N имеет наиболее высокую удельную поверхность, а  $TiO_2$  P25 и образцы серии R3 – наибольший средний диаметр пор. Ранее указано, что образец диоксида титана A-160, полученный методом гидротермального синтеза с введением темплата, имеет бимодальное распределение пор (Таблица 3.1). Образцы R3-500 и R3-750, также синтезированные с введением темплата – полиэтиленгликоля, имеют довольно высокую для рутила удельную поверхность 60 м<sup>2</sup>/г. Следует отметить, что нанесение 1 % по массе платины не влияет на текстурные характеристики образцов диоксида титана, как показано на примере образцов  $TiO_2$  P25, 1% Pt MXB/  $TiO_2$  P25 и 1% Pt ФН/ $TiO_2$  P25 [35].

**Таблица 4.3 – Активности синтезированных ФК в процессах образования кислорода и водорода. Условия реакции:  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л,  $V_{\text{суп}} = 65$  мл; для получения  $\text{H}_2$ :  $C_0(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3) = 2$  мМ,  $\text{pH} = 1$ ; для получения  $\text{O}_2$ :  $C_0(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 2$  мМ,  $\text{pH} = 0.4$ . Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000.**

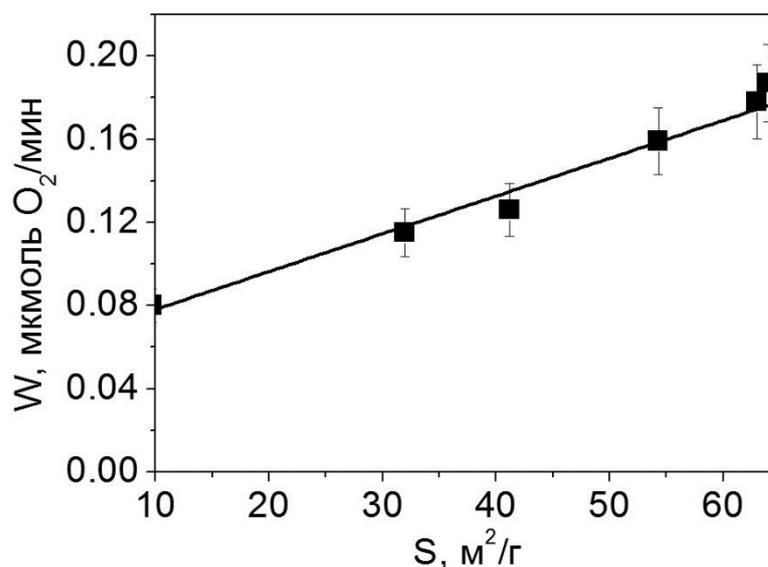
ФК	$W_0$ , мкмоль $\text{O}_2$ /мин	$W_0$ , мкмоль $\text{H}_2$ /мин
Hombifine N	0.040	-
Degussa P25	0.130	0.002
R1	0.080	-
R2	0.115	-
R3-0	0.159	-
1% Pt/R3-0 MXB	0.243	-
0.3% Pt/R3-0 ФН	0.209	-
R3-500	0.187	-
R3-750	0.178	-
R4	0.126	-
A-160	0.050	-
1% Pt/Degussa P25 MXB	0.219	0.029
1% Pt/Degussa P25 MXB/ $\text{SO}_4$	0.258	0.034
1% Pt/Degussa P25 MXB/ $\text{PO}_4$	-	0.029
1% Pt/Degussa P25 MXB/F01	-	0.029
1% Pt/Degussa P25 MXB/F1	-	0.023
1% Pt/Degussa P25 ФН	0.306	0.026
1% Pt/Hombifine N MXB	-	0.009
1% Pt/A-160 MXB	-	0.023
1% Pt/A-160 ФН	-	0.012

Проведены опыты по ФК получению кислорода из водных растворов  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и водорода из водных растворов  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  под действием излучения УФ-диапазона с использованием синтезированных ФК. Результаты представлены в таблице 4.3. Видно, что относительно высокая скорость ФК образования кислорода наблюдается при использовании образцов рутила и коммерческого двухфазного  $\text{TiO}_2$  P25. Самая высокая скорость образования кислорода для диоксида титана без благородных металлов

наблюдается для образцов R3-500 и R3-750, синтезированных с введением темплата и имеющих удельную поверхность  $\sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$ . При этом даже образец рутила R1 с низкой удельной поверхностью  $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$  проявляет достаточную активность в целевом процессе образования кислорода, примерно в 2 раза выше, чем образцы анатаза Nombifine N и A-160 с высокой удельной поверхностью. Таким образом, определяющим оказывается фазовый состав, а не текстурные характеристики ФК.

Высокая активность рутила по сравнению с анатазом может объясняться комплексом факторов. Во-первых, рутил имеет более узкую ширину запрещенной зоны, чем анатаз – 2.9 и 3.2 эВ, что соответствует краю поглощения  $\sim 430$  или  $\sim 390$  нм. Это особенно важно при ФК получении кислорода с использованием в качестве акцептора электронов водного раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , так как данный раствор поглощает области 250-400 нм и таким образом конкурирует с ФК за поглощение квантов света. Так, оптическая плотность 1.3 М водного раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  составляет 0.55 на длине волны 390 нм и 0.05 на длине 430 нм. Электрохимический потенциал потолка валентной зоны анатаза и рутила имеет примерно одинаковое значение в диапазоне 2.8-3.0 В отн. НВЭ (см. рисунок 1.4), следовательно, разница в активности может определяться различной мобильностью фотогенерированных зарядов и скоростью переноса электрона из зоны проводимости полупроводника на  $4f$ -орбиталь гидратированного иона  $\text{Ce}^{4+}$  [209].

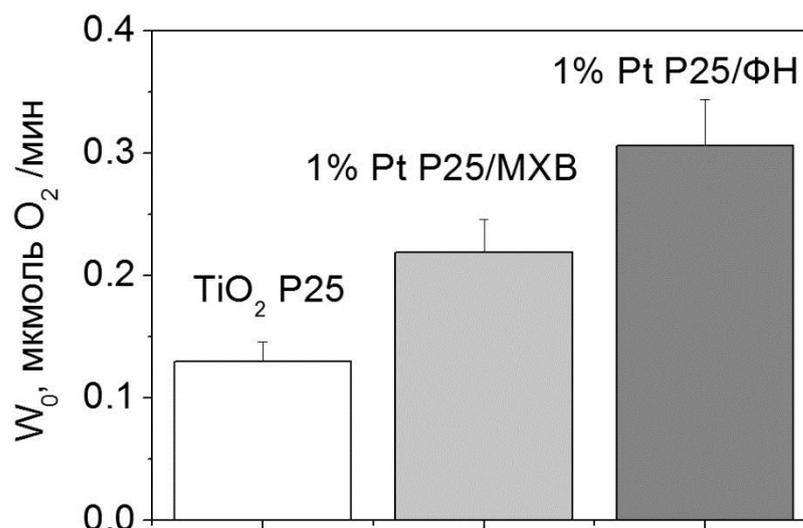
Была получена зависимость скорости получения кислорода от удельной поверхности ФК на основе рутила, синтезированных различными способами (образцы 3-8 из таблицы 4.2, рисунок 4.7). Видно, что начальная скорость образования кислорода линейно растет с увеличением площади поверхности диоксида титана даже при различных методах синтеза образцов. Таким образом, для ФК с одинаковым фазовым составом и схожими поверхностными свойствами величина площади поверхности является решающим фактором, который влияет на ФК активность. Этот эффект, очевидно, связан с увеличением скорости переноса электронов на границе полупроводника с ростом площади поверхности [35].



**Рисунок 4.7 – Зависимость скорости образования  $O_2$  от площади поверхности ФК.**

**Условия:**  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л,  $V_{\text{сусп}} = 65$  мл,  $C_0(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 2$  мМ,  $\text{pH} = 0.4$ .

Авторы [214] предполагают, что недопированные ФК являются более подходящими для получения кислорода, поскольку в отсутствие благородных металлов затруднена побочная реакция выделения водорода из воды по уравнению (1.2). Чтобы проверить данное предположение, была измерена активность у нескольких платинированных образцов диоксида титана. Платину наносили на диоксид титана методами ФН и МХВ. На рисунке 4.8 показаны скорости получения кислорода на чистом и платинированном ФК  $\text{TiO}_2$  P25.

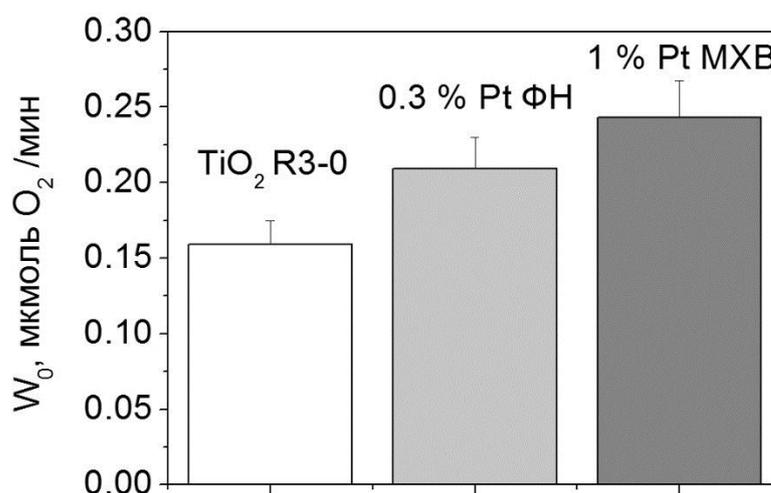


**Рисунок 4.8 – Зависимость скорости получения  $O_2$  от метода нанесения Pt на  $\text{TiO}_2$**

**P25. Условия:**  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л,  $V_{\text{сусп}} = 65$  мл,  $C_0(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 2$  мМ,  $\text{pH} = 0.4$ .

Из данных, представленных на рисунке 4.8, видно, что платинирование привело к увеличению ФК активности  $\text{TiO}_2$  P25. Фотонанесенная платина увеличивает скорость получения кислорода почти в 2.5 раза, тогда как нанесение платины методом МХВ увеличивает скорость в 1.7 раз. Таким образом, платину предпочтительнее наносить методом ФН. Можно предположить, что при ФН платины наночастицы металла формируются в основном в тех местах поверхности, где присутствуют дефекты, что позволяет синтезировать активные ФК.

Далее исследовалось нанесение платины методами ФН и МХВ на поверхность образца рутила R3-0 (рисунок 4.9). При ФН на образец R3-0 возникла проблема достижения надлежащего содержания платины на ФК. Даже после длительного времени нанесения платины (6 часов) и добавления избытка  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , наивысшее содержание Pt составляло 0.3 % по массе.



**Рисунок 4.9 – Зависимость скорости получения  $\text{O}_2$  от метода нанесения платины (1 масс. %) на  $\text{TiO}_2$  R3-0. Условия:  $C(\text{кат}) = 0.75$  г/л,  $V_{\text{суп}} = 65$  мл,  $C_0(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 2$  мМ,  $\text{pH} = 0.4$ .**

На рисунке 4.9 показано, что платина, нанесенная методом МХВ, увеличивает активность рутила в 1.5 раз при массовой доле Pt 1%, почти как в случае с  $\text{TiO}_2$  P25, в то время как нанесение Pt методом ФН (0.3 масс. %) увеличивает активность только в 1.3 раза, по-видимому, из-за низкого содержания благородного металла. Из полученных данных следует, что ФК 1% Pt ФН/ $\text{TiO}_2$  P25 является самым активным. Трудности в ФН платины на поверхность рутила могут быть объяснены низкой мобильностью электронов в рутите по сравнению с анатазом [260].

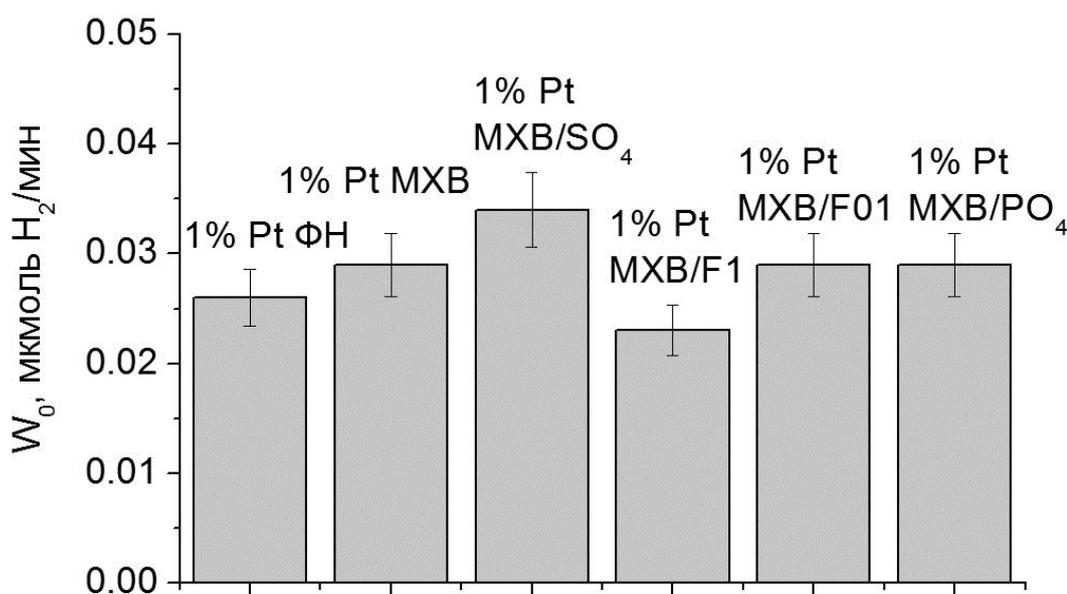
Для исследования влияния кислотной обработки на активность поверхность ФК 1% Pt МХВ/ $\text{TiO}_2$  P25 была обработана серной кислотой (см. Таблицу 3.5). По результатам, представленным в таблице 3.5, можно сделать вывод, что обработка серной кислотой увеличивает скорость образования  $\text{O}_2$  примерно на 20%. Катионы  $\text{Ce}^{4+}$ , скорее всего, образуют комплексы с  $\text{SO}_4^{2-}$  группами, адсорбированными на поверхности диоксида титана, поэтому адсорбция  $\text{Ce}^{4+}$  увеличивается, а также возрастает скорость образования кислорода [35].

Для эффективного разложения воды в системах-переносчиках заряда необходимо синтезировать активные ФК получения водорода. В ходе проделанной работы исследовалось влияние фазового состава диоксида титана и метода нанесения платины. Результаты по исследованию ФК активности синтезированных образцов в реакции образования водорода из водных растворов  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  представлены в таблице 4.3. Недопированный диоксид титана не проявляет активности в целевом процессе. Среди образцов  $\text{TiO}_2$  с платиной (1 масс. %), нанесенной на поверхность методом МХВ, самую высокую активность показал ФК 1% Pt МХВ/ $\text{TiO}_2$  P25. Следует отметить, что для платинированных образцов рутила образование  $\text{H}_2$  под действием УФ-излучения не зафиксировано. Это объясняется положением дна зоны проводимости рутила (см. рисунок 1.4), +0.1 В отн. НВЭ при  $\text{pH} = 0$ , что затрудняет образование  $\text{H}_2$  согласно реакции (1.2). В отличие от рутила, положение дна зоны проводимости анатаза составляет -0.1 В отн. НВЭ при  $\text{pH} = 0$  (литобзор). Образцы, состоящие на 100% из анатаза, А-160 и Hombifine N, имеют ненулевую активность в получении  $\text{H}_2$  из водных растворов  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ , однако скорость получения водорода с использованием данных образцов ниже, чем скорость в случае ФК 1% Pt МХВ/ $\text{TiO}_2$  P25. Относительно высокая скорость может объясняться наличием фазы анатаза и межфазных гетеропереходов анатаз/рутил.

Далее исследовалась активность ФК на основе анатаза А-160 и  $\text{TiO}_2$  P25 с 1% Pt по массе, нанесенной методами ФН и МХВ. В случае ФК  $\text{TiO}_2$  P25 скорость образования водорода была примерно одинаковой при использовании обоих методов нанесения и составляла  $\sim 0.03$  мкмоль  $\text{H}_2$ /мин. При нанесении платины на поверхность ФК А-160, скорость образования  $\text{H}_2$  в случае использования метода МХВ в два раза выше, чем в случае использования метода ФН. В разделе 3.1.4 было показано, что для ФК образования водорода из водных растворов органических веществ использование

метода ФН платины на поверхность  $\text{TiO}_2$  является более эффективным. Несовпадение результатов по выбору предпочтительного метода нанесения платины для ФК образования водорода из водных растворов органических веществ и сульфата церия(III) объясняется различными механизмами адсорбции катионов церия и органических веществ на поверхности платинированного  $\text{TiO}_2$ .

Для повышения активности ФК были проведены опыты по обработке образца 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25 различными кислотами (рисунок 4.10). Ранее было высказано предположение о том, что низкая скорость ФК образования водорода вызвана низкой адсорбцией донора электронов – катионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Известно, что данные катионы образуют комплексные ионы с рядом анионов. В данной работе производили модификацию поверхности  $\text{TiO}_2$  анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Видно, что обработка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  увеличивает активность ФК в образовании водорода на 20 %.



**Рисунок 4.10 – Зависимость скорости образования водорода от кислотной предобработки ФК 1% Pt/ $\text{TiO}_2$  P25.  $C_0(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.03$  мМ, pH = 1,  $C(\text{кат}) = 0.75$  г/л,  $V_{\text{суп}} = 65$  мл.**

Механизм увеличения активности ФК, вероятно, тот же самый, как в случае образования  $\text{O}_2$ : катионы  $\text{Ce}^{3+}$  формируют устойчивые комплексы с сульфатными группами на поверхности  $\text{TiO}_2$ , что увеличивает адсорбцию субстрата и, соответственно, скорость целевого процесса. Обработка платинированного  $\text{TiO}_2$  концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  не изменяет ФК активность вероятно из-за того, хотя известно, также образуют устойчивые комплексы с катионами  $\text{Ce}^{3+}$  [35].

Было показано, что при предобработке  $\text{H}_2\text{SO}_4$  диоксид титана частично растворяется, поэтому на поверхности образуется большое количество сульфатных групп [261]. Фосфорная кислота не настолько сильная, как серная, соответственно, замещение гидроксильных групп на фосфатные группы на поверхности диоксида титана идет хуже, и количество фосфатных групп на поверхности ФК не является достаточным для заметного увеличения адсорбции катионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Обработка 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25 раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  с концентрацией 0.01 М также не изменяет активность, тогда как обработка этого ФК  $\text{NH}_4\text{F}$  с концентрацией 0.1 М отрицательно влияет на активность. Возможно, фторид-ионы замедляют процесс ФК образования  $\text{H}_2$ , работая как центры рекомбинации электрон-дырочных пар.

Таким образом, наивысшую активность в образовании  $\text{H}_2$  из водных растворов  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  в условиях экспериментов показал ФК 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25, обработанный  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Скорость образования водорода составила 0.034 мкмоль/мин, квантовая эффективность – 0.07 % (в расчете на один перенесенный электрон). В сходных условиях максимальная активность в ФК образовании кислорода из водных растворов  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  составила 0.31 мкмоль/мин, квантовая эффективность – 0.61% (в расчете на один перенесенный электрон).

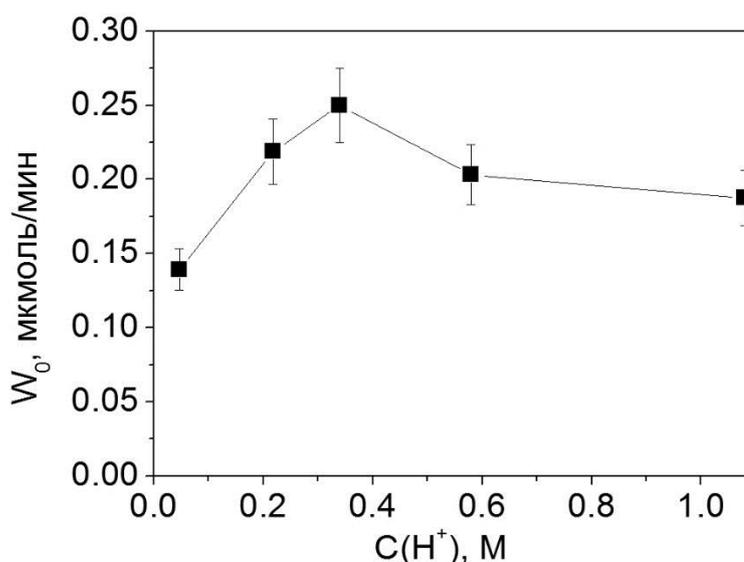
К сожалению, значения как скоростей, так и квантовых эффективностей образования водорода и кислорода довольно малы. Как показано в обзоре литературы, скорость процессов в водных суспензиях полупроводниковых ФК зависит не только от выбора ФК, но и от конкретных условий проведения эксперимента, таких как рН реакционной суспензии, концентрация субстрата и ФК. Поэтому было исследовано влияние ряда параметров проведения процесса на скорость ФК образования кислорода из водных растворов  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и водорода из водных растворов  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ .

#### **4.3. Исследование кинетических зависимостей ФК получения кислорода**

Основными параметрами, влияющими на квантовую эффективность ФК процессов, являются: рН реакционной суспензии, концентрация субстрата и ФК. Для экспериментов по получению кинетических зависимостей образования кислорода и водорода использовали ФК 1% Pt MXB/ $\text{TiO}_2$  P25, который оказался одним из самых активных и в реакции образования  $\text{H}_2$ , и в реакции образования  $\text{O}_2$ , при этом он относительно прост в приготовлении. Последнее важно, исходя из того, что для

экспериментов по варьированию различных параметров необходимо синтезировать большое количество ФК с неизменными свойствами.

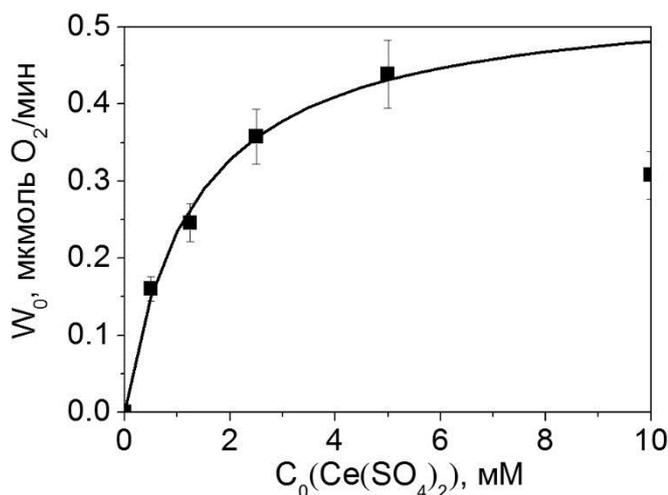
При исследовании скорости образования  $O_2$  от концентрации  $H_2SO_4$  была получена зависимость, представленная на рисунке 4.11. Показано, что наблюдается слабый максимум приблизительно в 0.3 М, поэтому эта концентрация была выбрана для дальнейших исследований.



**Рисунок 4.11 – Зависимость начальной скорости образования  $O_2$  от концентрации протонов в суспензии.  $C_{кат} = 0.75$  г/л,  $C_0(Ce(SO_4)_2) = 2$  мМ,  $V_{сусп} = 65$  мл, ФК – 1% Pt MXB/TiO<sub>2</sub> P25.**

Следует отметить, что сульфат церия(IV) плохо растворяется в воде, поэтому в процессе приготовления раствора добавлялась серная кислота. Известно, что увеличение pH приводит к осаждению  $Ce(OH)_4$ , а также к формированию комплексных ионов  $Ce(OH)_3^+$  и  $Ce(OH)_2^{2+}$  в растворе [209], что приводит к уменьшению скорости ФК образования кислорода. Протоны являются продуктами реакции ФК образования кислорода (см. уравнение (1.3)), поэтому при высокой кислотности среды реакция затрудняется термодинамически. Слабый максимум при концентрации протонов 0.3 М связан с наличием двух конкурирующих факторов – уменьшением окислительно-восстановительного потенциала реакции образования  $O_2$  и увеличением количества ионов  $Ce^{4+}$  с ростом концентрации протонов.

При изучении влияния концентрации субстрата – катионов церия(IV) на скорость ФК образования кислорода была построена изотерма адсорбции для данных ионов на поверхности платинированного TiO<sub>2</sub> P25 [27].

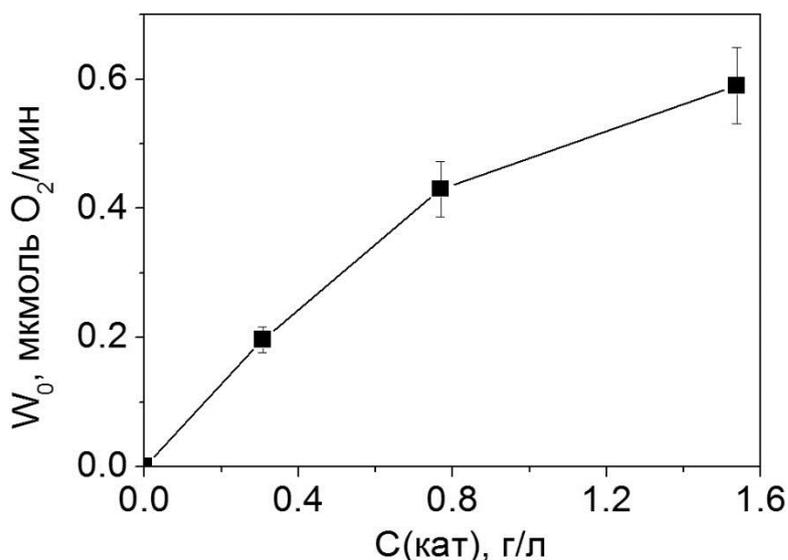


**Рисунок 4.12 – Зависимость скорости образования  $\text{O}_2$  от начальной концентрации  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л,  $\text{pH} = 0.5$ ,  $V_{\text{сусп}} = 65$  мл, ФК – 1% Pt МХВ/ $\text{TiO}_2$  P25.**

На рисунке 4.12 продемонстрирована зависимость начальной скорости образования кислорода от начальной концентрации ионов  $\text{Ce}^{4+}$ . Видно, что при концентрации ниже 5 мМ начальная скорость образования  $\text{O}_2$  растет вместе с увеличением концентрации  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Однако дальнейший рост концентрации до 10 мМ приводит к уменьшению скорости реакции. Аппроксимация точек проводилась уравнением Лэнгмюра-Хиншельвуда:

$$W_0(\text{O}_2) = k \times \frac{K_a \times C_0}{1 + K_a \times C_0}, \quad (4.2)$$

где  $W_0(\text{O}_2)$  – начальная скорость образования кислорода, мкмоль/мин,  $C_0$  – начальная концентрация  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , мМ,  $K_a$  – константа адсорбции,  $\text{мМ}^{-1}$ ,  $k$  – кажущаяся константа скорости. Это уравнение соответствует механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда. Константа адсорбции  $K_a$ , равная  $0.76 \pm 0.31 \text{ мМ}^{-1}$ , была рассчитана ранее при использовании уравнения (4.1). Как видно, из рисунка 3.18, результаты приближения удовлетворительные, за исключением точки 10 мМ с самой высокой концентрацией ионов  $\text{Ce}^{4+}$ . Это можно объяснить тем, что при такой концентрации раствор  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  имеет значительное поглощение света, и ФК работает хуже, так как поглощает меньше света.



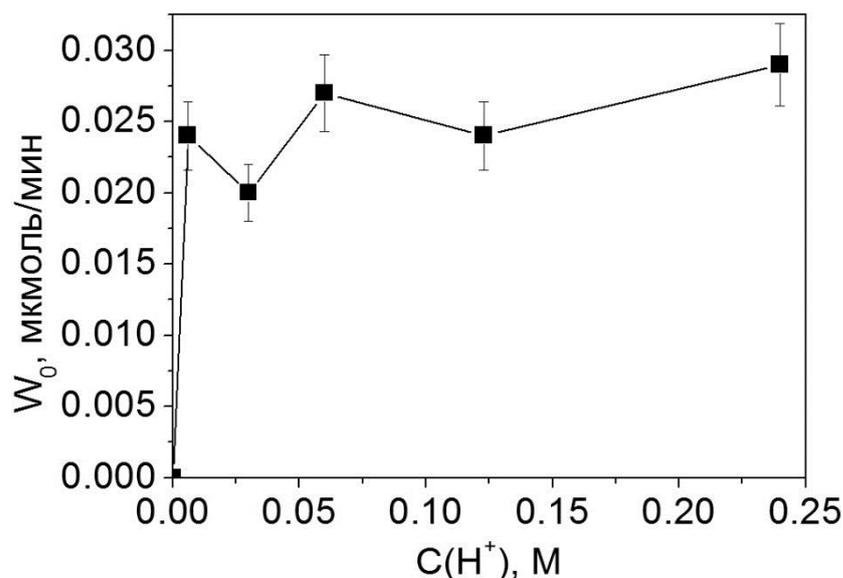
**Рисунок 4.13 – Зависимость начальной скорости образования O<sub>2</sub> от концентрации ФК. C<sub>0</sub>(Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) = 5 мМ, V<sub>сусп</sub> = 65 мл, рН = 0.5, ФК – 1% Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25.**

В результате исследования были получены зависимости скорости образования O<sub>2</sub> от количества ФК (рисунок 4.13). Обычно оптимальной в ФК процессах является концентрация TiO<sub>2</sub> ~ 1 г/л [243]. Для эффективного получения O<sub>2</sub> нужно больше ФК, так как существует конкуренция между TiO<sub>2</sub> и ионами Ce<sup>4+</sup> за поглощение света.

Результаты проведенных экспериментов позволили сделать вывод о том, что наивысшая скорость ФК образования водорода на катализаторе 1% Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25 – 0.59±0.06 мкмоль O<sub>2</sub>/мин достигается при следующих условиях: C<sub>0</sub>(Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) = 5 мМ, рН = 0.5, C<sub>кат</sub> = 1.5 г/л. Данному значению скорости выделения кислорода соответствует величина Φ = 4.7 % (в пересчете на 4 электрона) или 1.2 % в пересчете на один перенесенный электрон.

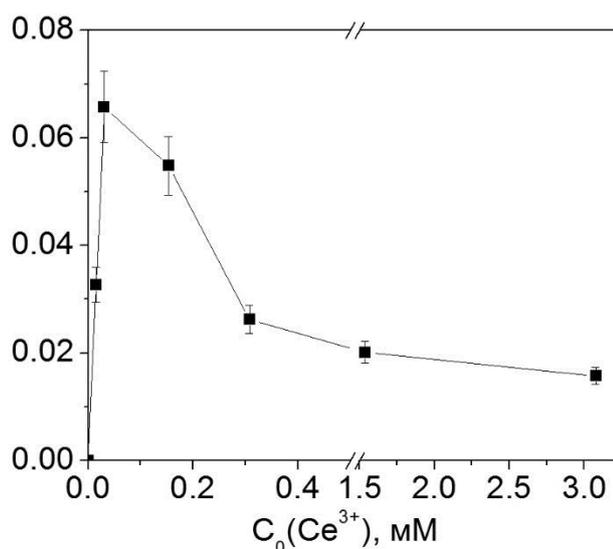
#### **4.4. Исследование кинетических зависимостей ФК получения водорода**

Для нахождения оптимальных условий проведения процесса были получены зависимости скорости образования водорода от концентрации протонов, содержания ФК и начальной концентрации сульфата церия(III) в присутствии ФК 1% Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25. На рисунке 4.14 показана зависимость скорости ФК образования водорода от концентрации протонов. Скорость образования H<sub>2</sub> равна нулю до достижения концентрации протонов ~ 0.01, затем скачкообразно растет, а при дальнейшем добавлении H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> остается практически неизменной.



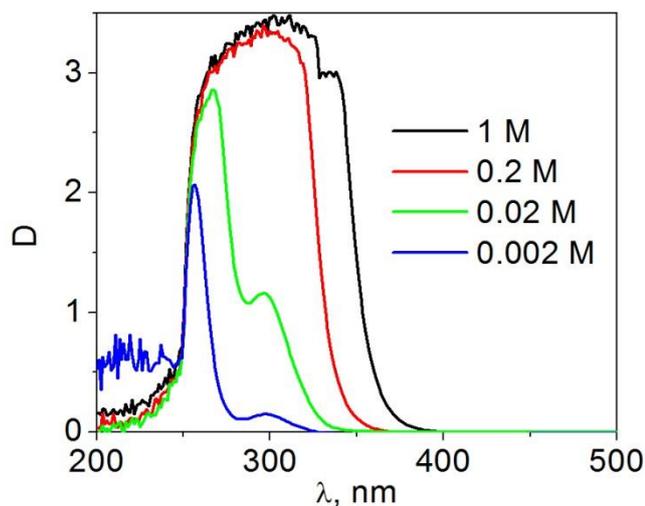
**Рисунок 4.14 – Зависимость начальной скорости образования кислорода от концентрации протонов в суспензии.  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л,  $C_0(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3) = 2$  мМ,  $V_{\text{сусп}} = 65$  мл, ФК – 1% Pt MXB/TiO<sub>2</sub> P25.**

Увеличение кислотности раствора приводит к росту окислительно-восстановительного потенциала реакции образования водорода по уравнению (1.2). Как и в случае ФК получения кислорода из водных растворов  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , добавление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в процессе получения водорода из водных растворов  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  приводит к образованию комплексных ионов  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^-$ , что увеличивает адсорбцию субстрата на положительно заряженной в кислых средах поверхности  $\text{TiO}_2$ .



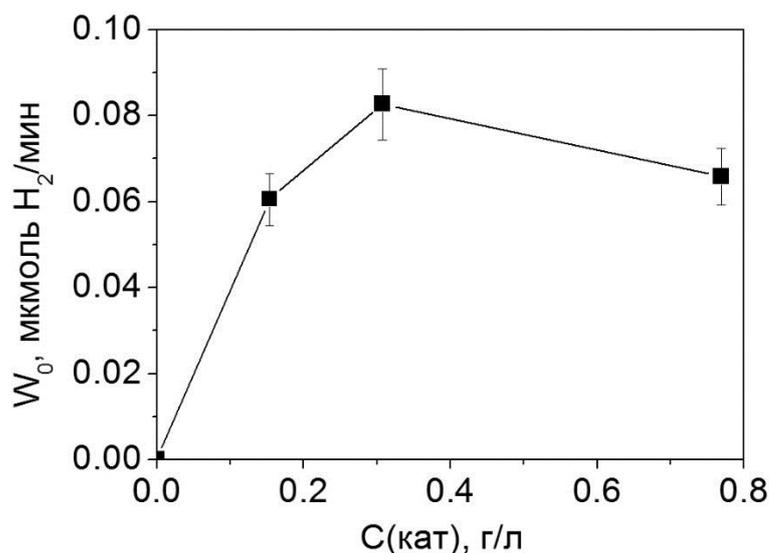
**Рисунок 4.15 – Зависимость начальной скорости образования водорода от начальной концентрации сульфата церия(III).  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л, pH = 1.2,  $V_{\text{сусп}} = 65$  мл, ФК – 1% Pt MXB/TiO<sub>2</sub> P25.**

На рисунке 4.15 показана зависимость скорости ФК образования водорода от концентрации катионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Видно, что с ростом концентрации от 0 до 0.03 мМ скорость образования водорода линейно растет, что характерно для реакций первого порядка, а при больших концентрациях ионов церия скорость образования  $\text{H}_2$  начинает резко падать. Это может объясняться особенностями поглощения света раствором сульфата церия(III). На рисунке 4.16 представлены спектры поглощения раствора  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  при разных концентрациях.



**Рисунок 4.16 – Спектры поглощения растворов сульфата церия(III), длина кюветы  $l = 1$  см,  $\text{pH} = 0.5$ .**

Известно, что диоксид титана поглощает излучение с длиной волны менее 380 нм, а ртутная лампа имеет достаточную световую мощность при длинах волн более 310 нм. Видно, что 1 М и 0.2 М растворы  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  имеют в этой области значительное поглощение, также поглощает в данной области 0.02 М раствор сульфата церия. Таким образом, раствор поглощает часть световой энергии, соответственно активность ФК  $\text{TiO}_2$  уменьшается. Поэтому при малых концентрациях  $\text{Ce}^{3+}$  скорость образования водорода выше.



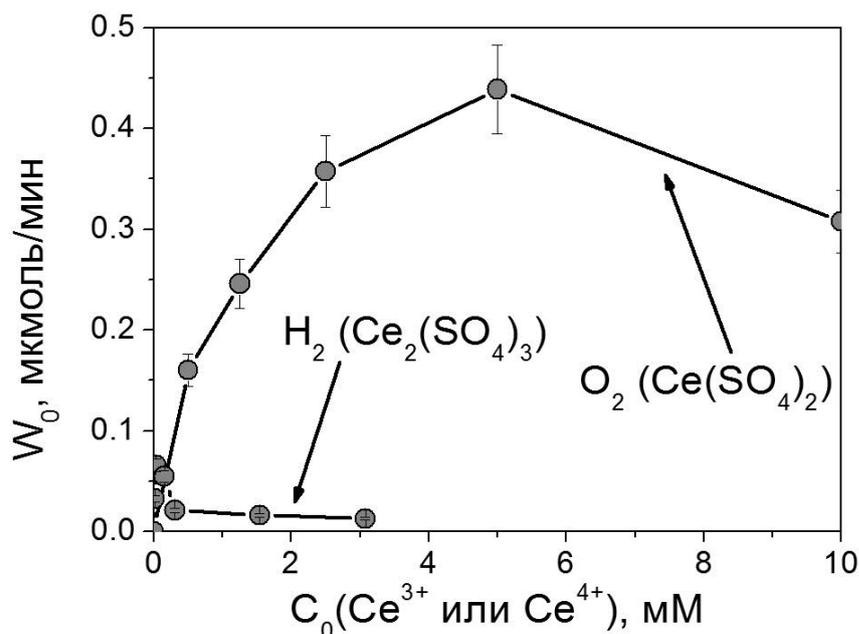
**Рисунок 4.17 – Зависимость начальной скорости образования H<sub>2</sub> от концентрации ФК. C<sub>0</sub>(Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) = 0.03 мМ, рН = 1.2, V<sub>сис</sub> = 65 мл, ФК – 1% Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25.**

На рисунке 4.17 показана зависимость скорости образования H<sub>2</sub> от количества ФК. Видно, что имеется максимум, соответствующий концентрации ~ 0.3 г/л. Оптимальная концентрация ФК ниже, чем в случае образования O<sub>2</sub>, потому что поглощение УФ-света раствором Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> намного выше, чем поглощение раствором Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Поэтому на начальных стадиях образования H<sub>2</sub> нет конкуренции между ионами Ce<sup>3+</sup> и TiO<sub>2</sub> в поглощении УФ света.

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что наивысшая скорость образования H<sub>2</sub> на ФК 1% Pt МХВ/TiO<sub>2</sub> P25 – 0.08±0.01 мкмоль/мин достигается при условиях: C<sub>0</sub>(Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) = 0.03 мМ, рН = 1.2, C(кат) = 0.3 г/л. Данному значению скорости образования H<sub>2</sub> соответствует величина Φ = 0.32 % (в пересчете на 2 перенесенных электрона) или 0.16 % в пересчете на один перенесенный электрон.

#### 4.5. Последовательное получение O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>

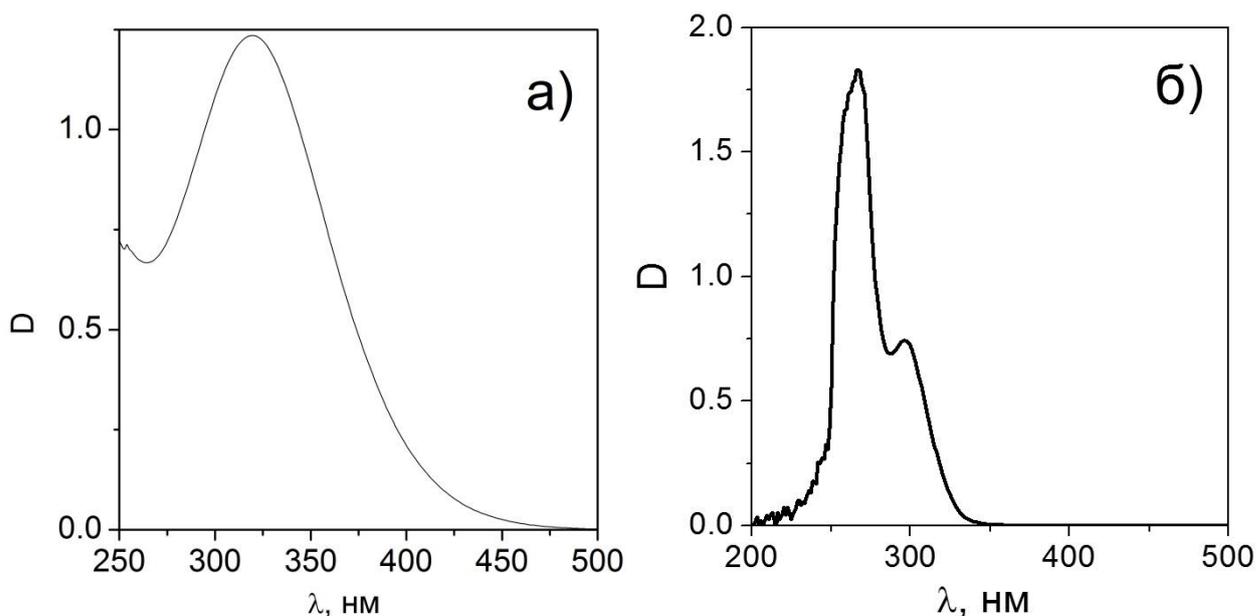
Для полного ФК разложения воды в присутствии системы-переносчика зарядов Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> необходимо, чтобы условия проведения сопряженного процесса (рН, концентрация субстрата и катализатора) подходили как для образования H<sub>2</sub> (см. уравнение (1.2)), так и для образования O<sub>2</sub> (см. уравнение (1.3)). Выше показано, что оба процесса идут с высокой скоростью при рН 0.5-1 и при содержании ФК 0.74 г/л. На рисунке 4.18 представлена зависимость начальной скорости образования кислорода и водорода от начальной концентрации сульфатов церия(III) или церия(IV).



**Рисунок 4.18 – Зависимость начальных скоростей образования водорода и кислорода от концентрации сульфата церия(III) и церия(IV).  $C_{кат} = 0.75$  г/л,  $pH = 0.5$ ,  $V_{сущ} = 65$  мл, ФК – 1% Pt МХВ/ $TiO_2$  P25.**

Видно, что при больших концентрациях ионов церия скорость образования  $O_2$  намного выше скорости образования  $H_2$ , однако при концентрации церия меньше 0.2 мМ скорость образования  $H_2$  становится выше. Это может объясняться особенностями поглощения растворов сульфатов церия(III) и церия(IV). Соответственно, одновременное ФК разложение воды на кислород и водород с системой-переносчиков электронов возможно лишь при малых концентрациях.

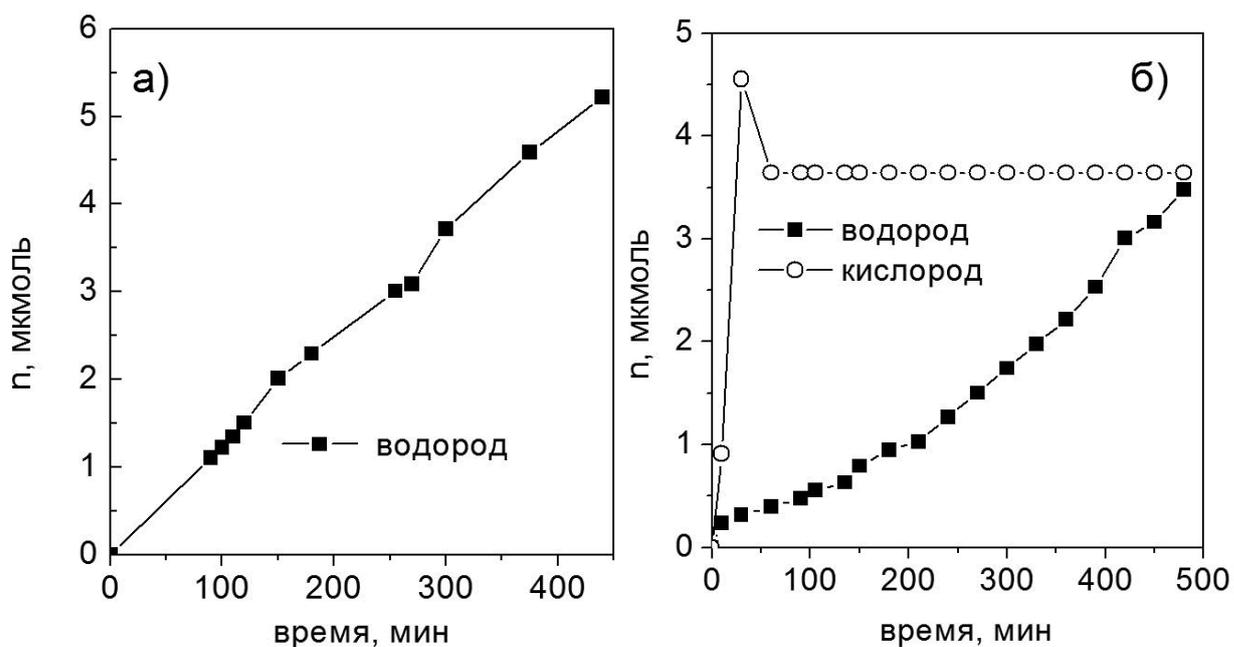
При проведении опытов по ФК получению водорода было замечено, что даже при высокой степени превращения сульфата церия(III) образуется только водород, примеси кислорода не детектируются. При облучении водных растворов  $Ce^{4+}$  с ФК без платины образование  $O_2$  происходит количественно, при этом весь  $Ce^{4+}$  переходит в  $Ce^{3+}$  (рисунок 4.19).



**Рисунок 4.19 – Исходный (а, разбавление в 2 раза) и конечный (б) спектры поглощения реакционного раствора при ФК образовании  $O_2$  из водного раствора  $Ce(SO_4)_2$ .  $C_0(Ce(SO_4)_2) = 1.3$  мМ,  $C_{кат} = 0.75$  г/л, рН = 0.5,  $V_{суп} = 65$  мл, ФК – 1% Pt МХВ/ $TiO_2$  P25.**

Для оценки возможности циклического функционирования системы  $Ce_2(SO_4)_3/Ce(SO_4)_2/ФК$  были проведены эксперименты по последовательному получению  $O_2$  из раствора сульфата церия(IV), а затем  $H_2$  из получившегося в результате первого опыта сульфата церия(III), с заменой и без замены ФК после получения кислорода [27].

*Эксперимент 1.* Из раствора сульфата церия(IV), количественно получали  $O_2$  (~ 20 мкмоль) в присутствии 1% Pt МХВ/ $TiO_2$  P25, отфильтровывали полученный раствор от ФК, снимали УФ-спектр: оказалось, что он соответствовал сульфату церия(III). Далее в полученный раствор добавляли свежий ФК и получали водород. Зависимость количества образовавшегося  $H_2$  от времени показана на рисунке 4.20а.



**Рисунок 4.20 – Образование  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  из водного раствора  $\text{Ce}^{3+}$ , полученного разными способами (Эксперимент 1 (а) и Эксперимент 2 (б)).  $C_0(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 1.3 \text{ мМ}$ ,  $C(\text{кат}) = 0.75 \text{ г/л}$ ,  $V_{\text{сусп}} = 65 \text{ мл}$ ,  $\text{ФК} - 1\% \text{ Pt MXB/TiO}_2 \text{ P25}$ .**

*Эксперимент 2.* В следующем эксперименте была упрощена процедура получения раствора сульфата церия(III), который получали из раствора сульфата церия(IV) облучением в суспензии ФК в открытом реакторе. Прохождение реакции контролировалось по УФ-спектру реакционной смеси (после фильтрования). После полного перехода  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$  отключали освещение, реактор закрывали и пропускали аргон до полного исчезновения воздуха; ФК в суспензии не менялся. Далее суспензию облучали полным светом ртутной лампы ДРШ-1000. Состав газовой смеси в реакторе в зависимости от времени показан на рисунке 3.20б. Видно, что скорость образования  $\text{H}_2$  в данном опыте меньше, чем в эксперименте 1 (рисунок 4.20а). Скорость образования  $\text{H}_2$  растет со временем реакции, что может говорить о перестройке поверхности ФК. Кроме того, в самом начале процесса выделяется некоторое количество  $\text{O}_2$ . Таким образом, данный способ получения сульфата церия(III) не подходит для ФК получения  $\text{H}_2$ . Вероятнее всего, при образовании  $\text{O}_2$  происходит частичное окисление нанесенной платины на поверхности ФК, что приводит к уменьшению последующего образования  $\text{H}_2$ .

В целом можно сделать вывод о том, что одновременное получение водорода и кислорода в одной суспензии, содержащей катионы  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , затруднено из-за изменения поверхностных свойств ФК, кроме того, термодинамически процесс

получения  $O_2$  разрешен, а получения  $H_2$  запрещен, поэтому образование  $H_2$  возможно при наличии в реакционной суспензии лишь ионов  $Ce^{3+}$ . Тем не менее, продемонстрирована возможность разделения во времени получения  $H_2$  и  $O_2$  из одного и того же раствора. При этом нужно менять ФК и продувать реакционную смесь аргоном. Такая постановка процесса может служить альтернативой одновременному получению  $H_2$  и  $O_2$  в реакторах с пространственным разделением процессов, так как отсутствует необходимость создавать мембрану.

#### 4.6. Заключение

На основании полученных результатов были предложены ФК получения кислорода и водорода под действием УФ-света из водных растворов  $Ce(SO_4)_2$  и  $Ce_2(SO_4)_3$ , соответственно. Наибольшую активность в обоих случаях показал платинированный  $TiO_2$  Degussa P25. Показано, что оптимальными условиями для образования  $O_2$  являются:  $C_0(Ce(SO_4)_2) = 5$  мМ,  $pH = 0.5$ ,  $C_{кат} = 1.5$  г/л,  $pH = 0.5$ , ФК 1% Pt MXB/ $TiO_2$  P25; для образования  $H_2$ :  $C_0(Ce_2(SO_4)_3) = 0.03$  мМ,  $pH = 0.5$ ,  $C_{кат} = 0.3$  г/л,  $pH = 1.2$  ФК 1% Pt MXB/ $TiO_2$  P25. В данных условиях скорость образования кислорода составила  $0.59 \pm 0.1$  мкмоль/мин, водорода –  $0.08 \pm 0.1$  мкмоль/мин, кажущиеся квантовые эффективности при этом равнялись 1.2 и 0.16% в расчете на **один** перенесенный электрон. Ощутимая разница в скорости образования кислорода и водорода может объясняться заметной ионов  $Ce^{4+}$  и неудовлетворительной адсорбцией ионов  $Ce^{3+}$  на поверхности диоксида титана. Продemonстрирована возможность разделения во времени получения водорода и кислорода из одного и того же раствора, содержащего катионы церия(III) и церия(IV).

Проведенная работа показала, что необходимо разрабатывать новые ФК получения  $H_2$  и  $O_2$ , отличные от  $TiO_2$ , поскольку достигнутая с использованием диоксида титана с различными структурными и текстурными характеристиками квантовая эффективность очень мала, даже при нанесении на поверхность  $TiO_2$  платины. При разработке ФК следует учитывать, что максимальные скорости выделения водорода и кислорода достигаются в сильно кислых средах при  $pH = 0.5-1.0$ .

## ГЛАВА 5. ФК получение водорода под действием видимого света – неорганические доноры электронов

Предыдущая глава диссертационной работы была посвящена исследованию процессов ФК получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов под действием излучения УФ-диапазона. Однако в настоящее время наблюдается устойчивый интерес к синтезу и исследованию ФК получения водорода, активных под действием видимого света, что является особенно актуальным с точки зрения перспективы использования солнечной энергии [17]. Одними из наиболее популярных материалов для ФК получения водорода являются сульфид кадмия и материалы на его основе.

Сульфид кадмия – это первый ФК, который стали применять для получения водорода путем облучения его водных растворов видимым светом, используя сульфид-ионы в качестве донора электронов. Сульфид кадмия характеризуется наличием запрещенной зоны шириной 2.4 эВ, положения валентных зон и зон проводимости пригодны для ФК разложения воды. Однако сульфид-ион легко окисляется фотогенерированными дырками в сульфат с выходом в раствор ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , кроме того, квантовая эффективность в ФК образовании водорода с использованием чистого сульфида кадмия невелика [13].

Как было показано в обзоре литературы, основными подходами к увеличению активности сульфида кадмия являются:

(1) синтез пористого сульфида кадмия, обладающего 2D/3D-структурой, варьирование пористой структуры сульфида кадмия;

(2) получение смешанных твердых растворов сульфидов кадмия, цинка и других переходных металлов;

(3) нанесение со-катализаторов на поверхность сульфида кадмия;

(4) синтез катализаторов с сульфидом кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой;

(5) создание композитных материалов на основе CdS или  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и более широкозонных проводников, таких как, например, диоксид титана или оксид цинка.

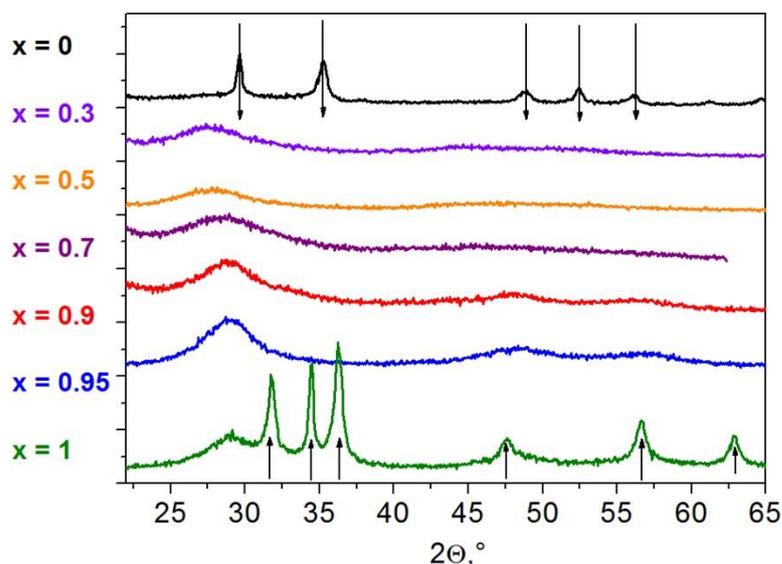
В данной работе отрабатывались все описанные выше подходы: сначала был подобран оптимальный состав и метод приготовления твердого раствора  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ,

затем были разработаны методы синтеза композитных ФК на основе  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , в том числе были созданы материалы, имеющие в своем составе диоксид титана с 3D-структурой, исследовалось нанесение на поверхность  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  со-катализаторов и варьирование поверхностных свойств твердого раствора путем гидротермальной обработки.

В качестве субстрата для ФК образования водорода был выбран наиболее изученный неорганический донор электронов – смесь  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ . Известно, что данная система защищает сульфидные катализаторы от фотокоррозии и позволяет обеспечить высокие квантовые эффективности в реакции получения водорода под действием видимого света [17]. Использовали два типа источника света – ртутную лампу высокого давления ДРШ-1000 со светофильтром ЖС-11, который отсекает свет с длинами волн до 420 нм, и светодиод с максимумом испускания при 450 нм (см. главу «Материалы и методы»).

### 5.1. Синтез и ФК свойства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

В настоящей работе предложен двухстадийный метод получения смешанных сульфидов кадмия и цинка (уравнения 2.1-2.3), обладающих развитой поверхностью [48]. Данный метод был разработан для синтеза чистого сульфида кадмия [262].



**Рисунок 5.1 – Спектры РФА ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . На рисунке стрелками обозначены: ↓ -  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , ↑ -  $\text{ZnO}$ .**

По результатам работы [262] было выбрано оптимальное молярное соотношение ионов  $\text{S}^{2-}$  к  $\text{Cd}^{2+}$ , равное 2. Особенности синтеза ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  представлены в главе «Материалы и методы».

### **5.1.1. Характеристики образцов**

*Исследование ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$  методом РФА.* На рисунке 5.1 представлены порошковые рентгенограммы ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Фазовый состав и размеры ОКР образцов представлены в таблице 4.1.

По данным [48], в рентгенограммах ФК с отношением Cd : Zn при синтезе 7 : 3, 1 : 1, 3 : 7, 1 : 9 и 1 : 19 ( $x = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  и  $0.95$  соответственно) наблюдаются пики только твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . С увеличением содержания Zn максимум первого пика постепенно смещается в сторону больших углов. Анализ положения пиков позволяет заключить, что состав ФК с  $x$  от 0.3 до 0.95 отвечает исходному соотношению реагентов ( $CdCl_2$  и  $ZnCl_2$ ) при синтезе. Размер ОКР  $Cd_{1-x}Zn_xS$  при  $x$  от 0.3 до 0.9 составляет менее 2 нм, а у ФК  $Cd_{0.05}Zn_{0.95}S$  – 2.2 нм. В рентгенограмме ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , в котором предполагаемая мольная доля кадмия составляет 100%, присутствуют пики только гидроксида кадмия с ОКР около 15 нм, по-видимому, из-за того, что частицы CdS рентгеноаморфны. Вид рентгенограммы ФК с мольной долей цинка 100% указывает на присутствие оксида цинка с ОКР 20 нм, частицы ZnS имеют ОКР 2.2 нм. Из-за сильного уширения пиков невозможно определить, какова структура твердых растворов – гексагональная или кубическая [48].

Таблица 5.1 - Физико-химические свойства и активность ФК на основе сульфида кадмия и цинка по данным [48].  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\lambda$  – длина волны края поглощения,  $S_{уд}$  – удельная поверхность,  $V_{пор}$  – удельный объем пор,  $W(H_2)$  – начальная скорость получения  $H_2$ , р/а – рентгеноаморфный. Условия реакции:  $V_{сусп} = 65$  мл;  $C_0(Na_2S) = 0.1$  М;  $C_0(Na_2SO_3) = 0.02$  М;  $C_{кат} = 0.77$  г/л; рН = 12.5. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11).

№	Мольное соотношение Cd:Zn	Фазовый состав	ОКР, нм	$E_g$ , эВ/ $\lambda$ , нм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$W(H_2)$ , мкмоль/мин	$\Phi^{**}$ , %
1	только Cd	Cd(OH) <sub>2</sub> CdS	15 р/а	2.4/520	85	0.46	0.043	0.55
2	7:3	Cd <sub>0.7</sub> Zn <sub>0.3</sub> S	<2	2.4/510	112	0.63	0.110	1.42
3	1:1	Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S	<2	2.6/480	111	0.43	0.138	1.78
4	3:7	Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S	<2	2.7/460	156	0.42	0.290	3.74 (6.5)*
5	1:9	Cd <sub>0.1</sub> Zn <sub>0.9</sub> S	<2	2.9/430	229	0.24	0.160	2.06
6	1:19	Cd <sub>0.05</sub> Zn <sub>0.95</sub> S	2.2	3.0/410	88	0.57	0.062	0.80
7	только Zn	ZnO ZnS	20 2.2	3.3/380	88	0.32	0.015	0.20

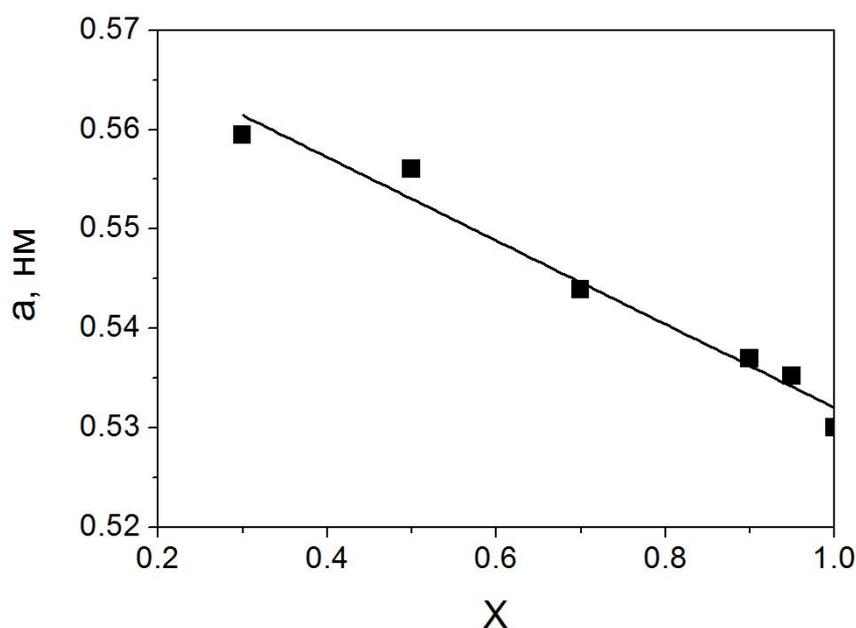
\* Условия реакции:  $C_0(Na_2S) = 0.1$  М;  $C_0(Na_2SO_3) = 0.02$  М;  $V(суспензии) = 65$  мл;  $C_{кат} = 1.15$  г/л; рН = 8.3.

\*\* В расчете на один перенесенный электрон

Если считать, что структура является кубической (сфалеритоподобной), то по положению первого пика с помощью формулы (2.7) можно найти межплоскостное расстояние  $d_{111}$ . Параметр кубической решетки  $a$  рассчитывали по формуле

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = d_{111} \sqrt{3}, \quad (5.1)$$

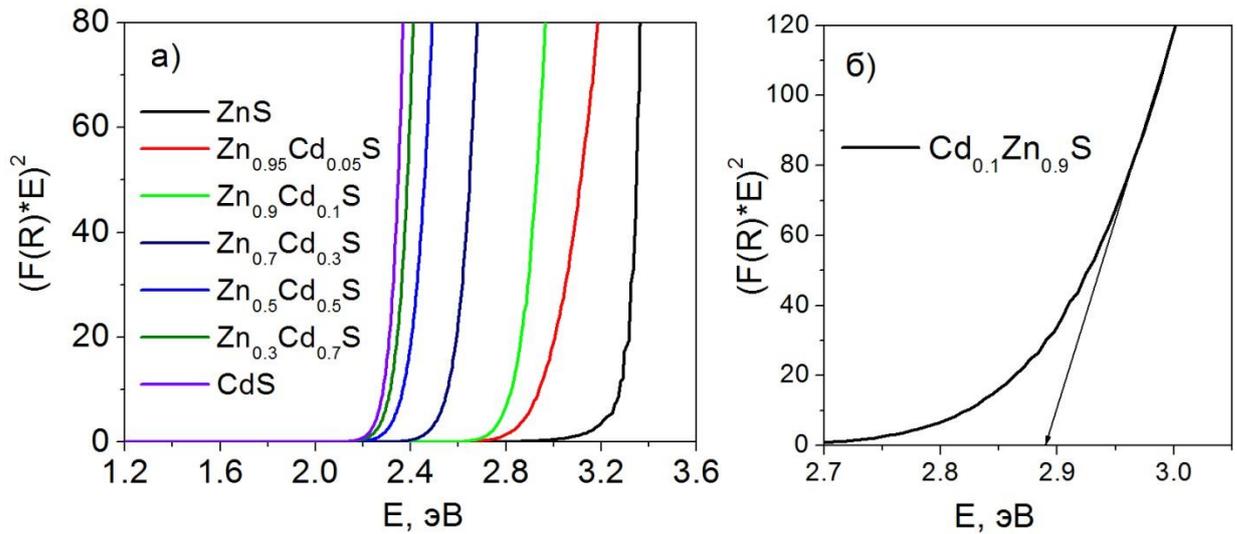
где  $h$ ,  $k$  и  $l$  – индексы Миллера, которые задают кристаллографические плоскости отражения [48].



**Рисунок 5.2 – Зависимость параметра кубической решетки  $a$  от мольной доли цинка  $x$  в составе  $Cd_{1-x}Zn_xS$  [48]**

На рисунке 5.2 показана зависимость параметра кубической решетки  $a$  от  $x$ . Монотонное уменьшение  $a$  свидетельствует об образовании твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . При этом, параметры решетки существенно ниже табличных значений  $a = 5.818 \text{ \AA}$  для  $CdS$  и  $a = 5.406 \text{ \AA}$  для  $ZnS$ . Такие различия могут быть связаны с тем, что концентрация дефектов очень велика и структуру нельзя считать чисто кубической. Вероятнее всего, синтезированные ФК содержат элементы как кубической, так и гексагональной структуры [48].

*СДО ФК на основе сульфидов кадмия и цинка.* Для расчета положения края полосы поглощения ФК были сняты СДО синтезированных образцов. При расчете ширины запрещенной зоны прямых полупроводников, к числу которых относятся сульфиды кадмия и цинка, пользуются формулой Гаука (см. главу «Материалы и методы»).

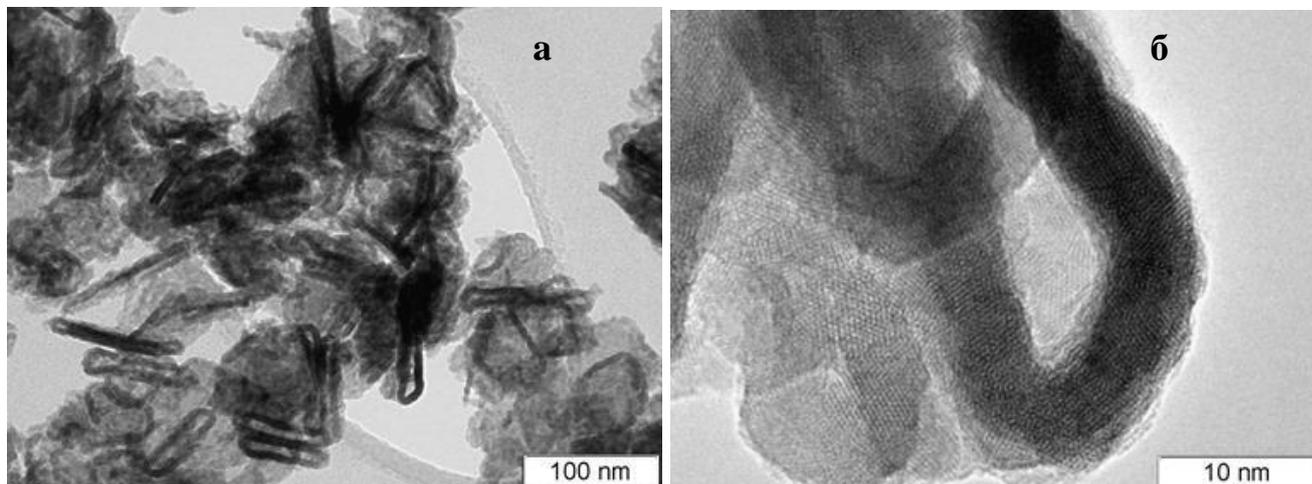


**Рисунок 5.3 – СДО синтезированных ФК на основе сульфида кадмия и цинка (а) и пример построения касательной к кривой для образца  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$  (б) [48]**

Полученные СДО представлены на рисунке 5.3а [48]. Вид зависимости в координатах Таука для ФК  $\text{CdS}/\text{Cd}(\text{OH})_2$  доказывает наличие в нем сульфида кадмия (не зафиксированного методом РФА), так как край полосы поглощения данного ФК находится вблизи 2.3 эВ, тогда край поглощения  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  находится в УФ-диапазоне. Известно, что ширина запрещенной зоны оксида цинка в составе композита  $\text{ZnS}/\text{ZnO}$  составляет 3.2 эВ [88], а сульфида цинка – от 3.5 для кубической до 3.9 эВ для гексагональной структуры [130]. Таким образом, кривая на рисунке 5.3а с рассчитанным краем полосы поглощения около 3.3 эВ может соответствовать суперпозиции кривых диффузного отражения сульфида и оксида цинка в координатах Таука. При увеличении параметра  $x$  в ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  от 0.05 до 0.7 ширина запрещенной зоны уменьшается от 3.0 до 2.4 эВ. Полученные значения хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [130].

*Текстурные характеристики ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ .* Методом низкотемпературной адсорбции азота были исследованы текстурные характеристики синтезированных ФК. Данные об удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  и удельном объеме пор  $V_{\text{пор}}$  представлены в таблице 5.1. Удельная поверхность ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  возрастает с увеличением содержания цинка; самую низкую удельную поверхность имеют ФК  $\text{ZnO}/\text{ZnS}$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ , максимальную  $S_{\text{уд}}$  (228  $\text{м}^2/\text{г}$ ) – ФК  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$ . Ранее было показано, что зависимости  $S_{\text{уд}}$  от  $x$  проходят через максимум, высокой удельной поверхностью обладают ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  с  $x$  от 0.56 до 0.9 [111]. Таким образом, вид полученной нами зависимости хорошо

согласуется с литературными данными. Кроме того, удельная поверхность ФК  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$  больше, чем у ФК, синтезированных и описанных ранее [130, 242, 263-265]. Синтезированные ФК отличаются довольно большим удельным объемом пор (0.24-0.63  $\text{см}^3/\text{г}$ ), что также должно положительно влиять на скорость жидкофазной реакции [48].



**Рисунок 5.4 – Электронные микрофотографии синтезированного ФК  $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$  со шкалой 100 (а) и 10 нм (б) [48]**

*Исследование ФК на основе сульфида кадмия и сульфида цинка методом ПЭМ.* На рисунке 5.4 представлены электронные микроснимки ФК  $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ . Как видно, ФК состоит из сдавленных нанотрубок или полых сфер с диаметром примерно 50 нм и толщиной стенок 5–8 нм. Однако область когерентности не превышает 2–5 нм, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Такие структуры получаются вследствие двухстадийности синтеза: сначала образуются крупные частицы гидроксидов кадмия и цинка (~50 нм), уложенные в стопки, а затем, после взаимодействия с сульфидом натрия, происходит образование полых нанотрубок твердого раствора сульфидов кадмия и цинка. По своему виду снимки на рисунке 4.4 похожи на микрофотографии ФК  $\text{CdS}$ , приведенные в работах [242], на основе которой планировался синтез [48].

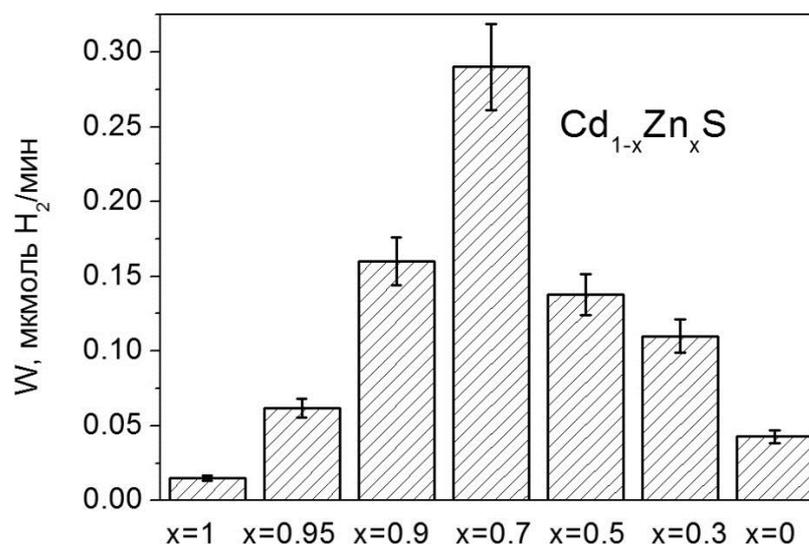
### **5.1.2. Кинетика ФК получения водорода**

Перед исследованием получения водорода с использованием синтезированных ФК были проведены три контрольных эксперимента: без воздействия излучения, без участия субстрата и с использованием чистого диоксида титана (использовался образец  $\text{TiO}_2$  P25) в качестве ФК. Во всех трех случаях скорость получения  $\text{H}_2$  не превышала

0.01 мкмоль мин<sup>-1</sup>. Низкая скорость получения H<sub>2</sub> на TiO<sub>2</sub> обусловлена его зонной структурой (см. рисунок 1.4)

Ранее было показано, что наиболее активными в реакции образования водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> являются ФК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S с x от 0.56 до 0.9 [111, 263], причем большинство исследователей считает оптимальной мольную долю цинка более 65% [263]. На рисунке 5.5 представлены начальные скорости выделения водорода при использовании ФК на основе сульфидов кадмия и цинка с различной мольной долей компонентов.

Зависимость W(H<sub>2</sub>) от x проходит через максимум. Самую низкую активность проявляют ФК с x = 0 и 1. Края поглощения образцов ZnS/ZnO и Cd<sub>0.05</sub>Zn<sub>0.95</sub>S находятся при ~ 380 и 410 нм, поэтому ФК реакция при использовании фильтра, отсекающего волны длины до 420 нм, не может обеспечить эффективного образования водорода. Из литературы известно, что добавление к сульфиду кадмия более широкозонного полупроводника, такого, как сульфид цинка, смещает край поглощения в более коротковолновую область, в результате чего доступная доля спектра излучения уменьшается и снижается скорость образования электронов и дырок. Следовательно, должна падать и скорость ФК реакции образования водорода [266]. Однако эффективность образования водорода зависит не только от ширины запрещенной зоны, но и от энергии электронов зоны проводимости. Известно, что добавление сульфида цинка к сульфиду кадмия повышает энергию электронов зоны проводимости, вследствие чего возрастает восстановительная способность фотогенерированных электронов и увеличивается скорость получения водорода по реакции (1.2) [48, 266].



**Рисунок 5.5 – Начальные скорости получения H<sub>2</sub> из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> с использованием ФК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S. Условия реакции: V<sub>реп</sub> = 65 мл, C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.02 М, C<sub>кат</sub> = 0.77 г/л, pH 12.5.**

Синтез твердых растворов Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S с контролируемой шириной запрещенной зоны и положением зоны проводимости позволяет достичь баланса между эффективным поглощением света и высокой восстановительной способностью, что делает возможным создание ФК, намного более активных при облучении видимым светом, чем чистый CdS [263]. В данной работе оптимальным оказался ФК состава Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S, а в опубликованных ранее работах, где использовались различные методы синтеза [266], оптимальные значения параметра x варьировались в довольно широких пределах, соответственно изменялись фазовый состав, форма, размер частиц и концентрация дефектов, что сильно влияет на оптические переходы в полупроводниковых ФК и, соответственно, на скорость ФК реакции [48].

По результатам проделанной работы можно сделать вывод о том, что наибольшую активность проявил ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ, удельной поверхностью 56 м<sup>2</sup>/г и удельным объемом пор 0.42 см<sup>3</sup>/г. Квантовая эффективность ФК образования водорода составила 7.5%, что является довольно высоким значением для подобных систем (см. таблицу 1.1) [48]. Твердый раствор Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S послужил основой для синтеза модифицированных ФК, описанных в диссертационной работе, кроме того, твердый раствор данного состава использовался в качестве образца сравнения для оценки активности.

## 5.2. Синтез многокомпонентных ФК $Cd_{1-x}Zn_xS/Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2/\varepsilon-Zn(OH)_2$

Следующим этапом работы был синтез композитных ФК, имеющих в своем составе твердый раствор сульфидов кадмия и цинка  $Cd_{1-x}Zn_xS$  и соответствующие гидроксиды [267].

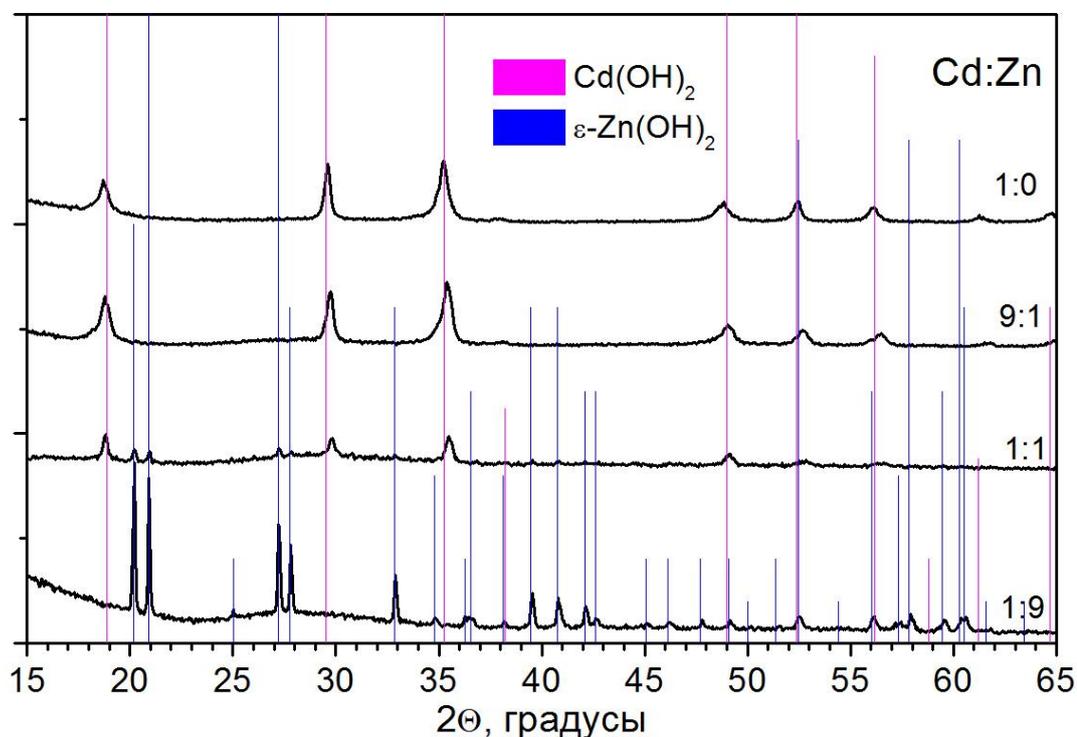
**Таблица 5.2. Фазовый состав и активность ФК в получении  $H_2$ . Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл,  $C_0(Na_2S) = 0.1$  М;  $C_0(Na_2SO_3) = 0.02$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.77$  г/л. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11) [267].**

№	Мольное отношение Cd:Zn	Фазовый состав	ОКР, нм	W ( $H_2$ ), мкмоль/мин	$\Phi^*$ , %
1	1:0	$Cd(OH)_2$ $CdS$	20 p/a	0.038	0.54
2	9:1	$Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2$ $Cd_{1-x}Zn_xS$	20 <2	0.09	1.16
3	7:3	$Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2$ , $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$	20 <2	0.11	1.42
4	1:1	$Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2$ , $\varepsilon-Zn(OH)_2$ $Cd_{1-x}Zn_xS$	40 40 <2	0.138	1.78
5	3:7	$\varepsilon-Zn(OH)_2$ $Cd_{0.6}Cd_{0.4}S$	100 <2	0.29	3.74
6	1:9	$\varepsilon-Zn(OH)_2$ $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	>100 <2	0.31	4.00

\* в расчете на **один** перенесенный электрон

Для этого согласно уравнениям (2.1) и (2.2) получали смесь гидроксидов кадмия и цинка. Затем, на стадии (2.3), вместо двухкратного избытка сульфида натрия добавляли 50% от эквимольного количества  $Na_2S$ . При добавлении на стадии (2.3) сульфида натрия в недостатке образуются соединения типа  $Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2/Cd(OH)_2$ . В зависимости от значения x некоторые фазы могут отсутствовать, потому что при добавлении недостатка сульфида натрия в первую очередь реагирует гидроксид кадмия, а затем – гидроксид цинка [267].

Свойства синтезированных ФК представлены в таблице 5.2. Рентгенограммы, полученные для сульфидов кадмия и цинка, приготовленных с недостатком сульфида натрия, имеют очень сложный вид (рисунок 5.6).

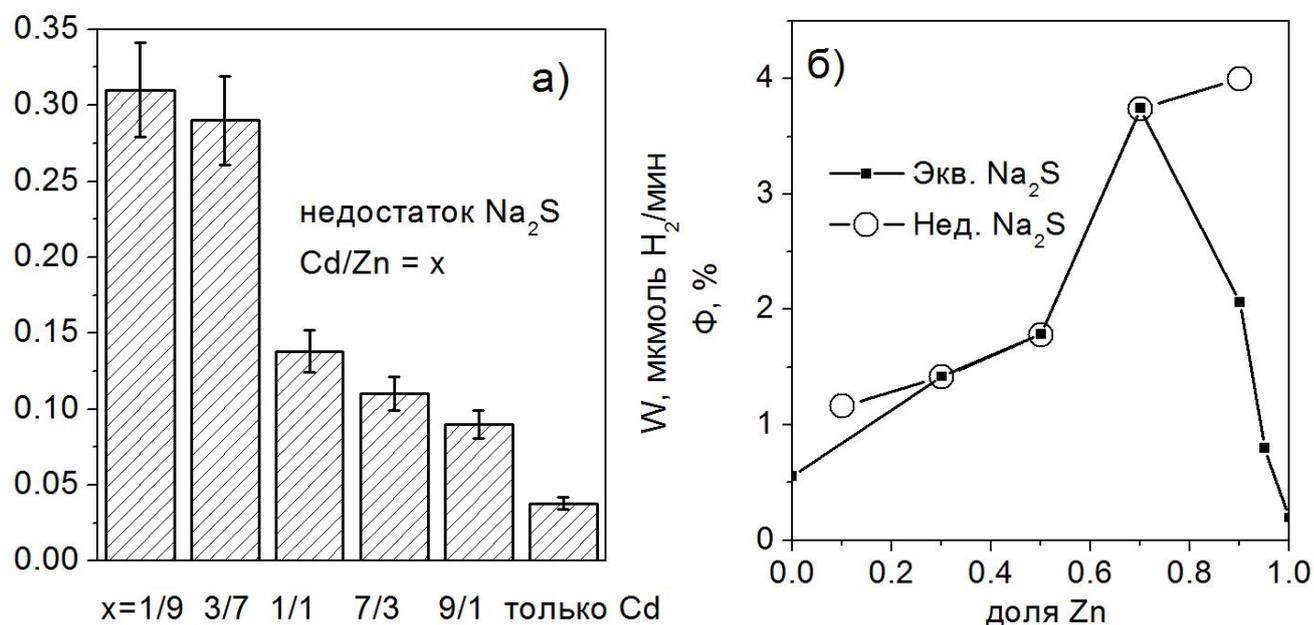


**Рисунок 5.6 – РФА ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , приготовленных с добавлением сульфида натрия в недостатке**

Фазовый состав композитных ФК, приготовленных с добавлением сульфида натрия в недостатке (50%), представлен в таблице 5.2. Было показано, что данный способ синтеза при мольной доли кадмия от 70 до 100% приводит к образованию ФК состава  $Cd_{1-x}Zn_xS/Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2$ , где значение параметра  $y$  близко к нулю; трехфазных ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS/Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2/\epsilon-Zn(OH)_2$  при отношении Cd:Zn равном 1:1; двухфазных ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS/\epsilon-Zn(OH)_2$  при мольных долях цинка 70 и 90%. Особенностью строения данных ФК является то, что твердые растворы  $Cd_{1-x}Zn_xS$  нанесены на более крупные частицы оксидов и гидроксидов.

Активность синтезированных ФК была исследована в реакции получения водорода по уравнению (1.18) в условиях, аналогичных проверке активности ФК, описанных в разделе 5.1. Данные по скоростям получения  $H_2$  представлены на рисунке 5.7 и в таблице 5.2. Видна тенденция увеличения активности в реакции ФК образования водорода под видимым светом с увеличением отношения цинка к кадмию; наибольшую активность показал ФК состава  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/\epsilon-Zn(OH)_2$ , приготовленный с соотношением

$Zn^{2+}/Cd^{2+}$  9:1. Кроме того, активность двухфазных ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS/\varepsilon-Zn(OH)_2$ , содержащих гидроксид цинка эpsilon-модификации, значительно выше, чем активность ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS/Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2$  и  $Cd_{1-x}Zn_xS/Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2/\varepsilon-Zn(OH)_2$  [267].



**Рисунок 5.7** – Скорости образования водорода с использованием ФК № 1–6 из таблицы 5.2 (а); зависимость  $\Phi$  (в расчете на 1 электрон) образования водорода от доли цинка при синтезе для ФК на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS$  (б)

На рисунке 5.7б представлена зависимость квантовой эффективности ФК получения  $H_2$  под видимым светом из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  от мольной доли цинка при синтезе ( $[Zn]/[Zn+Cd]$ ) для ФК, состоящих из чистых твердых растворов (сульфид натрия в избытке,  $Cd_{1-x}Zn_xS$ ), и сложных многофазных образцов (сульфид натрия в недостатке,  $Cd_{1-x}Zn_xS/Cd_{1-y}Zn_y(OH)_2$ ). Видно, что квантовая эффективность в реакции образования водорода при одинаковом соотношении Cd:Zn во время синтеза практически не зависит от фазового состава конечного ФК, кроме точек с долей цинка больше 70%. Следует отметить, что несмотря на более сложный метод синтеза и многофазный состав, квантовая эффективность образования водорода в присутствии ФК  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/\varepsilon-Zn(OH)_2$ , приготовленного с недостатком сульфида натрия, лишь на 7% выше скорости образования водорода в присутствии однофазного ФК  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ . Таким образом, создание многофазных ФК методом уменьшения количества сульфида натрия на стадии (2.3) не приводит к увеличению активности ФК образования водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  под действием видимого света.

Далее был применен другой подход – на поверхность  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  был нанесен гидроксид цинка [268]. Серия ФК  $a\% \text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (где  $a$  – масс. %  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) была изучена методом РФА (рисунок 4.8). На рентгенограмме четко видны три широких пика, подтверждающих наличие сульфидов цинка и кадмия в изученных ФК. Нанесение гидроксида цинка в небольших количествах (менее двадцати процентов) не проявляется на рентгенограмме, что возможно связано с тем, что  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  аморфен. При нанесении от 20 до 40 массовых процентов гидроксида цинка на рентгенограмме появляются пики в области  $33.20^\circ$  и  $59.60^\circ$ , что соответствует фазе 2D  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ . ФК, содержащий пятьдесят процентов  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , содержит гидроксид цинка в двух модификациях: 2D  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$  и  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ .

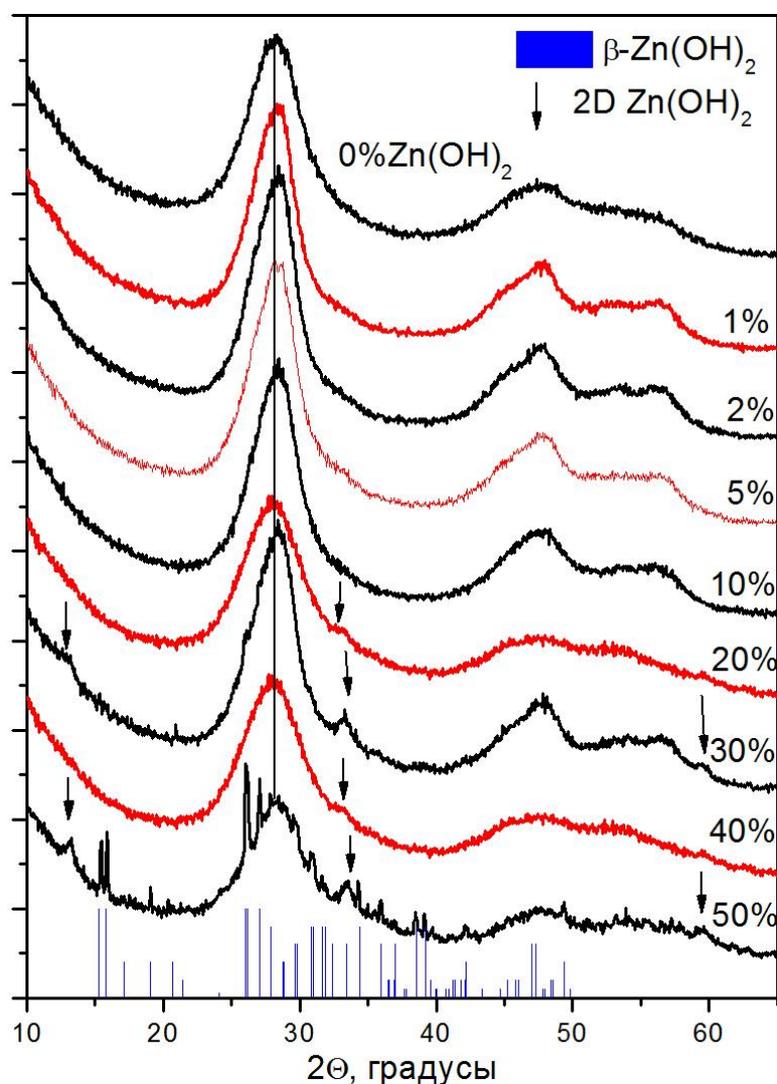
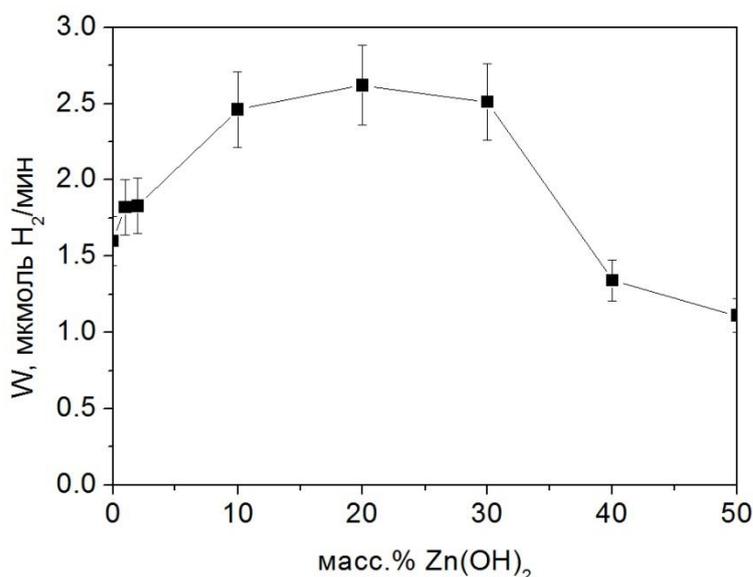


Рисунок 5.8 – Рентгенограмма ФК  $a\% \text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$



**Рисунок 5.9** – Получение водорода на ФК а% Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S. V<sub>суп</sub> = 65 мл, C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.02 М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л; pH = 8.3. Источник света – 450-нм светодиод.

ФК а% Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S изучали в реакции образования водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (рисунок 5.9). Нанесение небольшого количества гидроксида цинка (1-2%) незначительно повышает скорость ФК процесса. С увеличением его содержания до 20 масс. % скорость образования водорода возрастает до 2.5 мкмоль/мин, после чего начинает снижаться. Рост ФК активности связан с гетеропереходами между фазами твердого раствора сульфида кадмия и цинка и гидроксидом цинка; а снижение – с уменьшением доли светопоглощающих частиц. Наиболее активный ФК содержит 20% гидроксида цинка по массе.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при неизменном составе сульфидной части композитного ФК добавление гидроксида цинка приводит к увеличению активности в процессе образования водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> примерно на 60%. Роль различных фаз гидроксида цинка в композитных ФК будет рассмотрена в разделе 6.2.

### 5.3. Синтез композитных ФК на основе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S и TiO<sub>2</sub>

Одними из самых известных систем с p-n гетеропереходами являются ФК CdS/TiO<sub>2</sub>. Системы с сульфидом кадмия, нанесенным на диоксид титана, использовали как для ФК получения водорода [269-271], так и для аэробного окисления различных органических красителей. В данной работе было произведено нанесение твердых

растворов сульфидов кадмия и цинка на диоксид титана, обладающий различной пористой структурой. Твердые растворы обладают значительно более высокой активностью в получении водорода, чем сульфид кадмия, соответственно, их использование для нанесения более логично. Использовали коммерческий диоксид титана Degussa P25 и образцы  $\text{TiO}_2$ , синтезированные в группе темплатного синтеза ИК СО РАН. В случае нанесения  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  на поверхность  $\text{TiO}_2$  осаждение сульфидов производилось одностадийным методом (см. раздел «Материалы и методы»). Двухстадийный метод осаждения, хорошо зарекомендовавший себя для синтеза однофазных ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  (раздел 5.1), оказался не подходящим для синтеза соединений типа  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ , поскольку было невозможно достичь высокой массовой доли  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  [274].

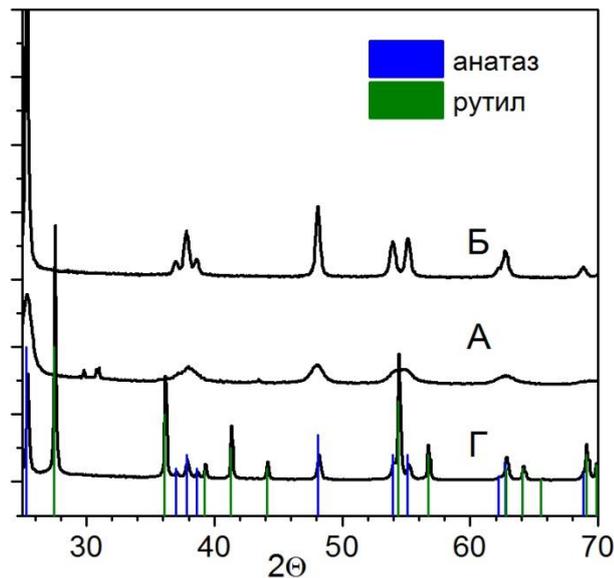


Рисунок 5.10 – Рентгенограммы образцов  $\text{TiO}_2$  А, Б и Г

### 5.3.1. Характеризация образцов носителя – диоксида титана

Свойства образцов диоксида титана, на которые впоследствии наносили наночастицы твердых растворов сульфидов, были исследованы комплексом физико-химических методов.

*Рентгенофазовый анализ.* Образцы диоксида титана были исследованы методом РФА (Таблица 5.3, рисунок 5.10). Согласно данным РФА, темплатный образец, полученный из пропоксид титана(IV) (А), представляет собой анатаз (Рисунок 5.10). Размер наночастиц образца А, рассчитанный по уравнению Шеррера (2.6), составляют 11 нм. Образец, полученный с помощью сахарозы в качестве темплата (Б), также

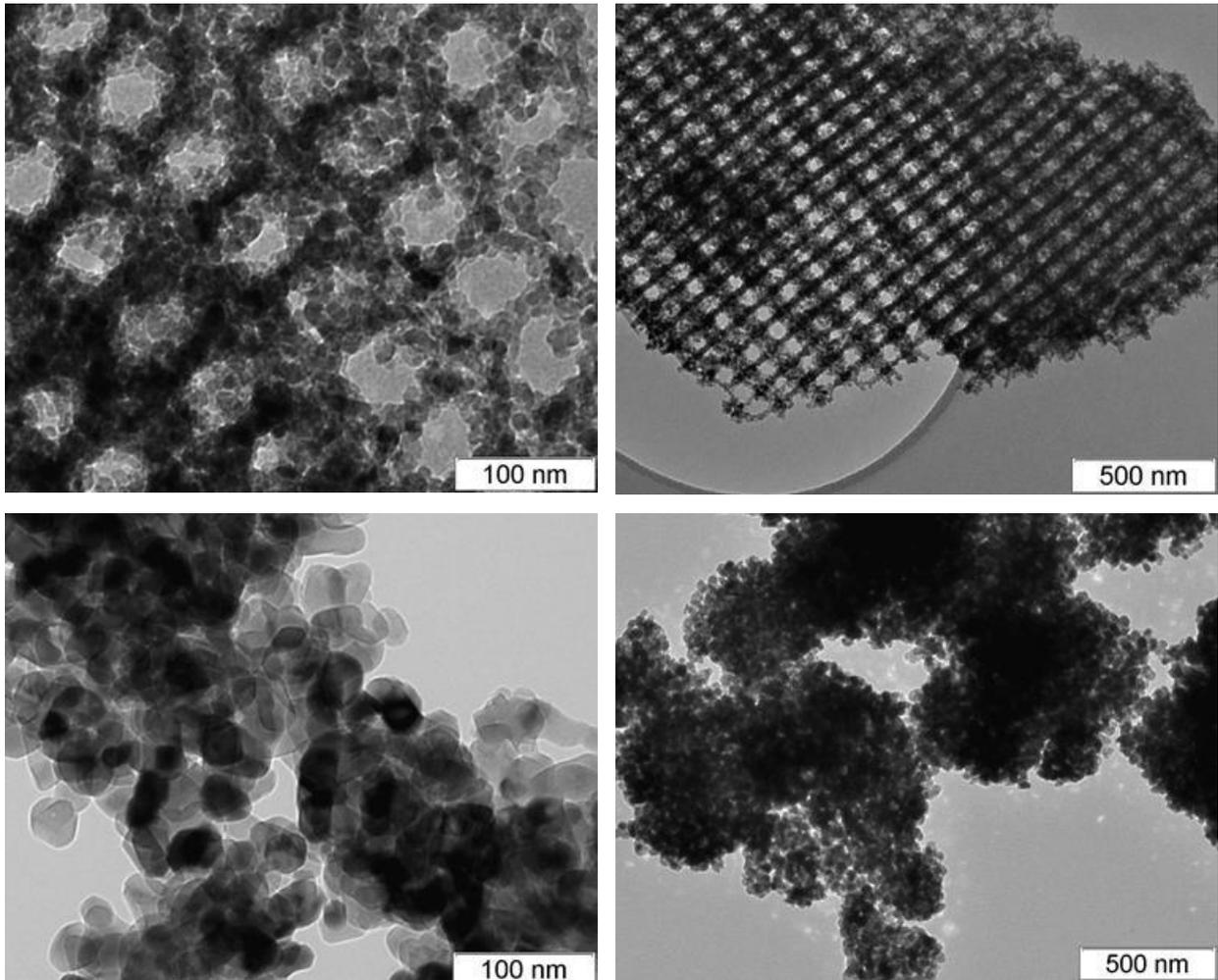
представляет собой модификацию анатаза, однако размер ОКР выше – около 36 нм. Бестемплатный образец (В) состоит из анатаза и рутила с высоким размером ОКР; коммерческий  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (Д) также содержит обе модификации диоксида титана.

**Таблица 5.3 – Характеристики образцов диоксида титана.  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность,  $V_{\text{пор}}$  – удельный объем пор.**

Образец	Особенности синтеза	Фазовый состав	Размер ОКР, нм	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$
А	Полистирольный темплат (D = 250 нм), пропоксид титана	100% анатаз	11	87	0.25
Б	Темплат – сахароза, основа $\text{TiO}_2$ Hombifine N	100% анатаз	36	33	0.19
В	Бестемплатный образец из изопророксида	35% анатаз 65% рутил	60 (а) 100 (р)	50	0.07
Д	Degussa P25	70% анатаз 30% рутил	30 (а) 50 (р)	54	0.15

*Текстурные характеристики образцов  $\text{TiO}_2$  хорошо соотносятся с фазовым составом (Таблица 5.3): образец А, представленный наиболее низкоразмерными частицами, имеет большую площадь поверхности ( $87 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) и большой объем пор ( $0,25 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ ). Образец Б, размер частиц которого примерно в 3 раза больше, обладает практически в 3 раза меньшей площадью удельной поверхности. Образцы Г и Д, имеющие наибольший размер частиц, обладают низкой удельной поверхностью [272].*

*Просвечивающая электронная микроскопия.* Изучение морфологии образцов  $\text{TiO}_2$  проводили с помощью метода ПЭМ. На рисунке 5.11 вверху представлены микрофотографии образцов А и Б. Видно, что диоксид титана А обладает регулярной структурой макропор, прослеживающейся во всем образце, размер макропор не превышает 80-100 нм. Образец Б при этом состоит из достаточно больших агрегатов достигающих нескольких мкм, образованных кристаллитами размером 30-40 нм.

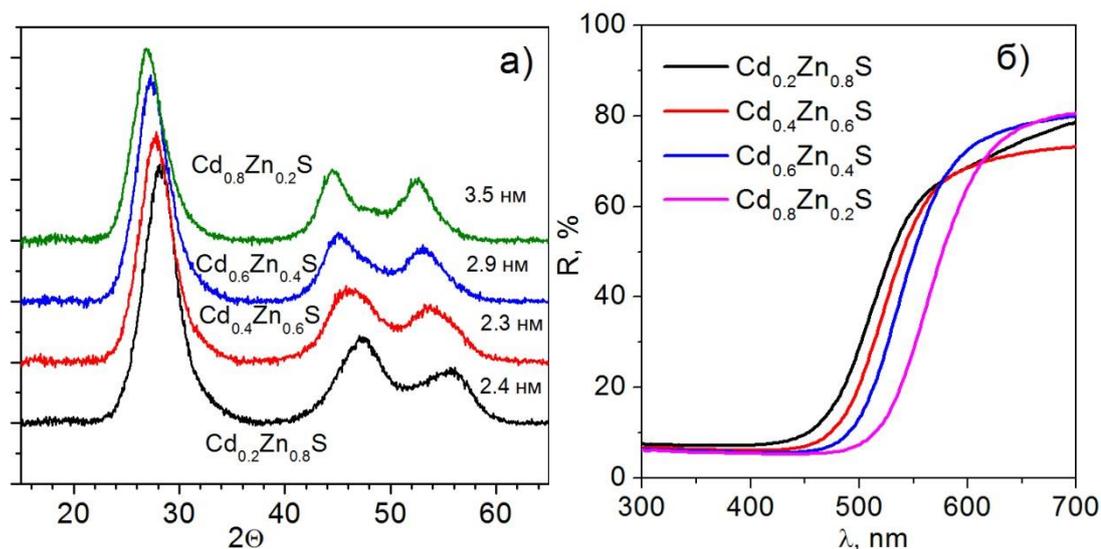


**Рисунок 5.11 – Микрофотографии ПЭМ образца диоксида титана А (сверху) и Б (снизу)**

Исследования комплексом физико-химических методов показали, что иерархической 3D-структурой с наличием макропор обладает лишь образец  $\text{TiO}_2$  А, синтезированный гидролизом изопророксида титана в присутствии полистирольного темплата.

### **5.3.2. Характеризация ФК $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{TiO}_2$**

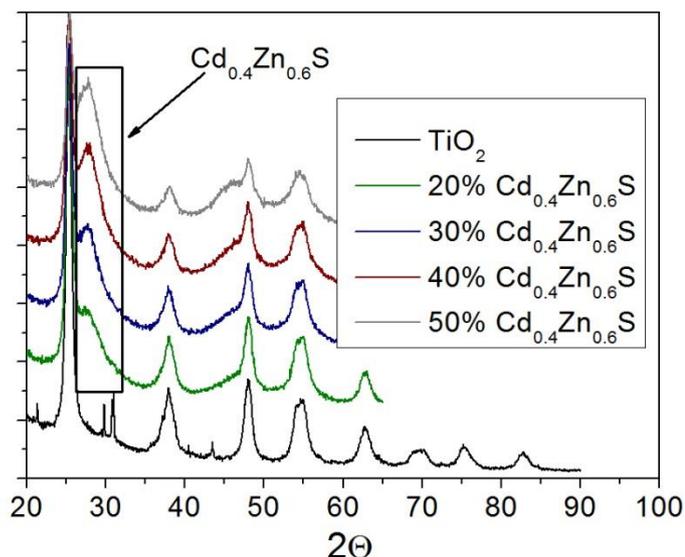
*Характеризация ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ .* ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , синтезированные одностадийным методом, который применяли для нанесения твердых растворов сульфида кадмия и цинка на поверхность диоксида титана, были охарактеризованы методом РФА, рентгенограммы представлены на рисунке 5.12а. Хорошо заметны три широких пика, характерных для нанокристаллов смешанных сульфидов Cd-Zn с неупорядоченной структурой [273]. Размер кристаллов, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 2.3-3.5 нм.



**Рисунок 5.12 – Рентгенограммы (а) и СДО (б) ФК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)**

Спектры диффузного отражения Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S типичны для однофазных твердых растворов с заданным параметром x (x = 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8) (рисунок 5.12б) [276].

*Характеризация ФК Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S/TiO<sub>2</sub>.* Рентгенограммы ФК А20-50 (аббревиатуры расшифрованы в главе «Материалы и методы»), а также образца TiO<sub>2</sub> А, представлены на рисунке 4.13. Хорошо видны пики анатаза со средним размером кристаллов 11 нм. На рентгенограммах ФК А20-50 различимы три широких пика неупорядоченной фазы Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S со средним размером кристаллов 2.5 нм [274].



**Рисунок 5.13 – Рентгенограммы ФК А20-А50 и TiO<sub>2</sub> А**

**Таблица 5.4. Свойства и активность синтезированных ФК на основе  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  и  $\text{TiO}_2$ . Условия реакции:  $V_{\text{сусп}} = 100$  мл,  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л;  $\text{pH} = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

Носитель	ФК	$S_{\text{уд}},$ $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	$V_{\text{пор}},$ $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	Рассч. масс. % $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$	ОКР, нм	$W_0(\text{H}_2),$ мкмоль/мин	$\Phi^{***},$ %
А	А20	100	0.31	24	2.8	0.49	1.5
	А30	120	0.29	34	2.8	0.74	2.2
	А40	105	0.22	41	2.8/2.8*	1.09	3.2
	А50	158	0.18	48	2.8	0.95	2.8
Б	Б20	54	0.21	20	2.9	0.22	0.7
	Б30	62	0.18	29	2.9/3.2*	0.35	1.1
	Б40	61	0.18	38	2.9	0.40	1.2
В	В30	36	0.06	19	3.5	0.03	0.1
	В40	50	0.07	24	3.5	0.07	0.2
Д	Р25**	54	0.15	0	-	0.01	0.05
	Д20	73	0.25	8	2.6	0.13	0.4
	Д30	77	0.35	19	2.6	0.17	0.5
	Д40	73	0.22	38	2.6	0.36	1.1
	Д50	67	0.23	57	2.6	0.36	1.1
$\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$		71	0.13	100	3.2/3.4*	0.43	1.3

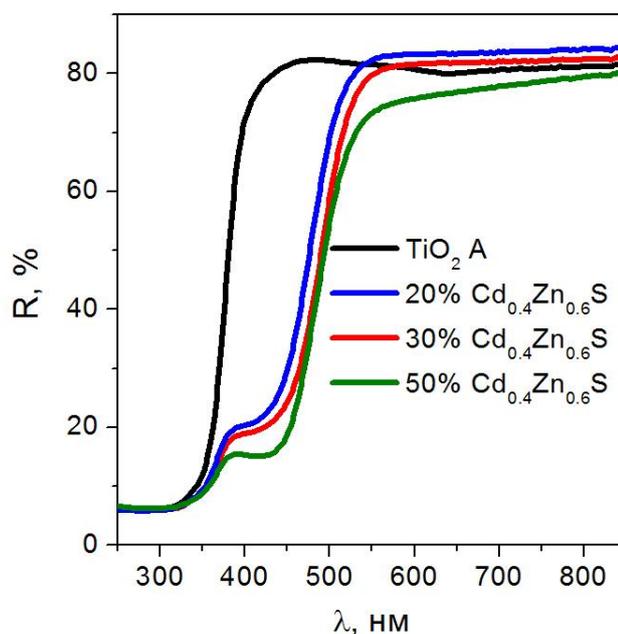
\* размер нанокристаллитов, рассчитанный путем анализа данных ПЭМ

\*\*  $\text{TiO}_2$  Degussa P25

\*\*\* в расчете на один перенесенный электрон

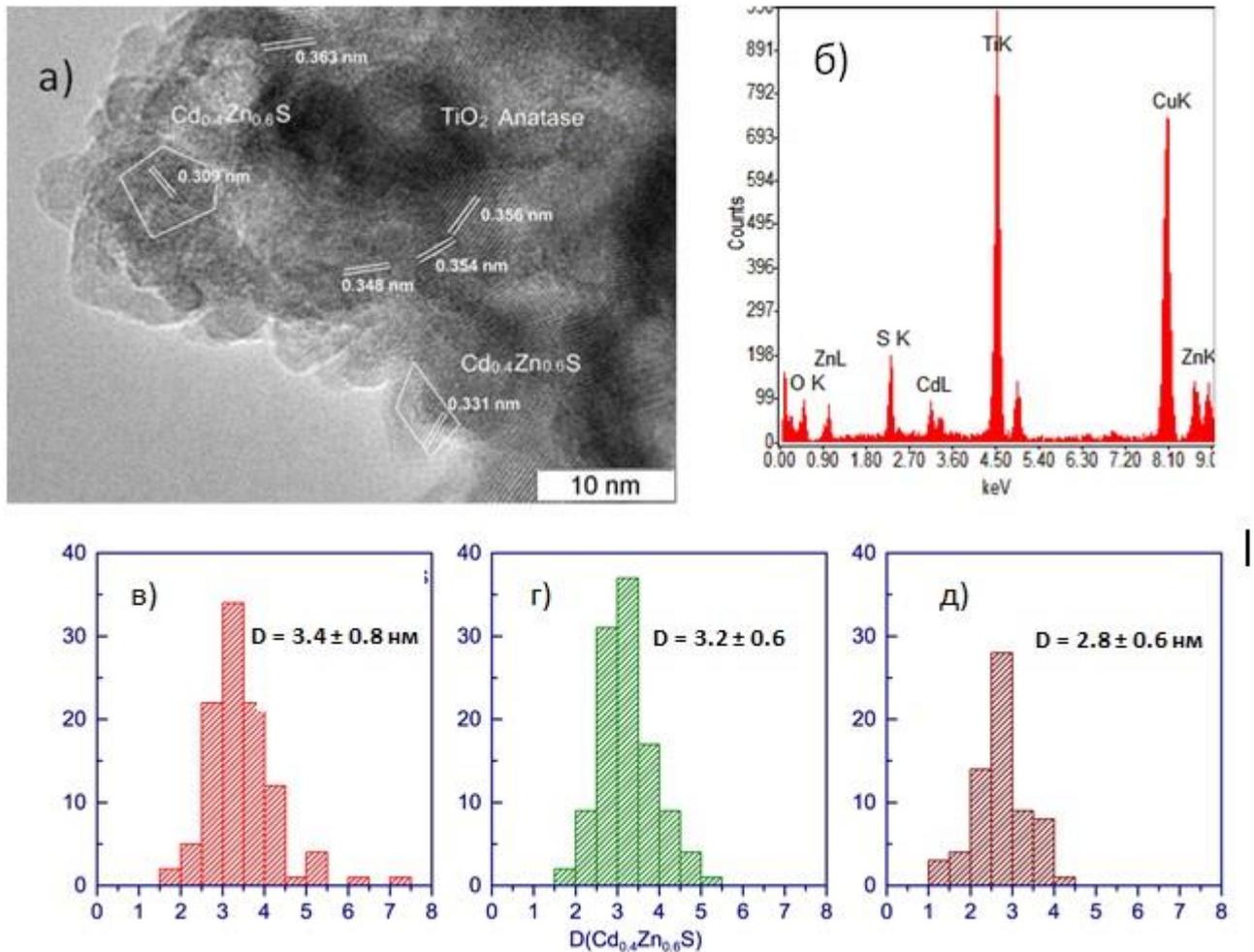
Массовые доли  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , рассчитанные методом РФА, приведены в таблице 4.4. Малое количество сульфида, нанесенное на  $\text{TiO}_2$  В, может быть вызвано низкой поверхностью и малым объемом пор данного образца. Средний размер частиц  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , нанесенных на  $\text{TiO}_2$  А, Б и Д, составил 2.5 нм. ФК В30 и В40 содержат частицы  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  размером 3.5 нм [276].

Для определения светового края поглощения композитных ФК были получены СДО. На рисунке 5.14 показаны СДО ФК А20-50 и образца  $\text{TiO}_2$  А. Из литературы известно, что край поглощения наноразмерного порошка  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  лежит в области 480-500 нм и зависит от размера и структуры частиц [130]. Ширина запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  модификации анатаза равна 3.2 эВ (390 нм) [35]. Спектры всех нанесенных ФК  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{TiO}_2$  представляют собой комбинацию спектров  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ . Из данных рисунка 5.14 видно, что относительная высота края поглощения от 380 до 450 нм падает с повышением содержания сульфида, потому что степень покрытия поверхности частиц  $\text{TiO}_2$  сульфидом возрастает [276].



**Рисунок 5.14 – СДО ФК А20-50 и образца  $\text{TiO}_2$  А**

На рисунке 5.15 показаны изображения ПЭМ и данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ФК А40, а также гистограммы распределения по размерам частиц твердого раствора сульфидов для ФК  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , В30 и А40.



**Рисунок 5.15 – Электронная микрофотография (а) и данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (б) для ФК А40; распределение частиц  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  по размерам для чистого  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  (в) и ФК В30 (г) и А40 (д).**

В случае ФК А40 анализ периодической структуры позволяет идентифицировать кристаллические частицы твердого раствора  $\text{CdS-ZnS}$  с размером частиц в несколько нм и частицы анатаза с размером около 10 нм. Межплоскостные расстояния, характеризующие твердый раствор сульфидов, равны следующим значениям:  $d_{100} = 0.331$  нм и  $d_{101} = 0.309$  нм, межплоскостное расстояние в диоксиде титана модификации анатаза соответствует грани (1 0 1):  $d_{101} = 0.346-0.363$  нм. Наночастицы сульфида нанесены на поверхность диоксида титана довольно равномерно. Средний размер частиц  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  в ФК А40, рассчитанный из снимков ПЭМ, равен  $2.75 \pm 0.60$  нм, что полностью соответствует размеру ОКР частиц  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , рассчитанному с помощью уравнения Шеррера. Для ФК В30 и  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  средний размер наночастиц сульфида, рассчитанный из снимков ПЭМ, равен 3.2-3.4 нм, что больше рассчитанного размера ОКР и может указывать на агрегацию наночастиц сульфида. Можно сделать вывод о

том, что иерархическая пористая структура и высокая удельная поверхность образца диоксида титана А благоприятствует нанесению наночастиц  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  малого размера.

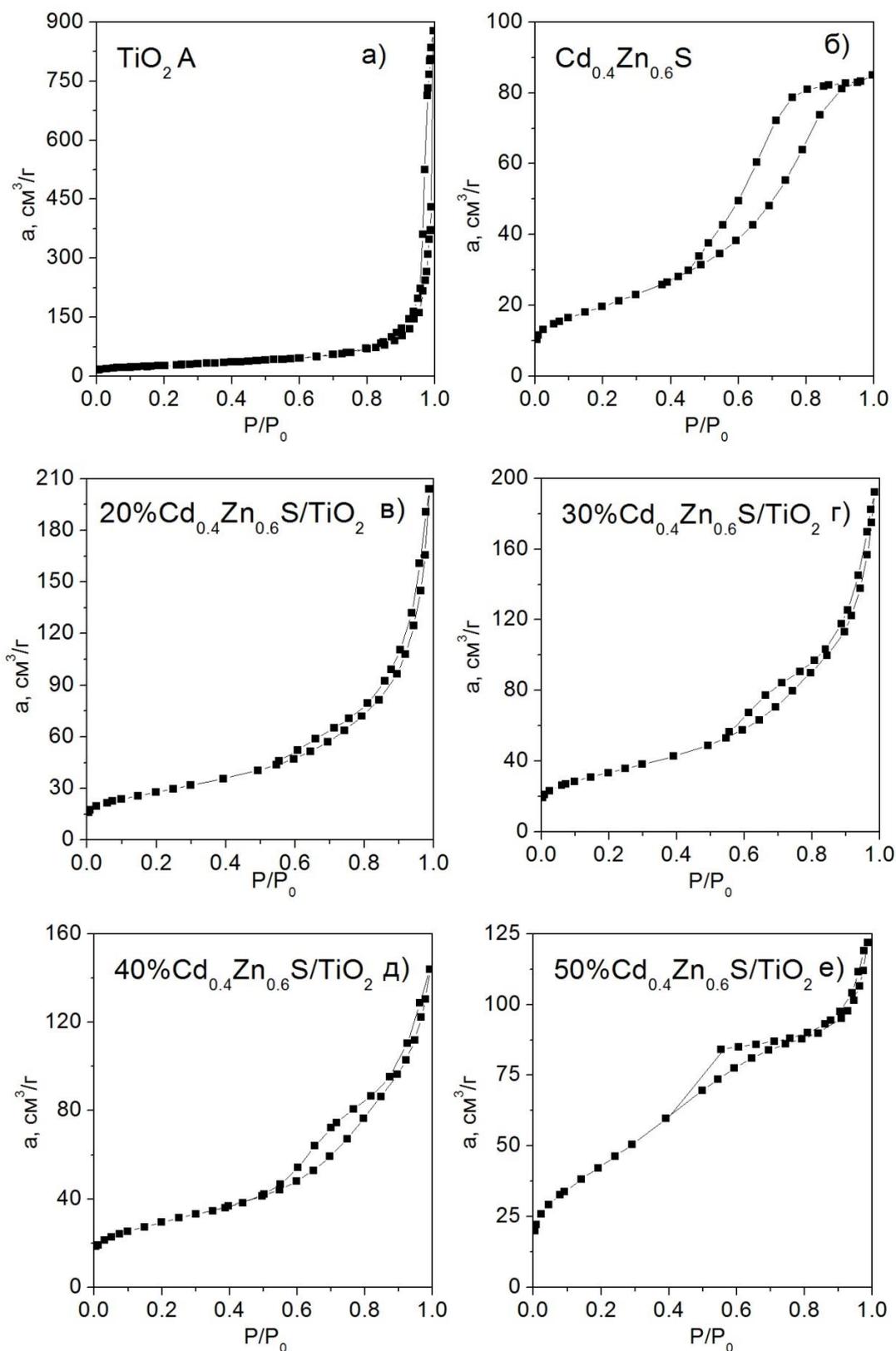
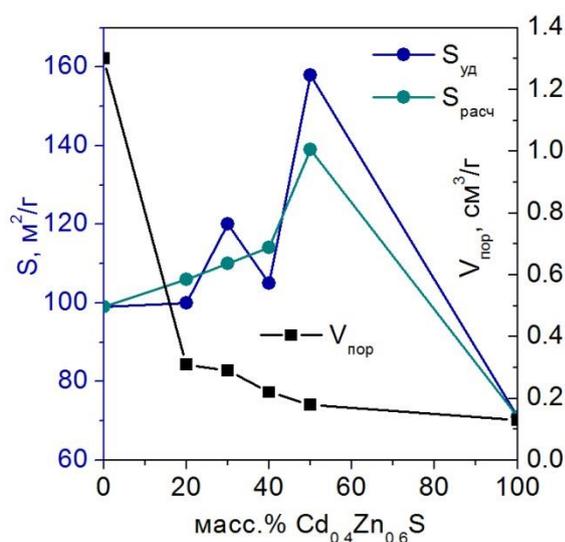


Рисунок 5.16 – Изотермы адсорбции ФК А, А20-40 и  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ .

Изотермы адсорбции ФК А, А20-40 и  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  представлены на рисунке 5.16. Можно полагать, что нанесение сульфида на  $\text{TiO}_2$  приводит к частичному заполнению мезо- и макропор до тех пор, пока степень содержания  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  не достигнет 50%, при массовой доле сульфида 50% макропоры заполняются полностью. На рисунке 5.6 представлена зависимость объема пор и площади поверхности от массового содержания сульфида.

Объем пор резко падает при содержании сульфида 20% по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$ . Увеличение содержания сульфида способствует дальнейшему уменьшению объема пор. Зависимость площади поверхности ФК от содержания  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  (рисунок 5.17) имеет максимум при 50% нанесении. ФК А30-50 имеют большую площадь поверхности, чем чистые  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ . Нанесение  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  на поверхность образцов диоксида титана Б, В и Д также увеличивает удельную поверхность образцов, в случае ФК серий В и Д объем пор также растет с ростом содержания твердого раствора сульфидов.



**Рисунок 5.17 – Зависимость объема пор и площади поверхности от масс. %  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ .  $S_{\text{расч}}$  – удельная поверхность композитного образца, рассчитанная по формулам (5.2) и (5.3) с учетом  $R = 2.5$  нм.**

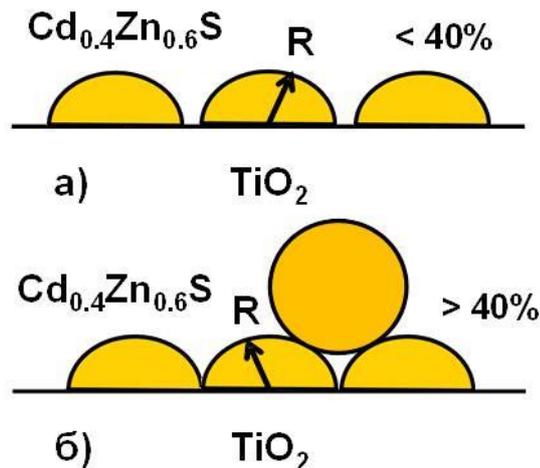
Нами был предложен схематический механизм роста удельной поверхности композитных ФК при нанесении твердого раствора сульфидов на поверхность диоксида титана (рисунок 5.18) [274]. Согласно данной схеме при низких содержаниях  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  поверхность диоксида титана покрыта полусферами твердого раствора сульфидов. В этом случае удельная поверхность может быть рассчитана по формуле

$$S = S_{\text{уд}} \times \text{масс.}\%(\text{TiO}_2)/100 + \pi R^2 n, \quad (5.2)$$

где  $S$  – удельная поверхность композита,  $n$  – число полусфер,  $R$  – эффективный радиус частицы сульфида, а  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность носителя (диоксида титана). При покрытии диоксида титана монослоем частиц сульфида величина  $\pi R^2 n$  должна быть меньше, чем  $0.91 \times S_{\text{уд}}$  (плотная упаковка). Если  $\pi R^2 n > 0.91 \times S_{\text{уд}}$ , то формула расчета удельной поверхности композита выглядит, так:

$$S = 2 * \pi R^2 n + 0.09 S_{\text{уд}}. \quad (5.3)$$

Формулы (5.2) и (5.3) использовалась для расчета удельной поверхности ФК А20 – А50. При этом использовали три значения  $R$  – 2, 2.5 и 3 нм. Видно, что при  $R = 2.5$  нм формулы достаточно хорошо описывают зависимость удельной поверхности от массовой доли  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  (рисунок 5.17). Было показано, что формула (5.2) описывает удельную поверхность образцов серии А до массовой доли  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  40% (рисунок 5.18а), а при большей массовой доле подходит формула (5.3, рисунок 5.18б).



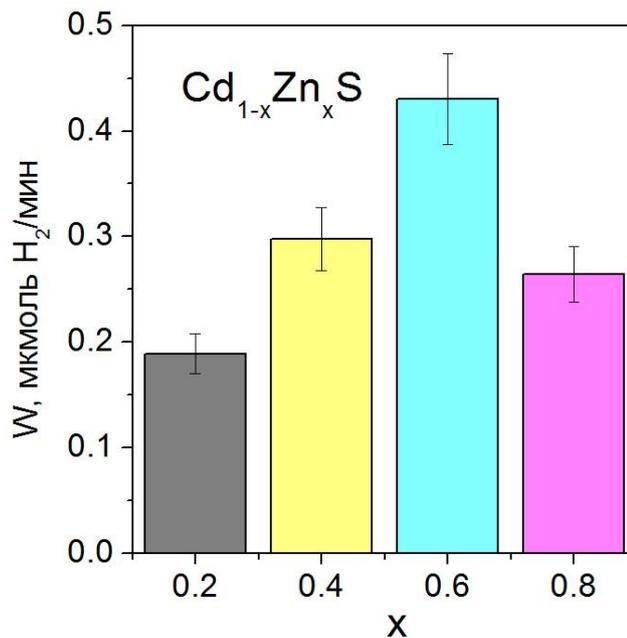
**Рисунок 5.18 – Механизм роста удельной поверхности композитных ФК А20 – А50 при низком (а) и высоком (б) содержании сульфида**

Уравнение (5.1) также хорошо описывает удельную поверхность ФК серий Б и Д при низких содержаниях  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ .

По итогу характеристики композитных ФК на основе твердых растворов сульфида кадмия и цинка и диоксида титана с различной пористой структурой можно сделать вывод о том, что при наличии у носителя – диоксида титана – регулярной пористой структуры с наличием макропор достигается нанесение наночастиц  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  малого размера с равномерным распределением по поверхности.

### 5.3.3. Исследование активности композитных ФК $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/TiO_2$

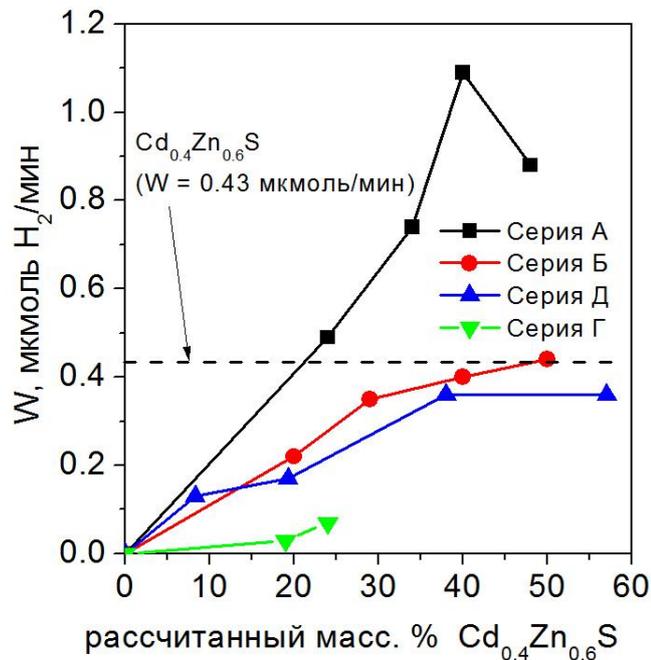
Активность синтезированных ФК была испытана в реакции образования водорода в водном растворе 0.1 М  $Na_2S$  и 0.02 М  $Na_2SO_3$  под видимым светом, в качестве источника света использовался светодиод с длиной волны 450 нм. Скорости образования водорода на сульфидных ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6$  и  $0.8$ ) представлены на рисунке 5.19. Активность ФК возрастает с ростом  $x$ , достигает максимума ( $0.043$  мкмоль  $мин^{-1}$ ) и падает при  $x = 0.6$ . Эта зависимость является результатом взаимодействия двух факторов. С одной стороны, при увеличении содержания цинка в ФК увеличивается ширина запрещенной зоны, т.е. количество поглощенного света уменьшается. С другой стороны, рост  $x$  приводит к повышению уровня зоны проводимости и, следовательно, к увеличению восстановительной силы электронов в ФК процессе [48]. Твердый раствор, показавший максимальную активность ( $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ ), был выбран для дальнейшего нанесения на различные образцы  $TiO_2$ .



**Рисунок 5.19 – Активности ФК состава  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6$ , и  $0.8$ ). Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(Na_2S) = 0.1M$ ;  $C_0(Na_2SO_3) = 0.02M$ ;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л;  $pH = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

Следует отметить, что оптимальный параметр  $x$  для ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , синтезированных одностадийным методом, близок к параметру  $x$  для ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , синтезированных двухстадийным методом (раздел 5.1.2).

Результаты по исследованию активности композитных ФК приведены в таблице 5.4 и на рисунке 5.20. Для большинства композитных ФК скорость образования водорода гораздо выше, чем в случае  $\text{TiO}_2$  P25. Низкая активность ФК В30 и В40 связана с низкой удельной поверхностью и малым объемом пор, а ФК серии В – с наличием возможных примесей. Для ФК серии Б и Д высокая скорость образования водорода достигается при содержании сульфида около 40%, и эта скорость примерно равна скорости на однофазном твердом растворе  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ . Для всех ФК серии А скорость образования водорода выше, чем на чистом  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ . Эти образцы были получены путем осаждения наночастиц сульфида на поверхность макро-мезопористого диоксида титана, который имеет не только высокий объем, но и регулярную структуру пор.



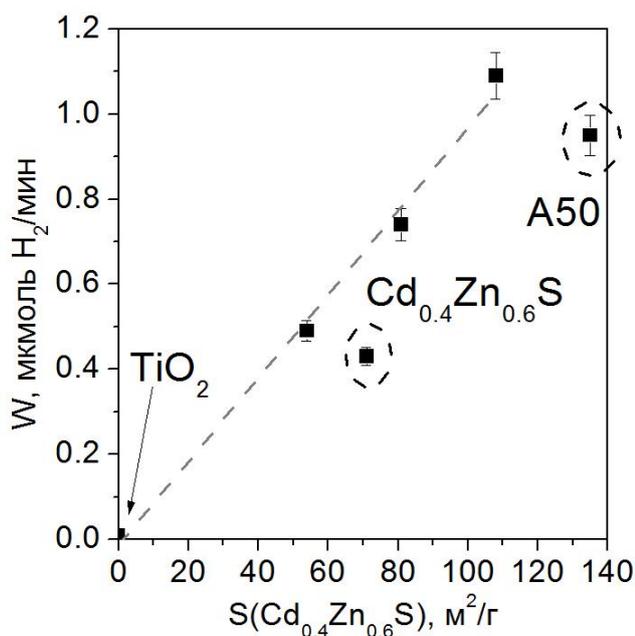
**Рисунок 5.20 – Активности композитных ФК в получении водорода. Условия реакции:  $V_{\text{сусп}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1\text{M}$ ;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02\text{M}$ ;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л;  $\text{pH} = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

Наивысшую скорость образования водорода, равную  $1308 \text{ мкмольч}^{-1}\text{г}^{-1}$ , проявил ФК А40, что в 2.5 раза больше активности, показанной однофазным твердым раствором  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ . Возможно, причиной такой высокой активности является малый размер и однородное распределение по поверхности  $\text{TiO}_2$  частиц твердого раствора сульфидов кадмия и цинка [274].

По данным, представленным на рисунке 5.20, активность ФК серии А растет с увеличением массовой доли сульфида, пока та не достигает 40%, затем активность падает. Для объяснения данного факта была рассчитана поверхность  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  в композитных ФК серии А. Согласно формулам (5.2) и (5.3), поверхность сферических частиц сульфида равна

$$S_{\text{CdZnS}} = 2 \cdot \pi R^2 n, \quad (5.4)$$

где  $n$  – число полусфер сульфида,  $R$  – эффективный радиус частицы сульфида. Данная формула верна как при монослойном, так и многослойном покрытии поверхности диоксида титана. Согласно аппроксимации зависимости удельной поверхности от массовой доли  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , эффективный радиус  $R$  был приравнен к 2.5 нм (Рисунок 4.17). На рисунке 5.21 представлена зависимость скорости образования водорода от удельной поверхности  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  в композитных ФК серии А.



**Рисунок 5.21 – Зависимость скорости образования  $\text{H}_2$  от удельной поверхности  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  в ФК серии А. Для образца  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  указана измеренная удельная поверхность. Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л;  $\text{pH} = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

Видно, что для ФК с массовой долей  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  от 0 до 40% скорость образования водорода линейно зависит от массовой доли сульфида. Для ФК А50 удельная поверхность рассчитывалась по формуле (5.3), то есть в предположении, что поверхность диоксида титана покрыта частицами твердого раствора сульфидов

немонослойно. Таким образом, возможно образование агрегатов  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , что приводит к падению удельной активности. Для однофазного ФК  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  удельная активность также может уменьшаться из-за образования агрегатов.

Таким образом, было показано, что нанесение твердого раствора  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  на  $\text{TiO}_2$  А с иерархической пористой структурой позволило улучшить активность ФК в 2.5 раза. При нанесении на другие образцы  $\text{TiO}_2$  значительного улучшения активности отмечено не было. Повышение активности нанесенного ФК можно связать с регулярной пористой структурой носителя, обеспечивающего высокую дисперсность активного светопоглощающего компонента – твердого раствора сульфида кадмия и цинка. Кроме того, в структурах с хорошим контактом двух фаз (см. рисунок 5.15а) возможно образование гетеропереходов, увеличивающих активность гетерогенных ФК, в том числе в процессах образования водорода [274].

#### **5.3.4. Синтез и исследование композитных ФК $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ ( $x = 0.15-0.85$ ), нанесенных на диоксид титана с регулируемой пористостью**

Для доказательства высокой активности ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/$ иерархический  $\text{TiO}_2$  были синтезированы подобные системы с использованием трех различных образцов диоксида титана, синтезированных аналогично образцу  $\text{TiO}_2$  А в группе темплатного синтеза ИК СО РАН. В качестве темплатов для образцов диоксида титана использовались полистирольные сферы с диаметром 450 ( $\text{TiO}_2$  А-450) и 600 нм ( $\text{TiO}_2$  А-600), тогда как для синтеза образца  $\text{TiO}_2$  А использовались полистирольные сферы с диаметром 250 нм. На образцы диоксида титана наносили твердый раствор сульфида кадмия и цинка  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ ) путем пропитки порошков диоксида титана водным раствором солей цинка и кадмия с дальнейшим добавлением избытка сульфида натрия; массовая доля  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  – 40% – была выбрана согласно предыдущим исследованиям, описанным в разделе 5.3. Путем обработки рентгенограмм были рассчитаны массовые доли анатаза и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$  и размеры наночастиц сульфида.

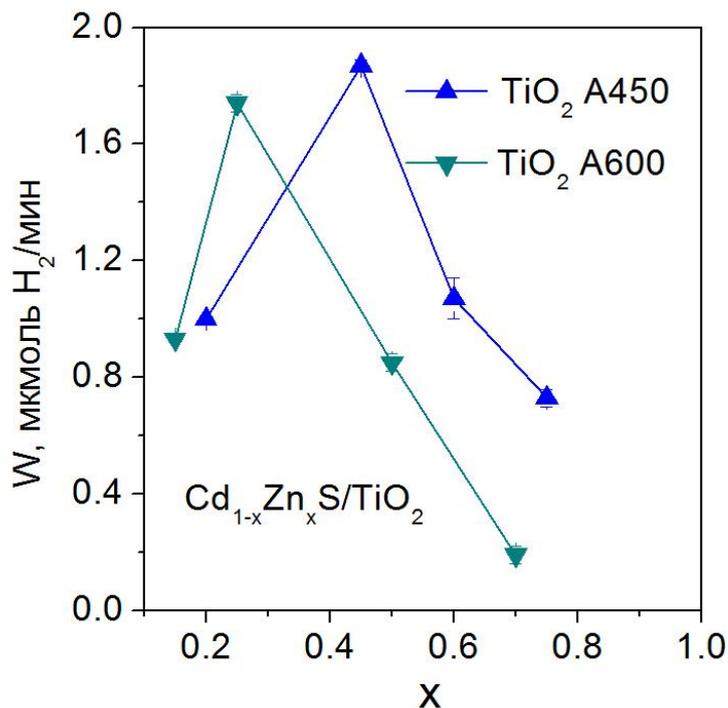
Свойства синтезированных ФК показаны в таблице 5.5. Видно, что рассчитанный из рентгенограмм параметр  $x$  близок к заложенному, при этом массовая доля  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ниже заложенной, вероятно, из-за неполной адсорбции ионов кадмия и цинка на поверхности диоксида титана при синтезе. Размер наночастиц  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  не превышал 3 нм. В целом, свойства ФК схожи со свойствами ФК серии А, описанной в разделе 5.3.

**Таблица 5.5. Свойства и активность ФК 40 масс. %  $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$  в получении водорода. Условия реакции:  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_0(Na_2S) = 0.1\text{ M}$ ;  $C_0(Na_2SO_3) = 0.02\text{ M}$ ;  $C_{кат} = 0.5\text{ г/л}$ ;  $pH = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

TiO <sub>2</sub>	x в Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> S		<D> Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> S, нм	анатаз, масс. %	рутил, масс. %	Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> S, масс. %	W, мкмоль H <sub>2</sub> /мин
	рассч.	залож.					
TiO <sub>2</sub> A- 450	0.75	0.8	2.3	70	0	30	0.73±0.01
	0.6	0.6	2.5	70	0	30	1.07±0.02
	0.45	0.4	2.7	71	0	29	1.87±0.07
	0.2	0.2	2.6	67	0	33	1.00±0.03
TiO <sub>2</sub> A- 600	0.7	0.8	2.5	70	0	30	0.19±0.01
	0.5	0.6	2.7	66	0	34	0.93±0.03
	0.25	0.4	2.2	70	0	30	1.74±0.03
	0.15	0.2	2.4	58	0	42	0.85±0.03
Cd <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> S (одност. метод)	0.7	0.7	2.3	0	0	100	0.40±0.40
Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (двуст. метод)	0.3	0.3	< 2	0	0	100	1.26±0.05

Активность ФК была измерена в реакции образования водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> с использованием в качестве источника излучения светодиода с максимумом излучения при длине волны 450 нм; данные по скоростям образования водорода приведены в таблице 5.5. Показано, что в обоих случаях максимум активности достигается при значении параметра  $x = 0.25-0.45$ . Ранее было показано, что данные значения  $x$  являются оптимальными, поскольку твердые растворы хорошо поглощают видимый свет и при этом положение зоны проводимости остается довольно высоким относительно нормального водородного электрода [48]. Видно, что при использовании в качестве носителя образцов диоксида титана TiO<sub>2</sub> A-450 и TiO<sub>2</sub> A-600 скорость образования водорода выше, чем в случае образцов серии А. Высокая активность ФК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/TiO<sub>2</sub> A-450 и Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/TiO<sub>2</sub> A-600 может быть связана с более высоким

размером макропор у  $\text{TiO}_2$ -450 и  $\text{TiO}_2$ -600, способствующим улучшению адсорбционных характеристик. Зависимости скоростей образования водорода от параметра  $x$  для образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$  A-450 и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$  A-600 представлены на рисунке 4.22.



**Рисунок 5.22 – Скорости образования  $\text{H}_2$  на ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$  A-450 и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$  A-600. Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л;  $\text{pH} = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

Как уже говорилось ранее, двухстадийный метод осаждения, хорошо зарекомендовавший себя для синтеза однофазных ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  (раздел 5.1), оказался не подходящим для синтеза соединений типа  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ , поскольку невозможно было получить высокую массовую долю  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . Активность ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , синтезированного двухстадийным методом, измерена в сходных с композитными ФК условиях. Скорость образования водорода оказалась равной  $1.26 \pm 0.05$ . Таким образом, нанесенные системы проявляют активность в фотообразовании водорода на 50% выше, чем однофазный твердый раствор  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ .

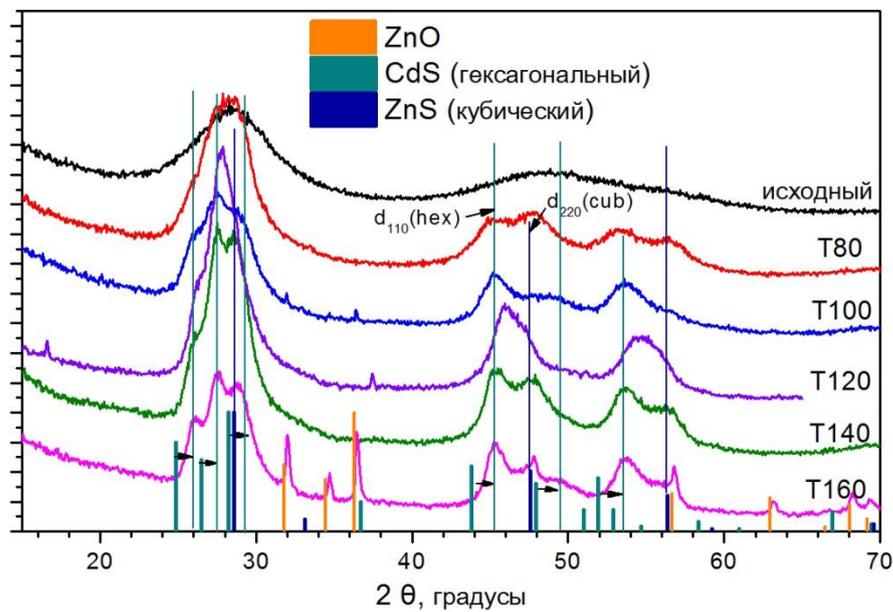
По результатам разделов 5.2-5.4 можно сделать заключение о том, что создание ФК с гетеропереходами  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  позволяет повысить активность твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, однако увеличение активности не превышает 50-60%.

#### 5.4. ФК $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$ , синтезированные гидротермальным методом

Известно, что структуру и морфологию смешанных сульфидов можно варьировать путем варьирования параметров их гидротермального синтеза. В данной работе изучали гидротермальную обработку образцов  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  в диапазоне температур от 80 до 160 °C (см. раздел «Материалы и методы») [275].

##### 5.4.1. Характеризация образцов $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$

*Рентгенофазовый анализ.* Полученные ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (см. раздел 4.1) и  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  T80 – T160 (см. главу «Материалы и методы») были охарактеризованы методом РФА. Рентгенограммы ФК представлены на рисунке 5.22.



**Рисунок 5.23 – Рентгенограммы ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ,  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  T80 – T160**

Два широких пика исходного ФК соответствуют твёрдому раствору сульфидов кадмия и цинка  $Cd_{1-x}Zn_xS$  разупорядоченной структуры с  $x \sim 0.3$  (раздел 5.1). Структура ФК, подвергшихся гидротермальной обработке, более сложная. Появление пика на  $2\theta = 48^\circ$  свидетельствует о наличии кубической модификации ZnS. Можно сделать заключение, что после обработки исходный твёрдый раствор  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  переходит в две фазы: ZnS (кубическая модификация) и твёрдый раствор  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ . Наличие пика при  $2\theta \approx 45^\circ$  объясняется присутствием гексагональной структуры  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , а усиление его интенсивности с ростом температуры свидетельствует об увеличении доли гексагональной структуры в твёрдом растворе сульфидов. То есть, структура твёрдого раствора постепенно меняется от кубической к гексагональной при повышении температуры гидротермальной обработки. При температуре обработки 120 °C и выше

твёрдый раствор представляет собой полностью гексагональную структуру. Появление пиков на  $2\theta \sim 32^\circ, 35^\circ, 38^\circ, 57^\circ$  на рентгенограмме ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  Т160 свидетельствует о наличии фазы  $\text{ZnO}$  [275, 276]. Фазовый состав и размер частиц, полученные по данным РФА, приведены в таблице 5.6.

**Таблица 5.6. Фазовый состав ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  до и после гидротермальной обработки по результатам РФА. Сокращениями «гекс» обозначена гексагональная, а «куб» - кубическая модификация сульфида.**

ФК	Фазовый состав		ОКР $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , нм	ОКР $\text{ZnS}$ , нм
Исходный	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ (гекс/куб)		<2	-
80 °С	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс/куб)	$\text{ZnS}$ (куб)	4,8	4,7
100 °С	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс/куб)	$\text{ZnS}$ (куб)	6,6	6,2
120 °С	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс)	$\text{ZnS}$ (куб)	6,0	7,8
140 °С	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс)	$\text{ZnS}$ (куб)	7,7	5,0
160 °С	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс)	$\text{ZnO}$	8,6	$\text{ZnO}$ (ОКР ~ 60 нм)

*СДО ФК.* Согласно данным, представленным на рисунке 5.24а, видно, что край поглощения ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  Т80 – Т160 смещается в длинноволновую область по сравнению с ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , что соответствует уменьшению параметра  $x$  в твердом растворе  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и хорошо согласуется с данными РФА. Также заметно наличие фазы с краем поглощения около 320-350 нм, данной фазой является сульфид цинка с шириной запрещенной зоны  $\sim 3.5\text{-}3.9$  эВ [130, 277].

*Поверхностные свойства ФК* были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Как показано на рисунке 5.24, площадь поверхности уменьшается с ростом температуры обработки, что сопровождается увеличением среднего размера пор с 7.6 до 22 нм.

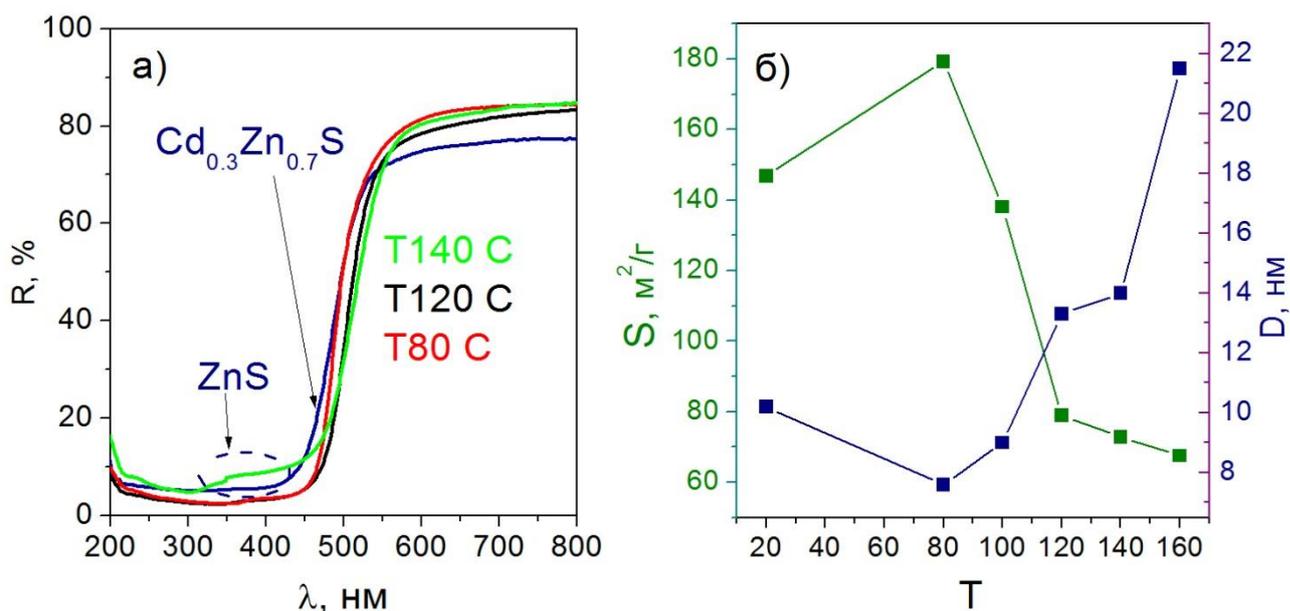


Рисунок 5.24 – СДО (а) и поверхностные характеристики (б) ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (точка 20 °С на рисунке б) и Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S T80 – T160

По результатам исследований методом РФА и низкотемпературной адсорбции азота можно заключить, что среди образцов, не содержащих кубическую структуру твёрдого раствора сульфидов, ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S T120 обладает максимальной величиной удельной поверхности [275].

#### 5.4.2. Активность ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S и Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S T80 – T160

Активность синтезированных ФК в реакции образования водорода была испытана в водном растворе Na<sub>2</sub>S и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> под действием видимого света.

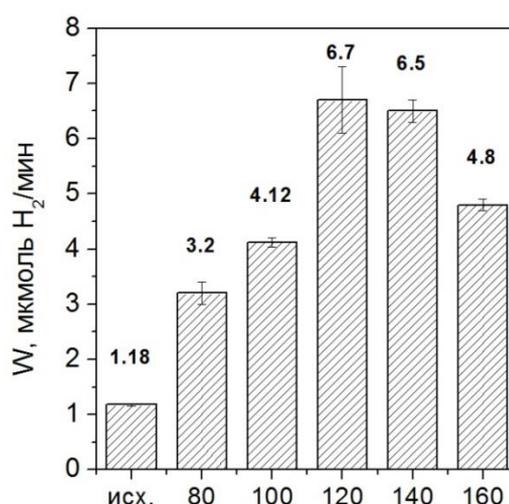
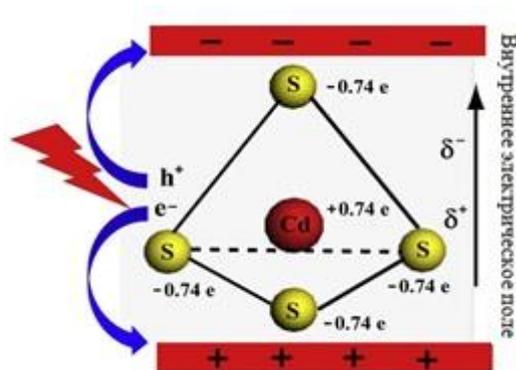


Рисунок 5.25 – Скорость выделения H<sub>2</sub> на ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S T80 – T160. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.1М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л; pH = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод.

Результаты кинетических экспериментов исследования ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  Т80 – Т160 представлены на рисунке 5.25. Все ФК, выдержанные в автоклаве, показали гораздо лучшую активность, чем исходный ФК. Скорость образования водорода сначала возрастала с ростом температуры обработки образцов, достигла максимума при 120 °С и далее падала. Наибольшая скорость составила 6.7 мкмоль  $\text{H}_2$ /мин ( $\Phi = 19.7\%$  в расчете на **один** перенесенный электрон) или 8 ммоль  $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ , что почти в 6 раз превышает активность исходного ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . По данным РФА в ходе температурной обработки происходит изменение структуры решётки твёрдого раствора от кубической к гексагональной. Ранее было показано, что гексагональная фаза CdS является более активной, чем кубическая [278], а также, что содержание гексагональной фазы возрастает с температурой при нагревании сульфида кадмия кубической модификации [279, 280]. Теоретические расчеты показали, что в гексагональной структуре CdS связь Cd-S в направлении [0001] в тетраэдре  $\text{CdS}_4$  длиннее, чем остальные. Такое искажение тетраэдра  $\text{CdS}_4$  приводит к образованию внутреннего электрического поля в гексагональной структуре CdS вдоль направления [0001] [281] (рисунок 5.26). Наличие внутреннего электрического поля способствует диффузии зарядов и их более эффективному разделению, что, в свою очередь, увеличивает активность ФК под действием света. В CdS с кубической структурой электрическое поле отсутствует из-за отсутствия искажения [281, 276].



**Рисунок 5.26 – Схема возникновения внутреннего электрического поля в гексагональной структуре CdS, согласно данным [281]**

Так как в описанных выше экспериментах переход к гексагональной структуре сопровождается увеличением активностей ФК, то, вероятно возникновение внутреннего электрического поля в твердом растворе  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  гексагональной структуры. Вклад гексагональной решётки в структуру твёрдого раствора увеличивается с ростом

температуры обработки, и при температуре 120°C и выше твёрдый раствор представляет собой гексагональную решетку, что способствует увеличению ФК активности. С другой стороны, повышение температуры гидротермальной обработки сопровождается укрупнением частиц твёрдого раствора с 2 до 8.6 нм (таблица 5.6) и уменьшением площади поверхности со 147 до 67.5 м<sup>2</sup>/г (рисунок 5.24), что понижает активность ФК. Таким образом, максимальная активность ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S T120 обусловлена оптимальной комбинацией двух факторов: структуры Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S и его текстурных характеристик [275, 276].

В композитных системах полупроводник 1/полупроводник 2 увеличение активности может объясняться наличием гетеропереходов. Однако положение дна зоны проводимости светочувствительной фазы – Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S выше, чем у сульфида цинка (см. рисунок 1.6), соответственно, возникновение гетеропереходов является маловероятным. Следует отметить, что гидротермальная обработка твёрдого раствора Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S приводит к более значительному увеличению активности, чем создание композитных структур, таких как Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/TiO<sub>2</sub> и Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Zn(OH)<sub>2</sub>, описанных в разделах 5.2-5.4.

### **5.5. ФК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S с со-катализаторами на основе никеля и меди**

В диссертационной работе исследовали нанесение медных и никелевых со-катализаторов в различных формах (металла, сульфида или оксида/гидроксида) [100, 282, 283] и нанесение наиболее часто используемых в качестве со-катализатора благородных металлов – золота, палладия и платины – на поверхность твёрдого раствора Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S.

#### **5.5.1. Синтез и исследование ФК CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S**

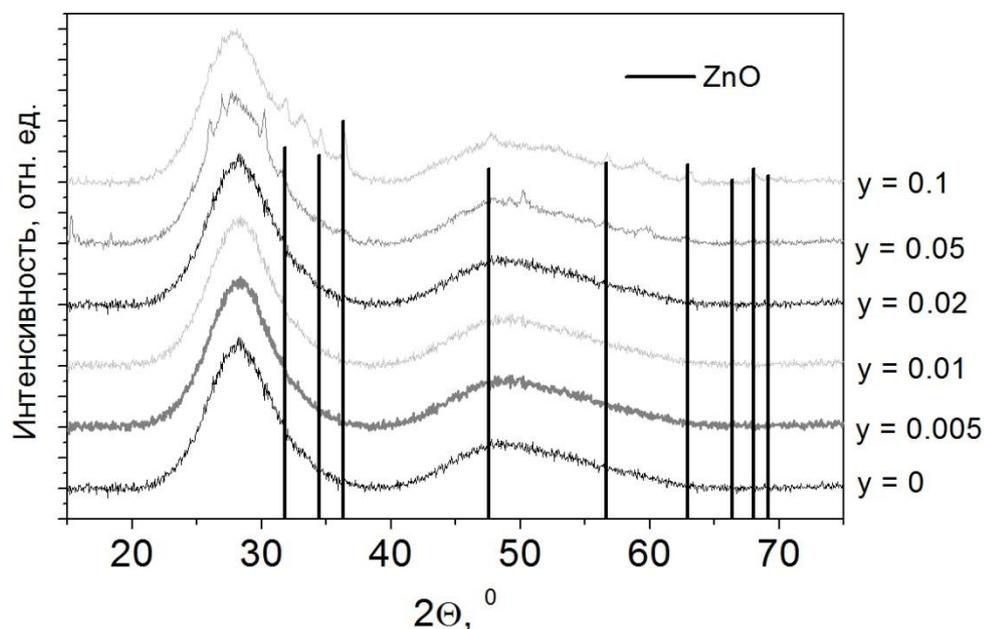
ФК yCuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (где y = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10 мол. %) [100] были синтезированы путем добавления солей меди на первой стадии синтеза твердых растворов Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S согласно методике, описанной в главе «Материалы и методы».

*Характеризация ФК yCuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S.* Элементный анализ, проведенный методом РФЛС, показал, что содержание меди близко к запланированному при синтезе (Таблица 5.7).

**Таблица 5.7. Элементный состав синтезированных ФК  $y\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$**

Образец	Cd, мол%	Zn, мол%	Cu, мол%
0.5%CuS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	36.7	57.7	0.38
1%CuS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	37.8	64.6	0.98
2%CuS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	42.1	57.8	1.64
5%CuS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	40.7	54.7	4.40

Синтезированные ФК были проанализированы методом РФА. Полученные рентгенограммы показаны на рисунке 5.27.

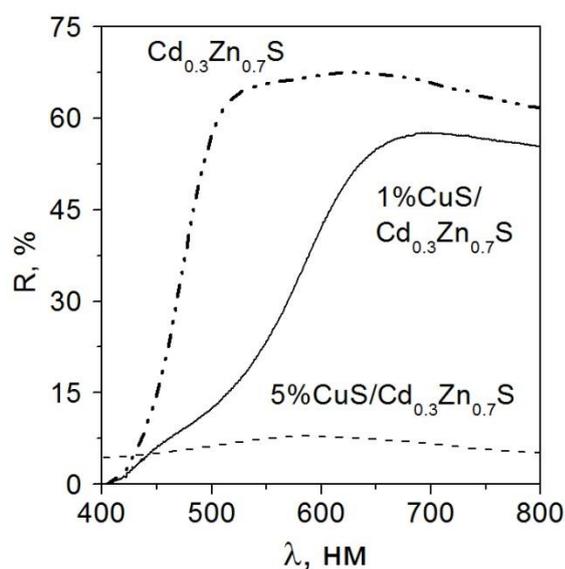


**Рисунок 5.27 – РФА ФК  $y\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (где  $y = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10$  мол. %) [100]**

Из представленных данных следует, что допирование менее чем 5% меди не приводит к заметным изменениям рентгенограммы  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ; с увеличением содержания меди незначительно уменьшаются интенсивности пиков. Этот факт, скорее всего, связан с меньшей рассеивающей способностью меди по сравнению с кадмием. При увеличении содержания меди до 5 и 10 мольных процентов в ФК зафиксировано присутствие фаз оксида цинка и неидентифицированной фазы. Согласно результатам РФА, область когерентного рассеяния для всех ФК не превышает 2 нм.

Для оценки положения края поглощения ФК были получены СДО. Типичные спектры представлены на рисунке 5.28. Край поглощения  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  лежит вблизи 450 нм и сдвигается при допировании переходными металлами в более длинноволновую

область [134]. В случае введения ионов меди в структуру твердого раствора сульфидов кадмия и цинка положение края поглощения изменяется с  $\sim 450$  нм ( $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ) до  $\sim 620$  нм ( $10\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ). Образец с 5% меди поглощает видимое излучение во всем диапазоне от 400 до 800 нм. Эту закономерность исследователи обычно объясняют образованием нового энергетического уровня в зонной структуре полупроводника  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  при введении в систему ионов меди [284]. Согласно квантовохимическим расчетам [284], донорный уровень образован 3d-орбиталями меди, он расположен между зоной проводимости, состоящей из 4s, 4p- орбиталей цинка и 5s, 5p-орбиталей кадмия, и валентной зоной, которую образуют 3p-орбитали атомов серы [100].



**Рисунок 5.28 – СДО образцов  $y\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (где  $y = 0, 1.0, 5.0$  мол. %) [100]**

Методом РФЭС в составе ФК 1 мол. %  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  подтверждено наличие Cu, Cd, Zn, S, O и C. Углерод и кислород являются случайными примесями и локализованы преимущественно на поверхности. Спектры  $\text{Cd}3d$ ,  $\text{Zn}2p$ ,  $\text{S}2p$  и  $\text{Cu}2p$  представлены на рисунке 5.29. Значение энергии связи  $\text{Cd}3d_{5/2}$  составляет 405.3 эВ, что соответствует кадмию в структуре сульфидов. В литературе для CdS приводятся значения энергии связи  $\text{Cd}3d_{5/2}$  в диапазоне 404.4 - 405.7 эВ [285]. Форма спектра  $\text{Zn}2p$  и положение линии  $\text{Zn}2p_{3/2}$  соответствует сульфиду цинка (рисунок 5.29). Для ZnS наблюдаются значения энергии связи  $\text{Zn}2p_{3/2}$  в диапазоне 1020.8-1021.8 эВ [286, 287]. В спектре  $\text{S}2p$  наблюдается один пик в виде неразрешенного дублета  $\text{S}2p_{3/2} - \text{S}2p_{1/2}$  с энергией связи  $\text{S}2p_{3/2}$ , равной 161.8 эВ, что соответствует сере в составе сульфидов. В спектре  $\text{Cu}2p$  наблюдается одиночный дублет  $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$  с энергией связи  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , равной 932.8 эВ [100].

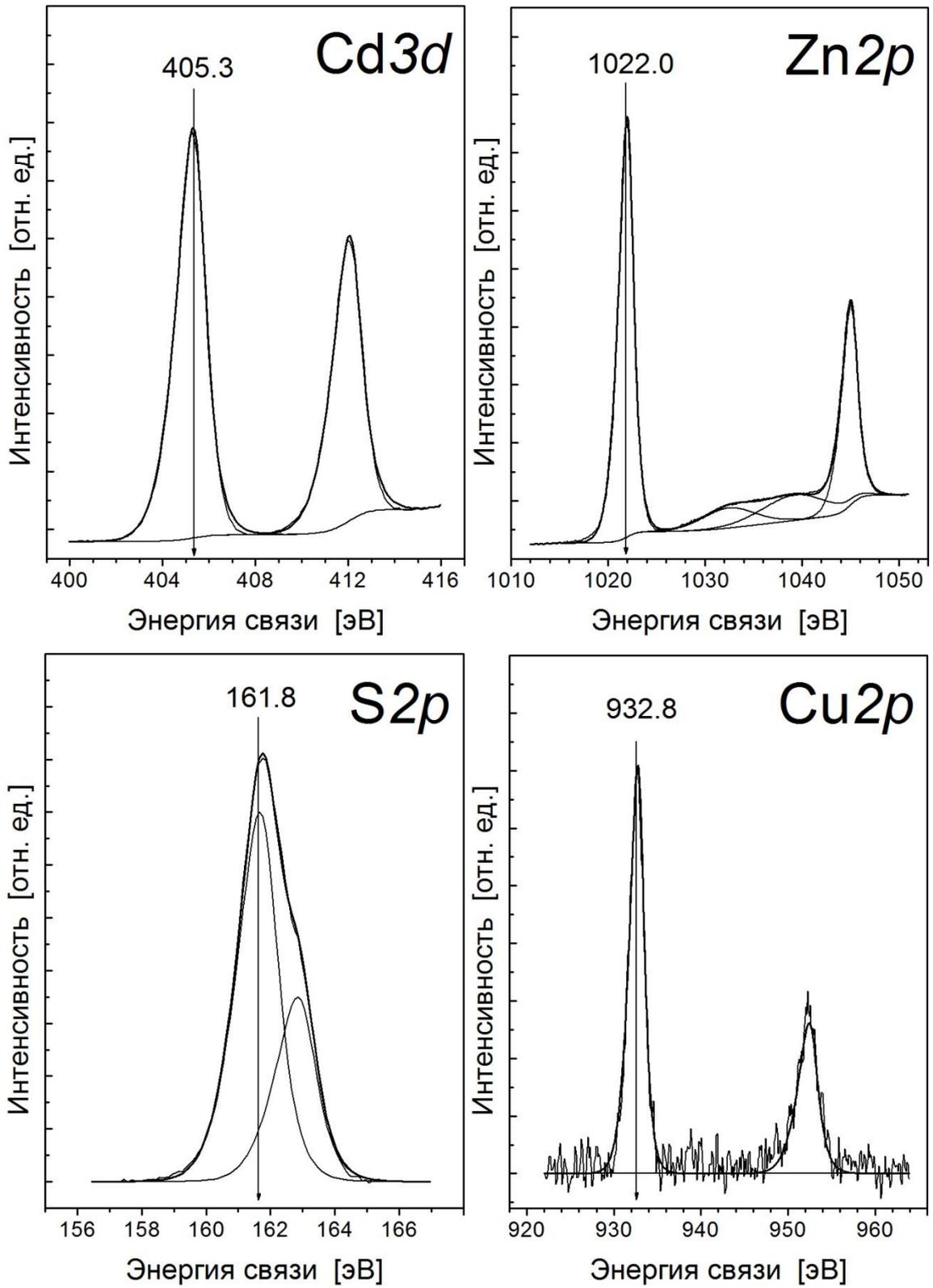
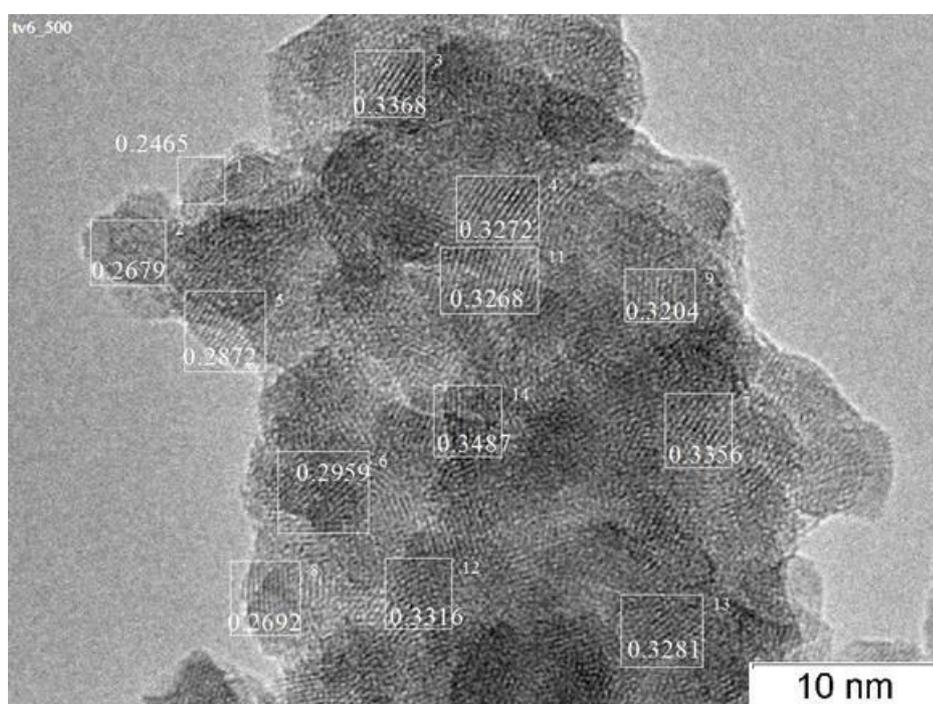


Рисунок 5.29 – РФЭС Cd3d, Zn2p, S2p и Cu2p исследованного образца 1% CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S [100]

Данное значение типично для соединений  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и меди в металлическом состоянии. Так как значения энергии связи  $\text{Cu}2p_{3/2}$  для вышеперечисленных соединений практически совпадают, то для определения состояния меди целесообразно использовать Оже-параметр  $\alpha$ , равный сумме энергии связи  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и положения максимума Оже-спектра  $\text{CuLMM}$  на шкале кинетических энергий электронов. Для исследованного образца величина  $\alpha$  составляет 1848.7 эВ. Близкие значения в литературе приводятся для сульфидов меди и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Для меди в металлическом состоянии наблюдаются существенно большие значения  $\alpha$  в районе 1851.0–1851.4 [100].

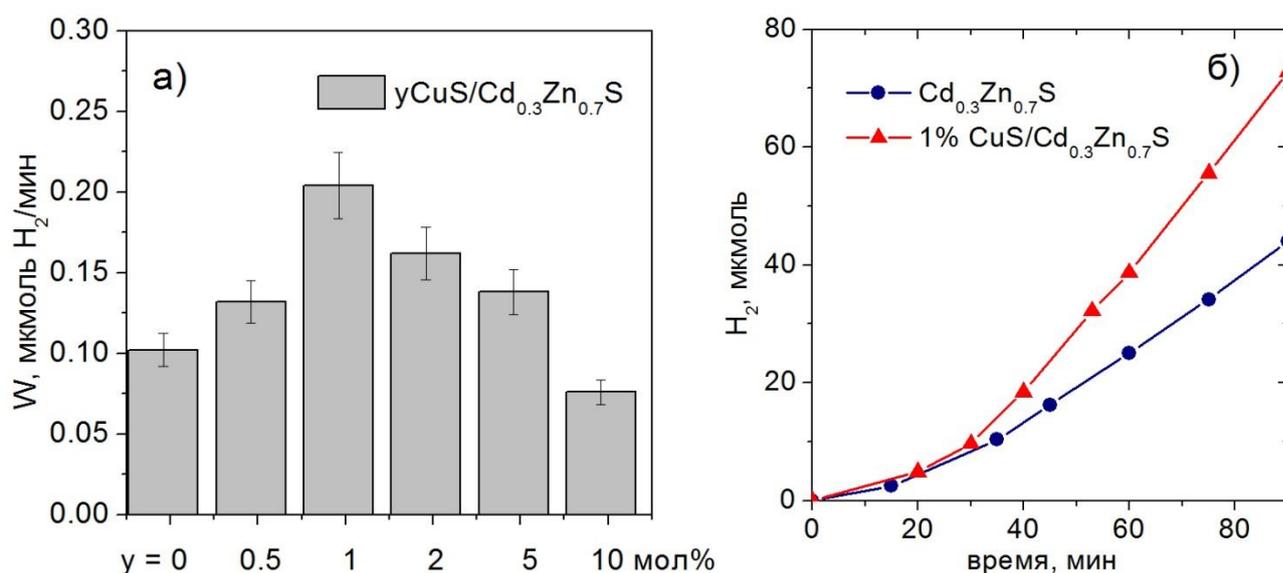


**Рисунок 5.30 – ПЭМ образца 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  [100]**

На рисунке 5.30 представлены электронные микрофотографии ФК 1 мол. %  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Видно, что, как и в случае не допированного медью твердого раствора  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  [48], ФК состоит из кристаллитов размером 2-3 нм, наночастицы образуют полые сферы диаметром 20-40 нм. Анализ межплоскостных расстояний в образце указывает на наличие как твердого раствора сульфидов кадмия и цинка состава  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , так и наночастиц сульфида меди(II). Твердому раствору сульфида кадмия и цинка соответствуют межплоскостные расстояния  $d_{100}=0.332\text{-}0.349$  нм,  $d_{002}=0.320$  нм, сульфиду меди(II) –  $d_{006}=0.268\text{-}0.269$  нм. Оксиду меди(I) соответствуют два межплоскостных расстояния  $d_{111}=0.246$  нм и  $d_{110}=0.296$  нм. Кроме того, расстояние 0.246 нм может соответствовать  $d_{102}$   $\text{Cu}_2\text{S}$ . Межплоскостные расстояния 0.327-0.328 могут

соответствовать как сульфиду меди(II) ( $d_{100}$ ), так и твердому раствору  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  ( $d_{002}$ ). Таким образом, учитывая данные ПЭМ, можно полагать, что линия  $\text{Cu}2p_{3/2}$  в спектрах РФЭС преимущественно относится к меди в составе сульфида меди(II) [100, 290]. Следует отметить, что несмотря на особенности использованного метода синтеза (см. главу «Материалы и методы»), результаты исследований комплексом физико-химических методов показывают, что сульфид меди не образует твердый раствор с сульфидами кадмия и цинка, а образует отдельную фазу. Для сульфида меди образование тройного твердого раствора с сульфидами кадмия и цинка невозможно, поскольку  $\text{CuS}$  имеет довольно сложную структуру, отличающуюся от структуры сульфидов кадмия и цинка, и состоит из слоев  $\text{Cu-S}_2\text{-Cu}$ , чередующихся со слоями  $\text{CuS}$  [288].

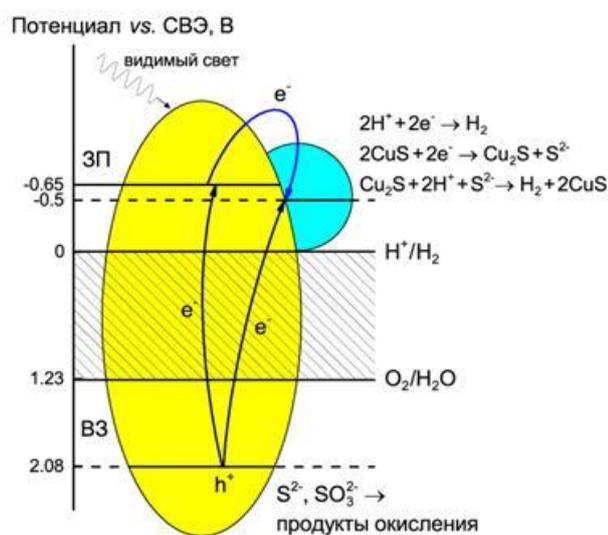
*Влияние нанесения сульфида меди на поверхность твердых растворов сульфидов кадмия и цинка на скорость реакции образования водорода.* Ранее было показано, что введение ионов переходных металлов в твердые растворы сульфидов кадмия и цинка повышают скорость целевой ФК реакции [263]. На рисунке 5.31а представлена зависимость начальной скорости получения водорода от количества меди, введенного в ФК.



**Рисунок 5.31 – Активность синтезированных ФК  $y\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.77$  г/л;  $\text{pH} = 12.5$ . Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (а) и 450-нм светодиод (б) со светофильтром ЖС-11.**

Видно, что даже незначительное (0.5 мол. %) введение ионов меди в твердый раствор сульфидов кадмия и цинка увеличивает скорость исследуемой реакции (с 0.102 до 0.132 мкмоль/мин). Повышение содержания меди до 1.0 мол. % приводит к достижению максимальной скорости реакции – 0.204 мкмоль/мин. Дальнейшее увеличение содержания меди в ФК приводит к уменьшению скорости реакции, однако практически во всех случаях наблюдаемая скорость выше, чем у чистого  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (рисунок 5.31a). При использовании в качестве источника облучения 450-нм светодиода скорости образования водорода составили 0.61 и 1.10 мкмоль/мин для ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ .

Влияние допирования ионами меди на активность ФК исследователи связывают с изменениями в зонной структуре полупроводников. Считается, что при введении солей меди в твердый раствор сульфидов кадмия и цинка образуется новый энергетический уровень, который способен захватывать фотогенерированные дырки и вовлекать их в химические реакции со средой [111, 284, 289]. Именно поэтому скорость ФК получения водорода на образцах  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  выше по сравнению с чистым  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . В работе [290] был предложен другой механизм увеличения активности при нанесении сульфида меди на поверхность твердого раствора сульфидов кадмия и цинка (рисунок 5.32).



**Рисунок 5.32 – Схема ФК образования водорода в системе  $\text{CuS}/\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  согласно данным [290]**

Стандартный электродный потенциал  $\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}$  равен -0.5 В отн. НВЭ [291], тогда как положение дна зоны проводимости  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  находится на уровне -0.65 В отн. НВЭ [292]. Согласно предложенному механизму, электроны из ВЗ и ЗП твердого раствора

сульфидов кадмия и цинка могут переходить на наночастицы меди, восстанавливая сульфид меди(II) до сульфида меди(I) согласно уравнению



Сульфид меди(I) может реагировать с протонами и сульфид-ионами, окисляясь до сульфида меди(II) с одновременным образованием водорода согласно уравнению



Перенос электрона с  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  на  $\text{CuS}$  обеспечивает разделение зарядов и, соответственно, увеличивает квантовую эффективность целевого процесса образования водорода. В случае  $y = 5$  и  $10$  мол. % фаза сульфида меди конкурирует за поглощение света с фазой твердого раствора сульфидов кадмия и цинка, что приводит к уменьшению скорости ФК реакции [290].

### 5.5.2. Синтез и исследование ФК $\text{Cu}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$

В разделе 5.6.1 было показано, что нанесение на поверхность  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  сульфида меди увеличивает активность образцов в образовании водорода под действием видимого света примерно в два раза. Для сравнения были синтезированы ФК с медным со-катализатором, нанесенным на поверхность  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  в форме металла либо гидроксида (см. главу «Материалы и методы»). Образцы были названы  $\text{Cu-x}$  ( $x = 0-0.5$ ) или  $\text{CuO-x}$  ( $x = 0-0.7$ ), где  $x$  – массовая доля нанесенного со-катализатора [293].

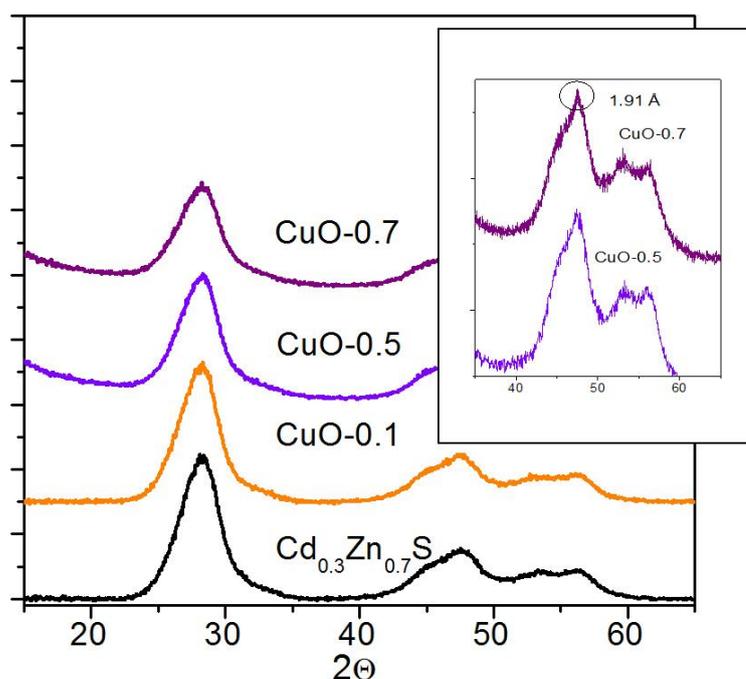
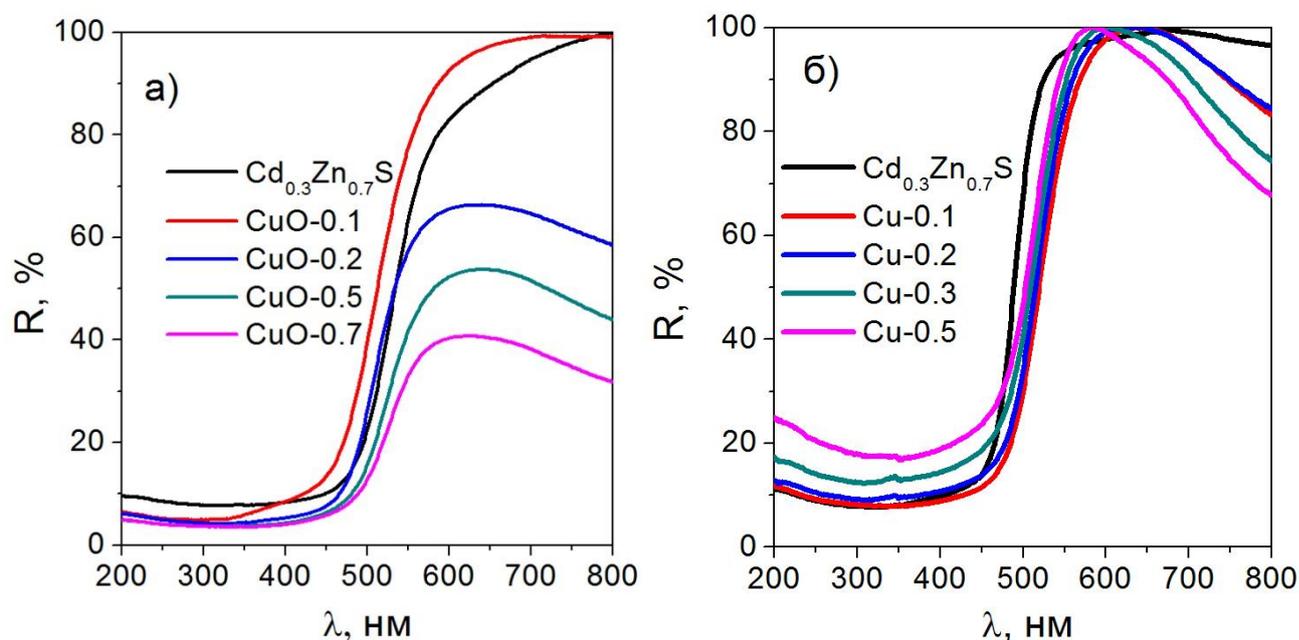


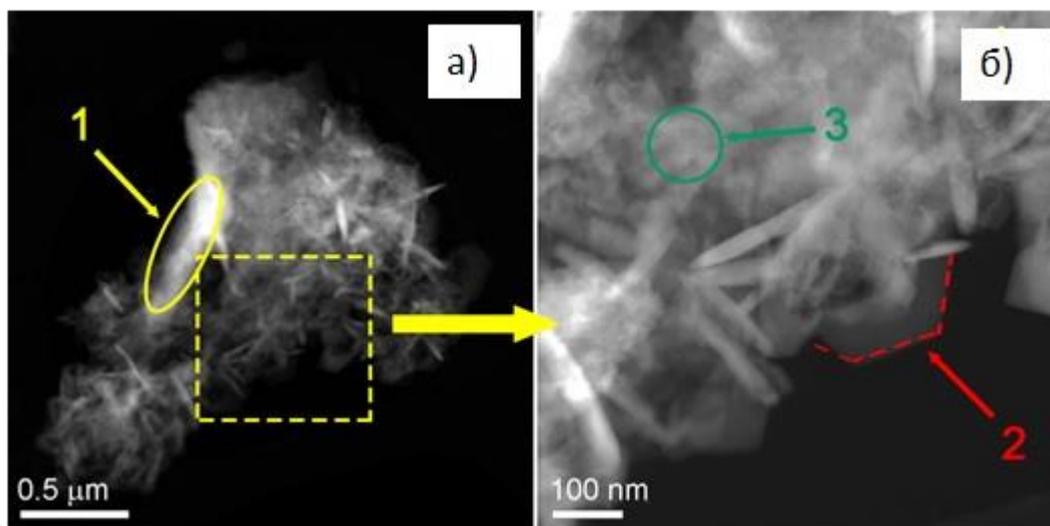
Рисунок 5.33 – РФА ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и  $\text{CuO-x}$  ( $x = 0.1, 0.5, 0.7$ )

*Характеризация ФК Cu-x и CuO-x.* Синтезированные ФК были исследованы методом РФА (рисунок 4.33). Единственная фаза – твердый раствор  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  – была идентифицирована для всех ФК серии Cu-x и для образцов серии CuO-x ( $x = 0-0.3$ ). При более высоком содержании медного со-катализатора (образцы CuO-0.7 и CuO-0.5) был найден пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 0.19 нм. Данный пик может быть отнесен как к межплоскостному расстоянию  $d_{110}$  сульфида меди(I), так и к межплоскостному расстоянию  $d_{110}$  сульфида меди(II). Для всех образцов размер ОКР, рассчитанный согласно уравнению (2.6), составил 2.7 нм, что может указывать на то, что нанесение медного со-катализатора не влияет на структуру твердого раствора сульфидов кадмия и цинка [293].



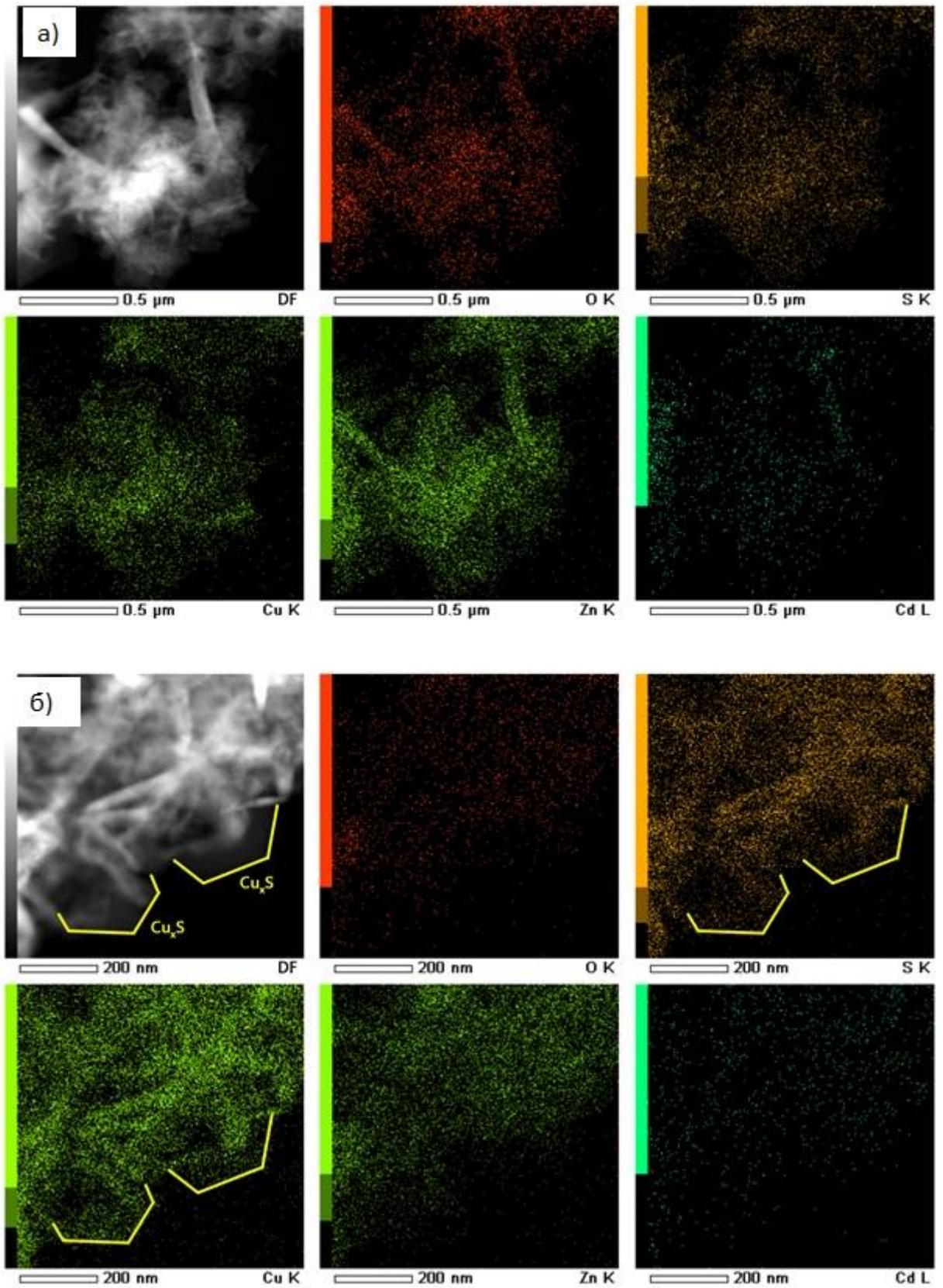
**Рисунок 5.44 – СДО синтезированных ФК CuO-x (а) и Cu-x (б)**

СДО синтезированных ФК представлены на рисунке 5.44. Видно, что у ФК CuO-x край поглощения смещается в сторону больших длин волн относительно образца  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (рисунок 5.44а). Абсорбция в области 600-800 нм возрастает с увеличением массовой доли медного со-катализатора. СДО ФК CuO-x имеют сходный характер со спектрами ФК  $\text{yCuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , описанных в разделе 4.6.1 [290]. На рисунке 5.44б представлены СДО ФК Cu-x; видно, отражение падает в области 600-800 нм, что указывает на наличие наночастиц металлической меди [294].



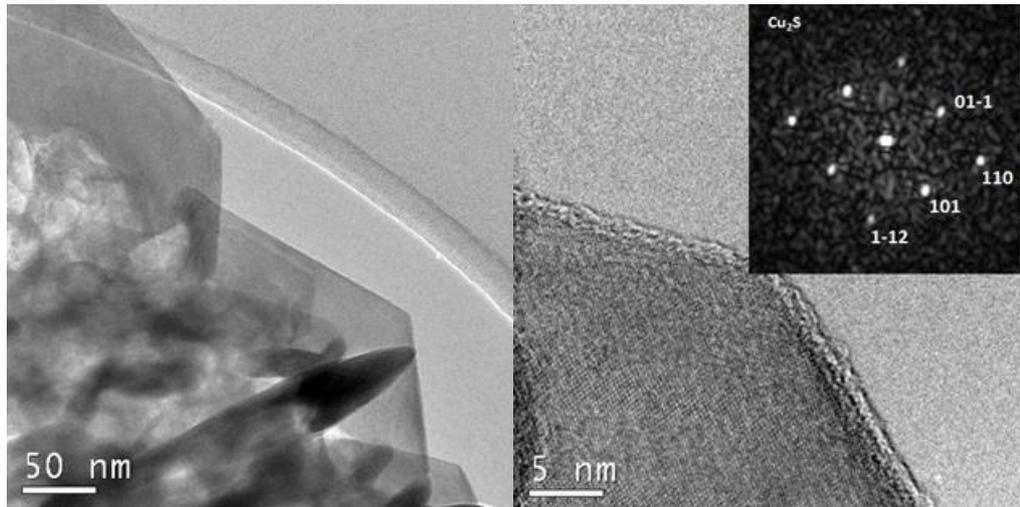
**Рисунок 5.45 – Результаты темнопольной ПРЭМ для ФК CuO-0.7**

Результаты исследования ФК CuO-х методами РФА и СДО не дают какой-либо информации о наличии гидроксида или оксида меди в образцах данной серии. Для точного определения состава, ФК CuO-0.7 с максимальным содержанием медного со-катализатора был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 5.45). Как видно из данных, представленных на рисунке 5.46, ФК CuO-0.7 состоит из частиц трех видов: (1) удлинённых частиц длиной 500-700 нм; (2) игольчатых частиц с длиной 200-300 нм и толщиной 50-70 нм, эти же частицы в перпендикулярной проекции выглядят как плоские шестиугольные нанопластины; (3) нанокристаллических агломератов твердого раствора сульфидов кадмия и цинка с межплоскостными расстояниями 0.32-0.35 нм. На рисунке 4.46 показано отображение элементов на электронных снимках, полученное методом энергодисперсионной спектроскопии. По данным рисунка 5.46а можно заметить нахождение в одном и том же месте сигналов цинка и кислорода. Таким образом, можно сделать вывод о том, что удлинённые частицы (1) состоят из оксида цинка. Аналогичным образом по данным рисунка 5.46б можно предположить, что игольчатые частицы/нанопластины (2) состоят из сульфида меди [293].



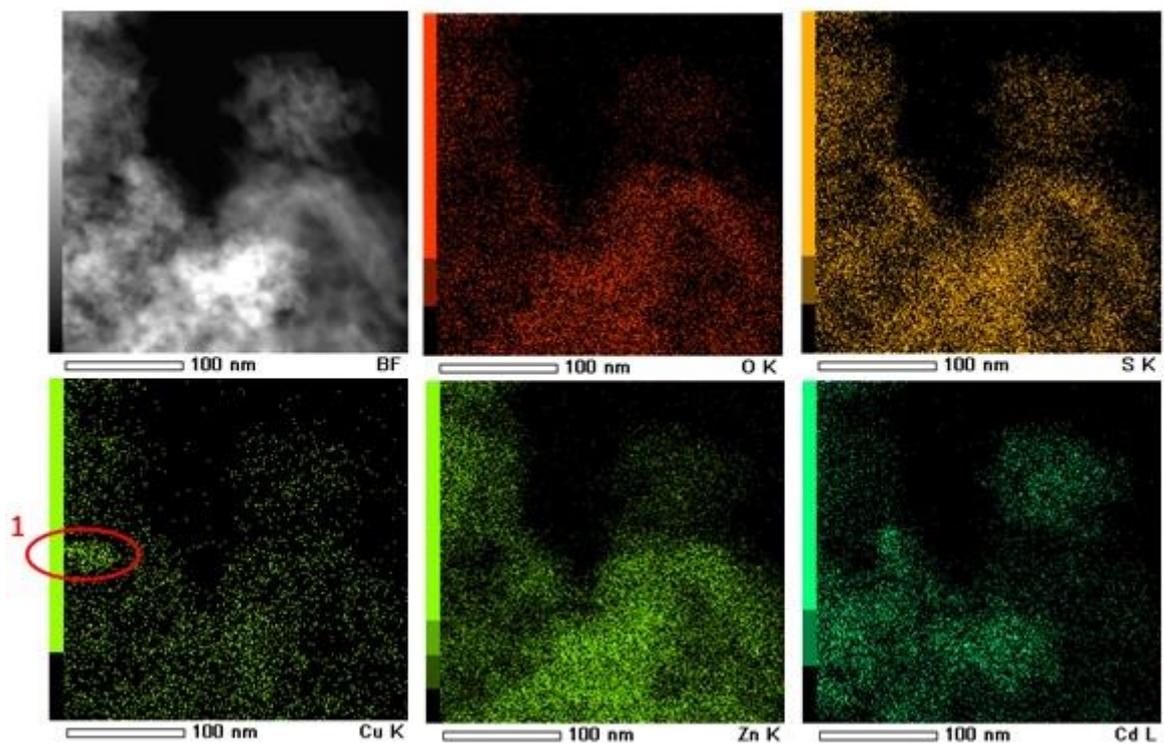
**Рисунок 5.46 – Результаты темнопольной ПРЭМ с визуализацией элементов (EDX-картирование) для ФК CuO-0.7**

Для подтверждения наличия фазы сульфида меди были получены снимки ПЭМ высокого разрешения (Рисунок 4.47).



**Рисунок 5.47 – Снимки ПЭМВР ФК CuO-0.7 с анализом межплоскостных расстояний**

Как показано на рисунке 5.47, хорошо видна кристаллическая решетка нанопластин с межплоскостными расстояниями 0.31, 0.19 и 0.20 нм, что соответствует межплоскостным расстояниям  $d_{101}$ ,  $d_{110}$  и  $d_{112}$  сульфида меди(I).



**Рисунок 5.48 – Результаты темнопольной ПЭМ с визуализацией элементов (EDX-картирование) для ФК CuO-0.1**

Известно, что в условиях проведения экспериментов на электронном микроскопе CuS может переходить в  $\text{Cu}_2\text{S}$ , таким образом, изначально в ФК CuO-0.7 мог присутствовать как двухвалентный, так и одновалентный сульфид меди. Были проанализированы снимки ПРЭМ с визуализацией элементов ФК CuO-0.1 (рисунок 5.48). Структура ФК CuO-0.1 сходна со структурой ФК CuO-0.7, можно видеть наночастицу сульфида меди.

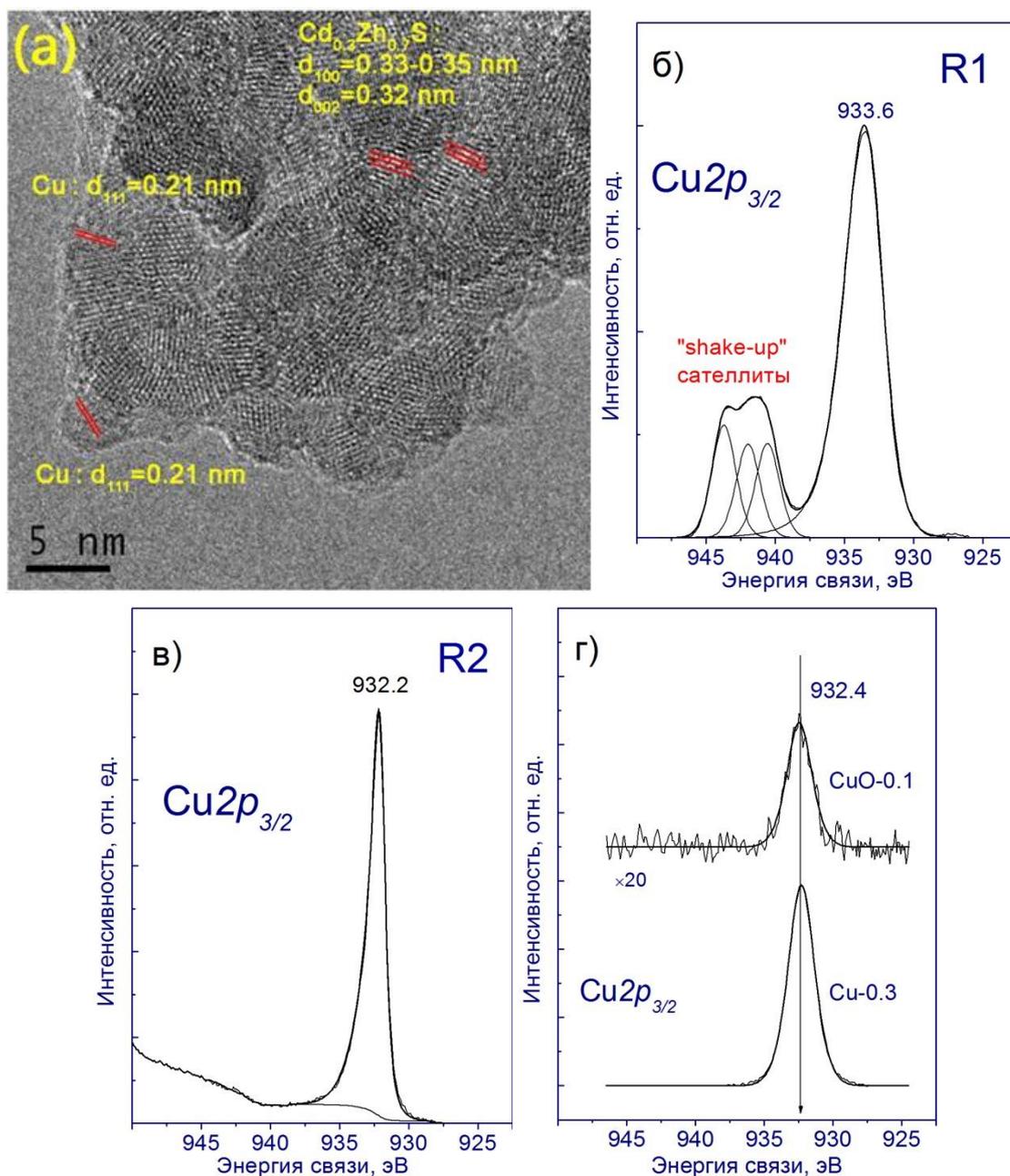


Рисунок 5.49 – Снимки ПЭМВР ФК Cu-0.3 с анализом межплоскостных расстояний (а); спектры РФЭС  $\text{Cu}2p$  исследованных образцов R1 (б), R2 (в), Cu-0.3 и CuO-0.1

(г)

Далее методом ПЭМВР был исследован ФК Cu-0.3 (рисунок 5.49а). Анализ межплоскостных расстояний показал, что ФК состоит из кристаллического твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и наночастиц металлической меди размером около 5 нм с межплоскостным расстоянием  $d_{111} = 0.21$  нм.

Синтезированные ФК были исследованы методом РФЭС (рисунок 5.49). Также были получены РФЭС-спектры образцов сравнения R1 (смесь CuO и Cu(OH)<sub>2</sub>) и R2 (CuS). Анализ Cu2*p* спектров ФК CuO-0.1-0.7 и Cu-0.3 методом РФЭС показал, что энергия связи Cu2*p*<sub>3/2</sub> лежит в области 932.0–932.5 эВ. Сравнение спектров синтезированных ФК с образцами R1 и R2 позволяет исключить образования на поверхности оксидов или гидроксидов меди(II). Для образца Cu-0.3 был рассчитан Оже-параметр  $\alpha$  (см. раздел 4.6.1), который оказался равным 1850.7 эВ. Это позволяет сделать вывод о том, что в ФК Cu-0.3 медь находится в металлическом состоянии [295]. К сожалению, низкое поверхностное содержание меди в ФК серии CuO-х не позволяет рассчитать Оже-параметр. Как уже было показано в разделе 5.6.1, полученные значения энергий связи Cu2*p*<sub>3/2</sub> типичны для соединений Cu<sub>2</sub>S, CuS, Cu<sub>2</sub>O или меди в металлическом состоянии [290].

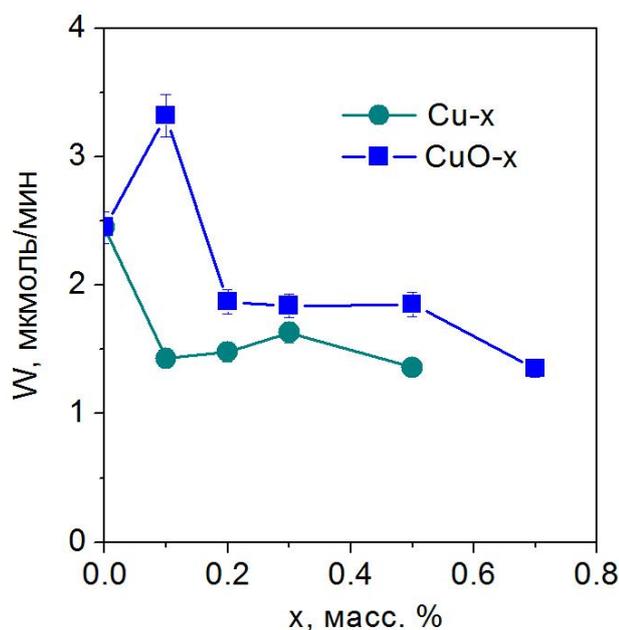
В целом, характеристика ФК серии CuO-х комплексом физико-химических методов, включая РФА, УФ-вис спектроскопию, ПЭМ и РФЭС, позволяет сделать вывод о том, что нанесение медного со-катализатора путем осаждения растворимых солей меди на поверхность ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S приводит, вероятно, к формированию сульфида меди(I) или сульфида меди(II). При этом можно сделать вывод о том, что ФК серии Cu-х содержат медный со-катализатор в форме Cu<sup>0</sup> [293].

Механизм формирования сульфидов меди Cu<sub>x</sub>S на поверхности Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S при синтезе ФК следующий: ионы Cu<sup>2+</sup> из водного раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> адсорбируются на поверхности твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и реагируют с добавленным гидроксидом натрия с образованием гидроксида меди. Произведения растворимости Cu<sub>2</sub>S и CuS равны  $2.5 \times 10^{-48}$  и  $6.3 \times 10^{-36}$ , тогда как произведение растворимости ZnS равно  $2.5 \times 10^{-22}$ , а произведения растворимости Zn(OH)<sub>2</sub> и Cu(OH)<sub>2</sub> различаются всего на 3 порядка [83]. Таким образом, при ионном обмене может происходить осаждение сульфида меди и гидроксида цинка. При сушке гидроксид цинка может переходить в

оксид цинка, который идентифицируется в ФК CuO-0.7 методом электронной микроскопии.

Если сравнивать ФК, приготовленные введением ионов меди на первой стадии синтеза твердого раствора сульфидов (раздел 5.6.1) и путем нанесения медного со-катализатора на поверхность, во втором случае частицы сульфида меди имеют гораздо больший размер – около 200 нм по сравнению с 2-5 нм в случае образцов  $\text{CuS-Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (см. рисунок 4.30).

*Влияние нанесения медного со-катализатора на поверхность твердых растворов сульфидов кадмия и цинка на скорость реакции образования водорода.* Была исследована скорость образования водорода в присутствии ФК серий CuO-x и Cu-x. Полученные данные представлены на рисунке 5.50.



**Рисунок 5.50 – Активность синтезированных ФК CuO-x и Cu-x. Условия реакции:**

$V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л;  $\text{pH} = 12.5$ .

**Источник света – 450-нм светодиод.**

Для ФК серии CuO-x повышение активности наблюдается в случае одного образца – CuO-0.1, для остальных ФК этой серии и всех ФК серии Cu-x нанесение медного со-катализатора уменьшает активность твердого раствора  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Увеличение активности в случае нанесения сульфида меди подробно объяснено в разделе 5.6.1. В случае нанесения ~ 0.1% по массе  $\text{Cu}_x\text{S}$  на  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (ФК CuO-0.1) активность увеличивается на ~ 30%, тогда как осаждение сульфида меди способом, описанным в разделе 5.6.1, повышает активность твердого раствора  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  почти в 2

раза. Слабое увеличение активности или ее уменьшение может быть связано с большим размером нанесенных частиц сульфида меди в ФК серии CuO-x по сравнению с ФК серии  $y\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Крупные частицы сульфида меди могут конкурировать с твердым раствором сульфидов кадмия и меди за поглощение света и выступать центрами рекомбинации электрон-дырочных пар, что уменьшает активность ФК.

Нанесенная металлическая медь может катализировать фотообразование водорода соответственно уравнениям:



Однако реакция (5.6) запрещена термодинамически; соответственно, ФК серии Cu-x с составом  $\text{Cu}^0/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  имеют низкую активность в образовании водорода под действием видимого света.

По результатам разделов 5.6.1 и 5.6.2 можно сделать выводы, что дисперсный сульфид меди с размером частиц 2-3 нм является эффективным со-катализатором ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и повышает скорость реакции образования водорода в два раза. Нанесение гидроксида меди на поверхность  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  не удалось осуществить, вместо  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  происходило осаждение на поверхность твердого раствора крупных частиц  $\text{Cu}_x\text{S}$  с размером 200-300 нм. Данные образцы, как и ФК  $\text{Cu}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , показали низкую активность в образовании водорода под действием видимого света [293].

### **5.5.3. Синтез ФК $\text{NiS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , $\text{Ni}_x\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1+x}$ , $\text{Ni}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$**

Кроме медных со-катализаторов, для ФК получения водорода в системах на основе сульфида кадмия часто используют никелевые со-катализаторы. Так, в работе [95] было показано, что активность ФК образования водорода под действием видимого света падает в ряду  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S} > \text{Ni}/\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S} > \text{NiS}/\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S} > \text{NiO}/\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ . В данной работе производилось сравнение нанесения на поверхность  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  никелевых со-катализаторов в форме Ni, NiS и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [283, 296].

Сначала были синтезированы системы с со-катализаторами в форме сульфида никеля. Следует отметить, что в отличие от сульфида меди, сульфид никеля может образовывать тройной твердый раствор с сульфидами кадмия и цинка. Поэтому при использовании различных методов синтеза – со-осаждения тройного раствора из растворимых солей цинка, кадмия и никеля и нанесения сульфида никеля на

поверхность порошка  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  – были получены две серии ФК  $\text{Ni}_z\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1+z}$  (NiS-z-b) и z% NiS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (NiS-z-s), где z – мольная доля никеля. Свойства синтезированных образцов представлены в таблице 5.8.

**Таблица 5.8. Свойства и активность ФК NiS-z-b и NiS-z-s в получении водорода. Условия реакции:  $V_{\text{сущ}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л; pH = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод [296].**

ФК	Фазовый состав	W, мкмоль $\text{H}_2/\text{мин}$	Край поглощения, нм	$\Phi^*$ , %
$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	3.18	456	6.9
NiS-0.05-b	$\text{Ni}_{0.0005}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.0005}$	3.58	487	7.8
NiS-0.075-b	$\text{Ni}_{0.00075}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.00075}$	4.18	488	9.1
NiS-0.1-b	$\text{Ni}_{0.001}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.001}$	5.27	488	11.5
NiS-0.3-b	$\text{Ni}_{0.003}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.003}$	2.21	485	4.8
NiS-0.5-b	$\text{Ni}_{0.005}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.005}$	2.08	484	4.6
NiS-1.0-b	$\text{Ni}_{0.010}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.010}$	1.54	488	3.4
NiS-0.3-s	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , NiS	7.63	473	16.6
NiS-0.5-s	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , NiS	5.55	475	12.1
NiS-1-s	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , NiS	5.13	481	11.2
NiS-2-s	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , NiS	4.05	453	8.8
NiS-5-s	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , NiS	2.61	458	5.7

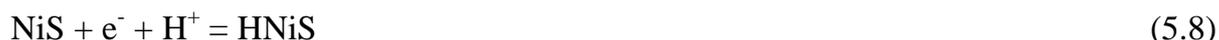
\* в расчете на один перенесенный электрон

Видно что, самые высокие скорости образования водорода наблюдаются в присутствии ФК  $\text{Ni}_{0.001}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1.001}$  и 0.3 мол. % NiS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  с низким содержанием никелевого со-катализатора.

Можно полагать, что при образовании тройного твердого раствора  $\text{Ni}_z\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1+z}$  механизм увеличения ФК активности следующий. При внедрении катионов никеля в кристаллическую решетку  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  происходит формирование новых энергетических уровней, которые уменьшают ширину запрещенной зоны ФК и увеличивают поглощение света [297]. Данные примесные уровни могут служить «ловушками» фотогенерированных электронов, уменьшая рекомбинацию

фотогенерированных зарядов. Однако, при росте концентрации никеля образуются глубокие примесные уровни, которые, в свою очередь, служат центрами рекомбинации электрон-дырочных пар [298]. Таким образом зависимость скорости ФК получения  $H_2$  от параметра  $z$  в  $Ni_zCd_{0.3}Zn_{0.7}S_{1+z}$  имеет максимум при  $z = 0.001$ .

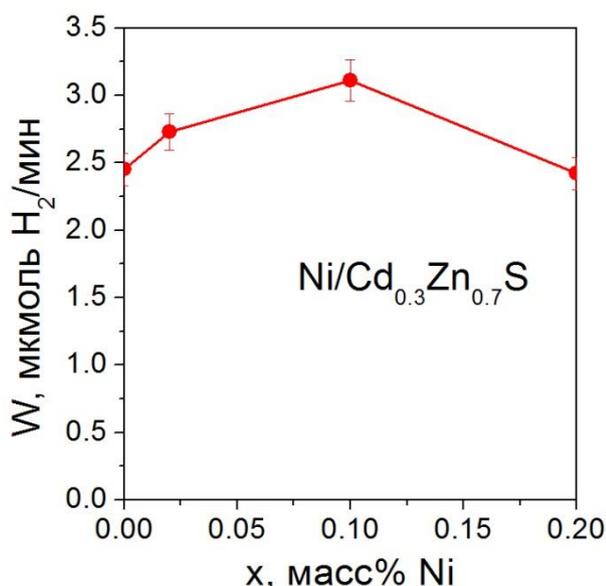
При облучении твердого раствора сульфидов кадмия и цинка с нанесенным на поверхность сульфидом никеля возможен перенос фотогенерированного электрона на частицу NiS [299]. Далее могут осуществляться следующие процессы:



Таким образом, нанесенные частицы сульфида никеля в ФК  $NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  могут служить как переносчики электронов и увеличивать активность ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  в реакции получения водорода под действием видимого света. Как и в случае ФК  $Ni_zCd_{0.3}Zn_{0.7}S_{1+z}$ , зависимость скорости образования водорода от параметра  $z$  в  $z\% NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  имеет максимум. Падение скорости образования водорода при мольной доле нанесенного сульфида никеля более 0.3 % объясняется рассеянием света частицами со-катализатора и образованием центров рекомбинации электрон-дырочных пар.

Полученные данные показали, что нанесение сульфида никеля на поверхность выгоднее, чем создание тройного твердого раствора. Активность ФК 0.3%  $NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  в образовании водорода превышает активность твердого раствора  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  в 2.4 раза [296].

Далее были исследованы ФК состава  $Ni/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  с нанесенным металлическим никелем (рисунок 5.51).



**Рисунок 5.51 – Скорость образования H<sub>2</sub> из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> на ФК Ni/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.1 М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л; pH = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод.**

Найдено, что нанесение металлического никеля увеличивает скорость образования водорода (рисунок 5.51), максимальная скорость наблюдалась для ФК 0.1 масс. %Ni/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S и составляла 3.1 мкмоль/мин, что на 25% больше, чем скорость образования водорода при использовании ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S. При этом, как было показано в разделе 5.62, нанесение металлической меди на поверхность Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S уменьшает активность в образовании водорода. Активность металлических со-катализаторов часто связывают с возникновением гетеропереходов металл/полупроводник (гетеропереходов Шоттки) [17]. Если работа выхода электрона в металле выше работы выхода из зоны проводимости полупроводника, то электрон переходит на частицу металла, в результате чего в каждой области контакта металла и полупроводника образуется барьер Шоттки, что приводит к повышению эффективности разделения зарядов и ФК активности в целом. Наибольшим барьером Шоттки обладает платина – 5.5 эВ, для никеля эта величина составляет 5.0 эВ, а для меди – 4.36 эВ [83].

Получение водорода под действием видимого света из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> было исследовано в присутствии ФК состава z масс. % Ni(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (NiOH-z). Массовая доля гидроксида никеля варьировалась от 0.06 до 0.7%. В таблице 5.9 показаны свойства синтезированных ФК [283].

**Таблица 5.9. Свойства и активность ФК Ni(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S в получении водорода. Условия реакции: V<sub>сусп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.1 М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л; pH = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод [283].**

ФК	Фазовый состав	Край поглощения, нм	W, мкмоль H <sub>2</sub> /мин	Φ*, %
Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S	Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S	456	2.45	5.4
NiOH-0.06	Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S, Ni(OH) <sub>2</sub> , NiS	453	3.64	8.9
NiOH-0.2	Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S, Ni(OH) <sub>2</sub> , NiS	475	2.95	6.4
NiOH-0.7	Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S, Ni(OH) <sub>2</sub> , NiS	483	2.90	6.3

\* в расчете на один перенесенный электрон

Комплексом физико-химических методов, включая РФА и ПЭМВР, было доказано, что кроме гидроксида никеля на поверхности твердого раствора сульфидов кадмия и цинка образуется сульфид никеля. Согласно данным таблицы 5.9, максимальная скорость образования водорода достигается при массовой доле со-катализатора 0.06% и составляет 3.6 мкмоль/мин, что на 50% больше, чем скорость выделения водорода при использовании ФК Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S [283].

Проанализировав данные раздела 5.6.3, можно сделать вывод о том, что нанесение никелевого со-катализатора на поверхность Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S в виде сульфида никеля(II) является предпочтительным по сравнению с использованием металлического со-катализатора или со-катализатора в форме гидроксида никеля и внедрением ионов никеля в кристаллическую решетку твердого раствора сульфидов кадмия и цинка. При этом согласно анализу данных разделов 5.6.1 и 5.6.2, самым эффективным медным со-катализатором является дисперсный сульфид меди(II). Можно полагать, что увеличение активности происходит по следующему механизму: фотогенерированные электроны переходят на со-катализатор, который участвует в реакциях переноса электрона с образованием молекулярного водорода (4.4-4.5 и 4.8-4.9). Это обеспечивает пространственное разобшение фотогенерированных зарядов и увеличивает квантовую эффективность целевого процесса образования водорода под действием видимого света.

#### 5.5.4. Синтез и исследование ФК $Me/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ( $Me = Au, Pt, Pd$ )

В разделах 5.6.1-5.6.3 было показано, что нанесение медных и никелевых со-катализаторов на поверхность  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  позволяет значительно повысить активность ФК в получении водорода под действием видимого света. Для сравнения были получены ФК на основе твердого раствора  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , содержащие 1 масс. % платины, палладия или золота [300]. На рисунке 4.52 представлены данные по активности синтезированных ФК с нанесенными благородными металлами в образовании водорода.

Найдено, что скорость образования водорода выше при использовании ФК с нанесенным палладием (Рисунок 5.52). Высокая активность ФК с нанесенным палладием объясняется высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми Pd, хотя работа выхода электрона для Pd ниже, чем для Pt (5.6 и 5.7 эВ) [301]. Кроме того, палладий имеет более низкое сродство к электрону, чем Pt и Au, и, следовательно, мала вероятность захвата электронов, что повышает квантовую эффективность процесса [302]. Нанесение 1 масс. % палладия увеличивает активность твердого раствора  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  в получении водорода в 2.7 раза, золота – в 2.3 раза, а платины – на 90%. Можно сделать вывод о том, что нанесение на поверхность  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  как благородных металлов, так и со-катализаторов NiS и CuS имеет сравнимый эффект. Таким образом, возможна замена ФК образования водорода, содержащих дорогие благородные металлы.

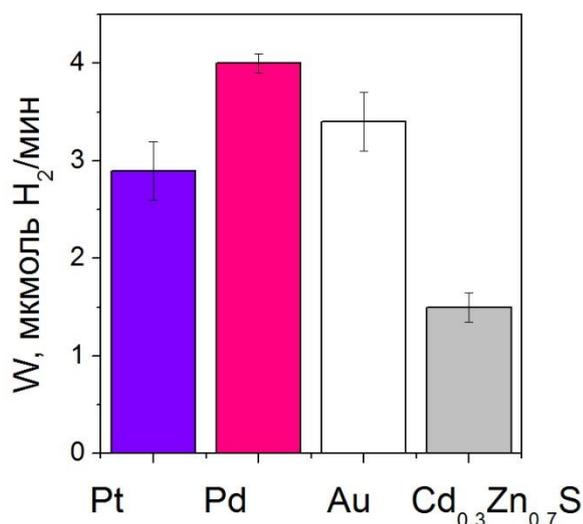


Рисунок 5.52 – Активности ФК 1% $Me/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  ( $Me = Pt, Pd, Au$ ) в получении  $H_2$ .

Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(Na_2S) = 0.1M$ ;  $C_0(Na_2SO_3) = 0.02 M$ ;  $C_{\text{кат}} = 0.5$

г/л; pH = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод.

### 5.6. Комбинирование различных способов увеличения ФК активности

Сводные данные по ФК активности материалов на основе сульфида кадмия, в синтезе которых использовались различные подходы к увеличению активности, приведены в таблице 5.10. Видно, что наиболее эффективным способом повышения ФК активности твердого раствора сульфидов кадмия и цинка является гидротермальная обработка, приводящая к увеличению активности в образовании водорода под действием видимого света по сравнению с исходным твердым раствором почти в 6 раз.

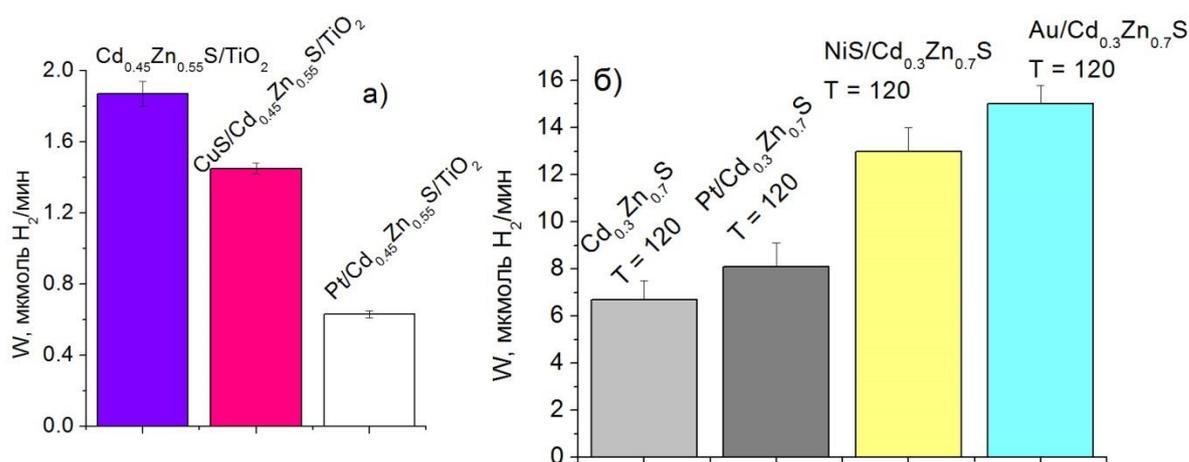
**Таблица 5.10. Сравнение активности сульфидных ФК получения водорода под действием видимого света из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$**

ФК	Активность, % от $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$
CdS	15
$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	100
$\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$	107
20% $\text{Zn(OH)}_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	166
1% Pt/20% $\text{Zn(OH)}_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	395
40% $\text{Cd}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{S}/\text{TiO}_2$ А-450 (рег. пористость)	148
1% CuS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	180
0.3% NiS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	240
1% Au/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	227
1% Pt/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	193
1% Pd/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	267
$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (гидротермальная обработка $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ при 120 °С)	568
0.3 мол. % NiS/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (гидротермальная обработка $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ при 120 °С)	1100
1 масс. % Au/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (гидротермальная обработка $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ при 120 °С)	1270

Были предприняты попытки увеличить активность ФК в образовании водорода под действием видимого света путем комбинирования нескольких синтетических подходов. Так, на поверхность ФК 40%  $\text{Cd}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{S}/\text{TiO}_2$  А-450 были нанесены со-

катализаторы CuS и Pt (1% по массе). Результаты исследования активности ФК представлены на рисунке 5.53а.

Видно, что нанесение на поверхность композитного ФК 40% $\text{Cd}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{S}/\text{TiO}_2$  А-450 металлических со-катализаторов, содержащих переходные металлы, уменьшает активность в процессе образования водорода. Это может объясняться тем, что со-катализатор осаждается на поверхность диоксида титана и поглощает свет. Однако, как указывалось ранее, диоксид титана не является эффективным ФК образования  $\text{H}_2$  из-за положения низкого уровня дна зоны проводимости отн. НВЭ.



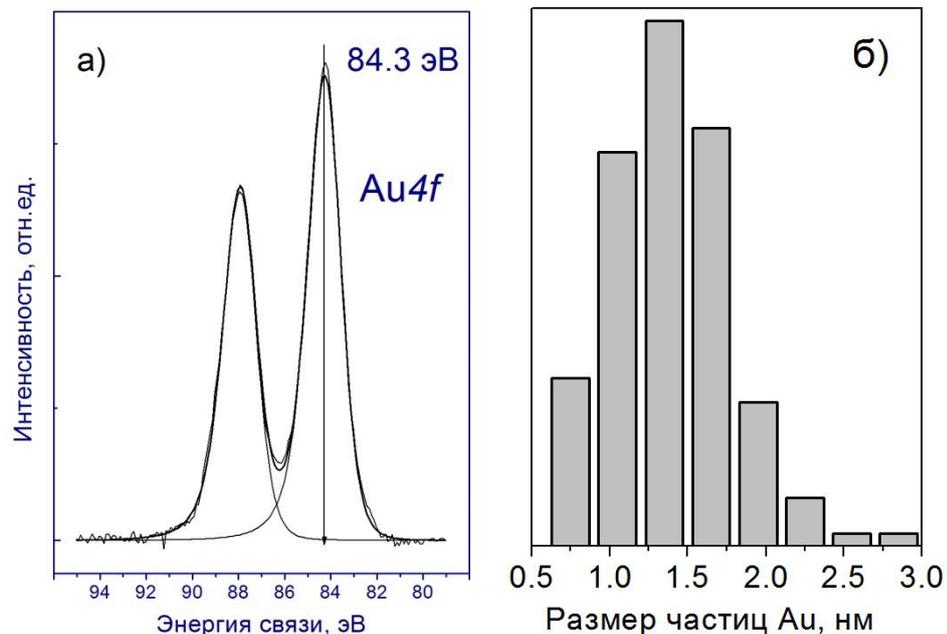
**Рисунок 5.53 – Скорость выделения водорода в присутствии ФК 40% $\text{Cd}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{S}/\text{TiO}_2$  А-450 с нанесенными CuS и Pt (1% по массе) (а) и  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  Т120 с нанесенными Pt, Au (1% по массе) и NiS (0.3 мол. %) (б). Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л; pH = 12.5.**

**Источник света – 450-нм светодиод.**

Было исследовано нанесение со-катализатора – 1 масс. % платины на ФК 20%  $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Для ФК 1%Pt/20%  $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  было зафиксировано более чем двухкратное увеличение активности в реакции образования водорода под действием видимого света [268]. На поверхность ФК  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ , синтезированного путем гидротемальной обработки порошка твердого раствора  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  при 120 °C, были нанесены со-катализаторы – 0.3 мол. % NiS и 1 масс. % металлического золота или платины. Результаты исследования их активности представлены на рисунке 5.53а. Видно, что нанесение на поверхность  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$  сульфида никеля увеличивает активность в 2 раза, а металлического золота – в 2.2 раза, нанесение платины увеличивает активность на 20%. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в

случае композитных ФК  $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ , не содержащих диоксида титана, нанесение со-катализаторов на основе переходных металлов увеличивает активность в образовании водорода под действием видимого света. Согласно данным [17, 303], приведенным в литературном обзоре, положение дна зоны проводимости у гидроксида цинка и сульфида цинка является достаточно высоким отн. НВЭ для осуществления реакции ФК образования водорода. Можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным ФК, синтезированным в рамках данной работы, является 1 масс. %  $\text{Au}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$  (гидротермальная обработка  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  при  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ). Как уже было показано ранее, данный ФК состоит из гексагональной модификации твердого раствора сульфида кадмия и цинка  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  с ОКР 6.0 нм и кубической модификации сульфида цинка  $\text{ZnS}$  с ОКР 7.8 нм и имеет удельную поверхность  $78\text{ м}^2/\text{г}$ . Для исследования состояния нанесенного золота ФК 1 масс. %  $\text{Au}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$  были изучены методами РФЭС и ПЭМВР.

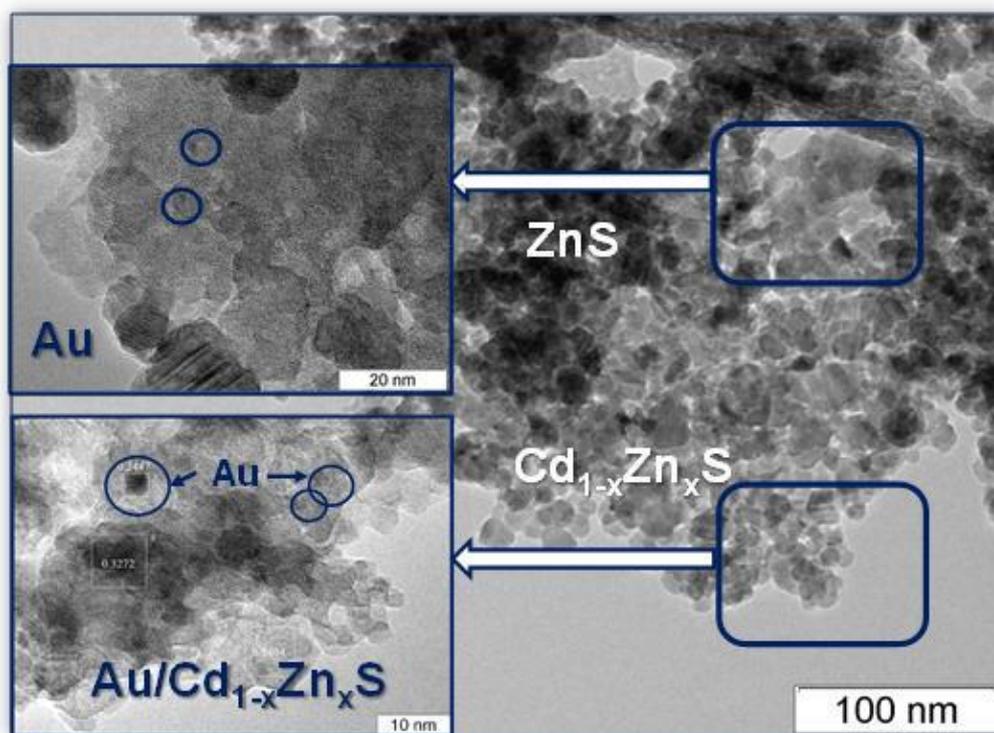
На рисунке 5.54 представлены спектры  $\text{Au}4f$  ФК 1 масс. %  $\text{Au}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ .



**Рисунок 5.54 – РФЭС-спектр  $\text{Au}4f_{7/2}$  (а) и распределение частиц золота по размерам, рассчитанное с помощью микрофотографий ПЭМ (б), для ФК 1 масс. %  $\text{Au}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$**

В данном случае анализ спектров затруднен вследствие частичного перекрытия спектра  $\text{Au}4f$  с пиком  $\text{Zn}3p$  в районе 89 эВ. Спектр  $\text{Au}4f$  описывается дублетом  $\text{Au}4f_{7/2}$ - $\text{Au}4f_{5/2}$ , интегральные интенсивности компонентов которого соотносятся как 4:3.

Величина спин-орбитального расщепления (разница энергий связи уровней  $Au4f_{7/2}$  и  $Au4f_{5/2}$ ) фиксировалась на уровне 3.67 эВ. Спектры катализаторов описываются одним дублетом  $Au4f$  с энергиями связи  $Au4f_{7/2}$  в районе 84.3. Для массивного золота в литературе приводятся несколько меньшие значения энергия связи  $Au4f_{7/2}$  в районе 84.0, однако положение пика  $Au4f_{7/2}$ , соответствующего золоту в металлическом состоянии, смещается в область больших энергии связи с ростом дисперсности частиц Au [304]. Анализ снимков ПЭМВР ФК 1 масс. %  $Au/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnS$  (рисунок 5.55) подтверждает данные РФЭС: средний размер частиц золота составляет  $1.4 \pm 0.6$  нм.



**Рисунок 5.55 – Электронная микрофотография ФК 1 масс. %  $Au/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnS$**

Из рисунка 5.55 видно, что частицы золота нанесены как на поверхность  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ , так и на поверхность  $ZnS$ . Вероятно, подобное распределение частиц благородного металла увеличивает активность ФК  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnS$ . Скорость образования  $H_2$  из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  под действием видимого света с длиной волны 450 нм составила  $15.0 \pm 0.8$  мкмоль  $H_2$ /мин или  $18 \pm 1$  мкмоль  $H_2$   $g^{-1}ч^{-1}$ , величина  $\Phi$  составила 44.1% в расчете на **один** перенесенный электрон, что является очень высоким значением для сульфидных ФК [17]

## 5.7. Заключение

В ходе проведенной работы было показано, что перспективными ФК получения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света являются твердые растворы сульфида кадмия и цинка с атомным отношением  $\text{Cd}/\text{Zn} \sim 3/7$ , т.е.  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . При переходе от сульфида кадмия  $\text{CdS}$  к твердому раствору  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  активность в образовании водорода возрастает в 6.9 раз.

Предпочтительными путями увеличения активности твердых растворов  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  являются (а) варьирование структуры твердого раствора сульфидов кадмия и цинка путем гидротермальной обработки и (б) нанесение на поверхность со-катализаторов – сульфидов никеля и меди или благородных металлов. Так, нанесение на поверхность  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  со-катализатора  $\text{NiS}$  приводит к увеличению активности в получении водорода под действием видимого света в 2.4 раза, а гидротермальная обработка  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  – в 5.7 раз. В случае нанесения со-катализаторов на основе переходных металлов осуществляется пространственное разобщение электрон-дырочных пар с переносом электронов на частицы со-катализатора, повышающее квантовую эффективность целевого процесса фотообразования водорода. Гидротермальная обработка твердых растворов сульфида кадмия и цинка приводит к образованию гексагональной модификации твердого раствора, предпочтительной для осуществления ФК получения водорода.

Комбинирование данных методов – гидротермальной обработки и нанесения со-катализатора – позволяет еще больше увеличить квантовую эффективность целевого процесса. Так, для образования водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света с длиной волны 450 нм в присутствии ФК  $1\%\text{Au}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  ( $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $1\%\text{NiS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  ( $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ) удалось добиться активности  $18 \pm 1$  мкмоль  $\text{H}_2\text{ г}^{-1}\text{ч}^{-1}$  и  $16 \pm 1$  мкмоль  $\text{H}_2\text{ г}^{-1}\text{ч}^{-1}$ , и кажущейся квантовой эффективности 44% и 39% в расчете на **один** перенесенный электрон, что является очень высоким значением для сульфидных ФК. Следует отметить, что нанесение на поверхность  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  благородных металлов и со-катализаторов на основе никеля и меди приводит к сравнимому эффекту.

Применение таких методов увеличения активности твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, как нанесение на пористый носитель с 3D-структурой и создание композитных материалов на основе  $\text{CdS}$  или  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и более широкозонных

проводников – диоксида титана или гидроксида цинка, также приводит к увеличению активности, однако не более чем на 70% по сравнению с  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . Таким образом, использование данных методов не является эффективным.

Результаты работы позволили увеличить квантовую эффективность сульфидных ФК в реакции получения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света в 39 раз (сравнивая не модифицированный сульфид кадмия  $\text{CdS}$  и ФК 1%  $\text{Au}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  ( $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ )).

## ГЛАВА 6. ФК получение водорода под действием видимого света – органические доноры электронов

В предыдущей главе диссертационной работы было показано, что ФК образование водорода из водных растворов, содержащих сульфид и сульфит-ионы, протекает под действием видимого света с высокой квантовой эффективностью. Однако в последние годы существует тенденция к переходу от использования в качестве доноров электронов неорганических сульфидов к использованию органических веществ, таких как, например, глицерин. Использование в качестве доноров электронов органических веществ более выгодно с практической точки зрения: большинство загрязнителей воды – органические вещества, таким путем можно достигнуть одновременной очистки воды и выделения водорода [17]. Кроме того, многие органические вещества являются элементами биомассы (одноатомные и многоатомные спирты, глюкоза), следовательно, дешевы и легко доступны.

Полагают, что часто используемые в образовании водорода из водных растворов  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  сульфидные ФК CdS и  $Cd_{1-x}Zn_xS$  малоактивны в реакциях получения  $H_2$  при использовании органических веществ в качестве доноров из-за фотокоррозии [17]. В данной работе для получения активных ФК образования водорода из водных растворов органических веществ применялись рассмотренные ранее подходы – получение смешанных твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, нанесение со-катализаторов на поверхность  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , синтез ФК с сульфидом кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой и создание композитных материалов на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS$  и более широкозонных проводников.

На поверхность всех ФК в большинстве случаев наносили 1 масс. % платины, поскольку именно этот со-катализатор используется в большинстве опубликованных работ по получению  $H_2$  из водных растворов органических субстратов [17]. В качестве метода нанесения Pt был выбран метод МХВ, позволяющий получить заявленный массовый процент благородного металла при использовании различных полупроводниковых носителей, тогда как при использовании метода ФН часто не достигается необходимая массовая доля Pt.

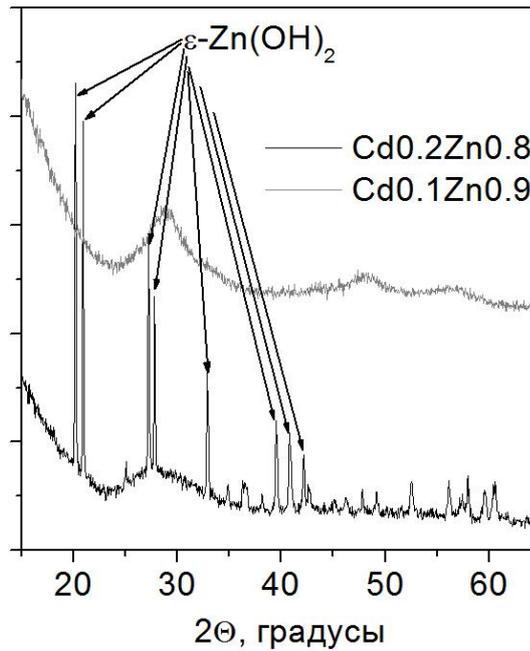
### 6.1. ФК получение водорода из водных растворов глицерина

Для предварительных исследований по получению водорода из водных растворов глицерина под действием видимого света были выбраны ФК на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка и гидроксида цинка, показавшие высокую активность в образовании водорода из водных растворов  $S^{2-}/SO_3^{2-}$ :  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/Zn(OH)_2$  (№ 6, Таблица 5.2); чистые твердые растворы  $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$  и  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (№ 4-5, Таблица 5.1). Также были приготовлены многокомпонентные ФК состава  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/Zn(OH)_2/TiO_2$  Degussa P25 с различным массовым отношением  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/Zn(OH)_2$  к диоксиду титана. Данные образцы были получены соосаждением  $CdCl_2$  и  $ZnCl_2$  недостатком сульфида кадмия через стадию образования гидроксида по уравнениям (2.1)-(2.3) в присутствии коммерческого диоксида титана Degussa P25. В таблице 6.1 представлены аббревиатуры синтезированных катализаторов, которые будут использоваться в дальнейшем.

**Таблица 6.1. Аббревиатуры используемых катализаторов**

№	Состав	Аббревиатура
1	$Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$	Cd0.1Zn0.9
2	$Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$	Cd0.3Zn0.7
3	$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/Zn(OH)_2$	Cd0.2Zn0.8
4	$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/Zn(OH)_2/TiO_2$ (масс% $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/Zn(OH)_2 = 83$ )	Cd0.2Zn0.8Ti83
5	$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/Zn(OH)_2/TiO_2$ (масс% $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/Zn(OH)_2 = 67$ )	Cd0.2Zn0.8Ti67
6	$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/Zn(OH)_2/TiO_2$ (масс% $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/Zn(OH)_2 = 50$ )	Cd0.2Zn0.8Ti50
7	$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/Zn(OH)_2/TiO_2$ (масс% $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/Zn(OH)_2 = 50$ )	Cd0.2Zn0.8Ti33

На рисунке 6.1 представлены рентгенограммы образцов Cd0.1Zn0.9 и Cd0.2Zn0.8. Видно, что в образце Cd0.2Zn0.8 присутствует гидроксида цинка  $\epsilon$ -модификации, кроме того, состав твердого раствора сульфидов кадмия и цинка не соответствует формуле  $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$ , заметно смещение первого широкого пика в сторону меньших значений  $2\theta$ , что говорит о большей близости наночастиц твердого раствора к составу  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  [267].

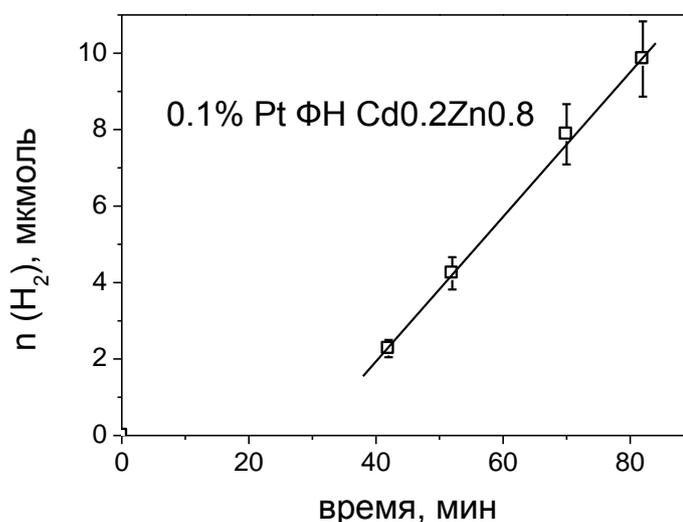


**Рисунок 6.1 – РФА ФК Cd0.1Zn0.9 и Cd0.2Zn0.8**

Были проведены первичные эксперименты по получению водорода из водных растворов глицерина при облучении видимым светом на чистых и платинированных образцах на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка. Оказалось, что скорость образования водорода близка к нулю в присутствии всех ФК. Для увеличения активности образцов на их поверхность была нанесена платина методами МХВ и ФН. Было также показано, что водород не образуется с использованием платинированных ФК в нейтральной среде.

Далее были проведены эксперименты по ФК получению водорода в щелочной среде ( $\text{pH} = 13$ ). Ранее было показано, что добавление  $\text{NaOH}$  увеличивает адсорбцию органических субстратов на  $\text{CdS/ZnS}$  ФК [215], без добавления щелочи водород не образуется. Изoeлектрические точки для  $\text{ZnS}$  и  $\text{CdS}$  находятся в диапазоне 3.0-8.5, в зависимости от кристаллической структуры [305], таким образом, в основной среде поверхность сульфидов отрицательно заряжена. При этом в основной среде имеет место замещение поверхности  $\text{S}^{2-}$  гидроксильными ионами. Гидроксид цинка и гидроксид кадмия имеют изoeлектрическую точку в диапазоне 9.6-11.5 [306]. Таким образом, в данных условиях на поверхности ФК существуют в основном формы  $-\text{Zn}-\text{OH}$  или  $-\text{Zn}-\text{O}^-$  и  $-\text{Cd}-\text{OH}$  или  $-\text{Cd}-\text{O}^-$  [215]. При  $\text{pH} \sim 13$  глицерин может образовывать ионы  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ , которые могут конкурировать за адсорбцию с гидроксильными группами, связанными с катионами  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  на поверхности  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , обеспечивая сильную адсорбцию.

На рисунке 6.2 представлена типичная кинетика получения  $H_2$  из водных растворов глицерина в щелочной среде в присутствии платинированного ФК.



**Рисунок 6.2 – Кинетика получения  $H_2$  из водного раствора глицерина в присутствии ФК 0.1%Pt ФН Cd0.2Zn0.8. Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл;  $C_0$  (глицерина) = 0.1 М;  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л,  $C_0(\text{NaOH}) = 0.1$  М. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11) [267]**

Видно, что выделение водорода в газовую фазу начинается примерно после 30 минут реакции. Объяснение данному факту будет дано в 7 главе, описывающей процессы активации/деактивации сульфидных ФК в процессе образования водорода. Начальная скорость измерялась по линейному участку графика, как показано на рисунке 6.2.

В таблице 6.2 представлены скорости получения водорода из водных растворов глицерина под видимым светом в присутствии синтезированных ФК. Из полученных данных следует, что наивысшую активность среди образцов на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS$  имеет ФК 0.1% Pt ФН Cd0.2Zn0.8 (0.1%Pt/Cd<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>S/ $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>). Активность данного ФК превосходит активность образца 0.1% Pt ФН Cd0.1Zn0.9, синтезированного аналогичным методом, но с Na<sub>2</sub>S в избытке примерно в 3 раза. Это говорит о том, что для получения водорода из водных растворов глицерина более подходят многофазные ФК, содержащие не только  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , но и гидроксид цинка [307, 308]. Высокая скорость образования водорода в присутствии композитных ФК может объясняться

наличием гетеропереходов между твердым раствором сульфидов кадмия и цинка и гидроксидом цинка [15]. Гетеропереходы способствуют разделению зарядов, что ведет к уменьшению рекомбинации электрон-дырочных пар и увеличению скорости целевого процесса. Ранее было показано, что ФК Pt/CdS/CdO/Cd(OH)<sub>2</sub> намного более активны в реакции образования водорода из водных растворов этанола под действием видимого света, чем образцы Pt/CdS [309].

**Таблица 6.2. Состав фотокатализаторов и их активность в реакции получения водорода под видимым светом. Условия реакции: C<sub>0</sub> (глицерина) = 0.1 М; C<sub>кат</sub> = 0.75 г/л; V (суспензии) = 65 мл, C<sub>0</sub> (NaOH) = 0.1 М. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11) [267].**

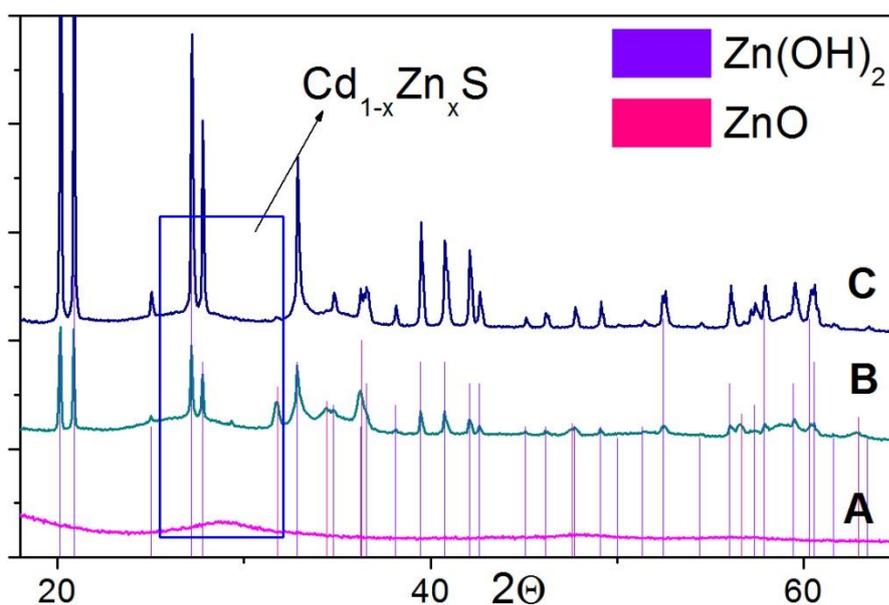
№	Образец	Метод нанесения Pt	масс. % Pt	W, мкмоль H <sub>2</sub> /мин	Φ*, %
1	Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub>	МХВ	0.1	0.14	1.8
2			0.5	0.135	1.8
3			1.0	0.064	0.8
4		ФН	0.1	0.016	0.4
5			0.5	0.06	0.8
6			1.0	0.105	1.4
7	Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub>	МХВ	0.1	0.06	0.8
8			0.5	0.15	1.9
9			1.0	0.1	1.3
10		ФН	0.05	0.06	0.8
11			0.1	0.2	2.6
12			0.5	0.15	1.9
13			1.0	0.03	0.4
14	Cd <sub>0.1</sub> Zn <sub>0.9</sub>	ФН	0.1	0.068	0.9
15	Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> Ti <sub>83</sub>	ФН	0.1	0.02	0.3
16	Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> Ti <sub>67</sub>	ФН	0.1	0.046	0.6
17	Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> Ti <sub>50</sub>	ФН	0.1	0.063	0.8
18	Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> Ti <sub>33</sub>	ФН	0.1	0.063	0.8

\*в расчете на **один** перенесенный электрон

Трехфазные ФК  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$  Degussa P25 с нанесенной платиной показали самую низкую активность в образовании  $\text{H}_2$  под действием видимого света. Получение  $\text{H}_2$  в присутствии ФК, содержащих диоксид титана, может быть не эффективным из-за положения уровня дна зоны проводимости диоксида титана, составляющего всего  $-0.1$  эВ отн. НВЭ (см. рисунок 1.4).

Далее для уточнения оптимального состава ФК были синтезированы композитные образцы, содержащие твердый раствор сульфидов кадмия и цинка, оксид и гидроксид цинка  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnO}/\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  [310]. Для этого методом двухстадийного синтеза были получены три ФК – А, В и С. Отношение кадмия к цинку при синтезе составляло 1/9; при синтезе ФК А на стадии (2.3) добавляли эквимольное количество  $\text{Na}_2\text{S}$ , при синтезе ФК В – 50% от эквимольного количества, а при синтезе ФК С – 25% от эквимольного количества сульфида натрия. ФК сушили 6 часов при  $70^\circ\text{C}$ . Для увеличения активности на все образцы наносили платину (1% по массе) методом МХВ.

Синтезированные ФК А, В, С были исследованы комплексом физико-химических методов: РФА, низкотемпературная адсорбция азота, ЭСДО, ПЭМ. На рисунке 6.3 представлены данные РФА для 3-х синтезированных ФК, данные по ОКР представлены в таблице 6.3.



**Рисунок 6.3 – РФА синтезированных сульфидных ФК А, В, С.**

Видно, что на всех трех рентгенограммах присутствуют широкие пики – гало – твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , причем  $x$  для различных образцов отличается. Образец С

имеет в своем составе одну фазу –  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$  с размером частиц менее 2 нм. В образце В присутствуют 3 фазы: твердый раствор  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , оксид цинка с ОКР около 35 нм и крупные частицы  $\epsilon$ -гидроксида цинка с ОКР более 100 нм; в образце С присутствует твердый раствор  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , гидроксид цинка с ОКР более 100 нм и примеси оксида цинка (едва заметные пики на рентгенограмме).

Методом низкотемпературной адсорбции азота были исследованы текстурные характеристики синтезированных ФК (таблица 6.3). В таблице 6.3 показано, что  $S_{\text{ВЕТ}}$  образца А выше, чем  $S_{\text{ВЕТ}}$  образцов В и С. Это вызвано различиями в кристаллической структуре: образец А состоит только из твердого раствора  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$  с малым размером частиц, в то время как образцы В и С содержат дополнительно оксид и гидроксид цинка с размерами кристаллитов 35 и 100 нм [310].

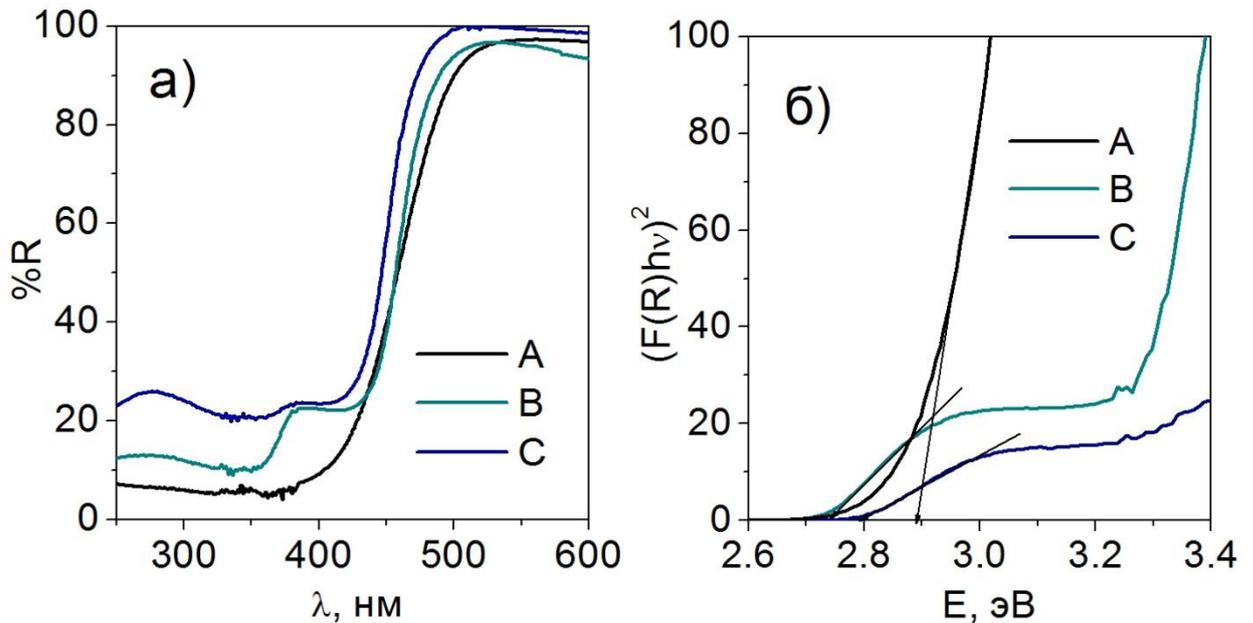
**Таблица 6.3. Физико-химические и каталитические свойства синтезированных ФК. Условия реакции:  $C_0$  (глицерина) = 0.1 М;  $C_{\text{кат}}$  = 0.75 г/л; V (суспензии) = 65 мл, pH = 13.0. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11). Для получения  $\text{H}_2$  были использованы ФК с 1 масс. % Pt (МХВ).**

ФК	Фазовый состав	Масс. %	Размер частиц, нм	$\lambda$ , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	W, мкмоль $\text{H}_2$ /мин	$\Phi^*$ , %
А	$\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$	100	< 2	430	228	0.13	1.7
В	$\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$	52	< 2	453	50	0.27	3.5
	ZnO	5	~35				
	$\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	43	> 100				
С	$\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$	28	< 2	442	44	0.23	3.0
	ZnO	< 1	~35				
	$\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	~71	> 100				

\*в расчете на один перенесенный электрон

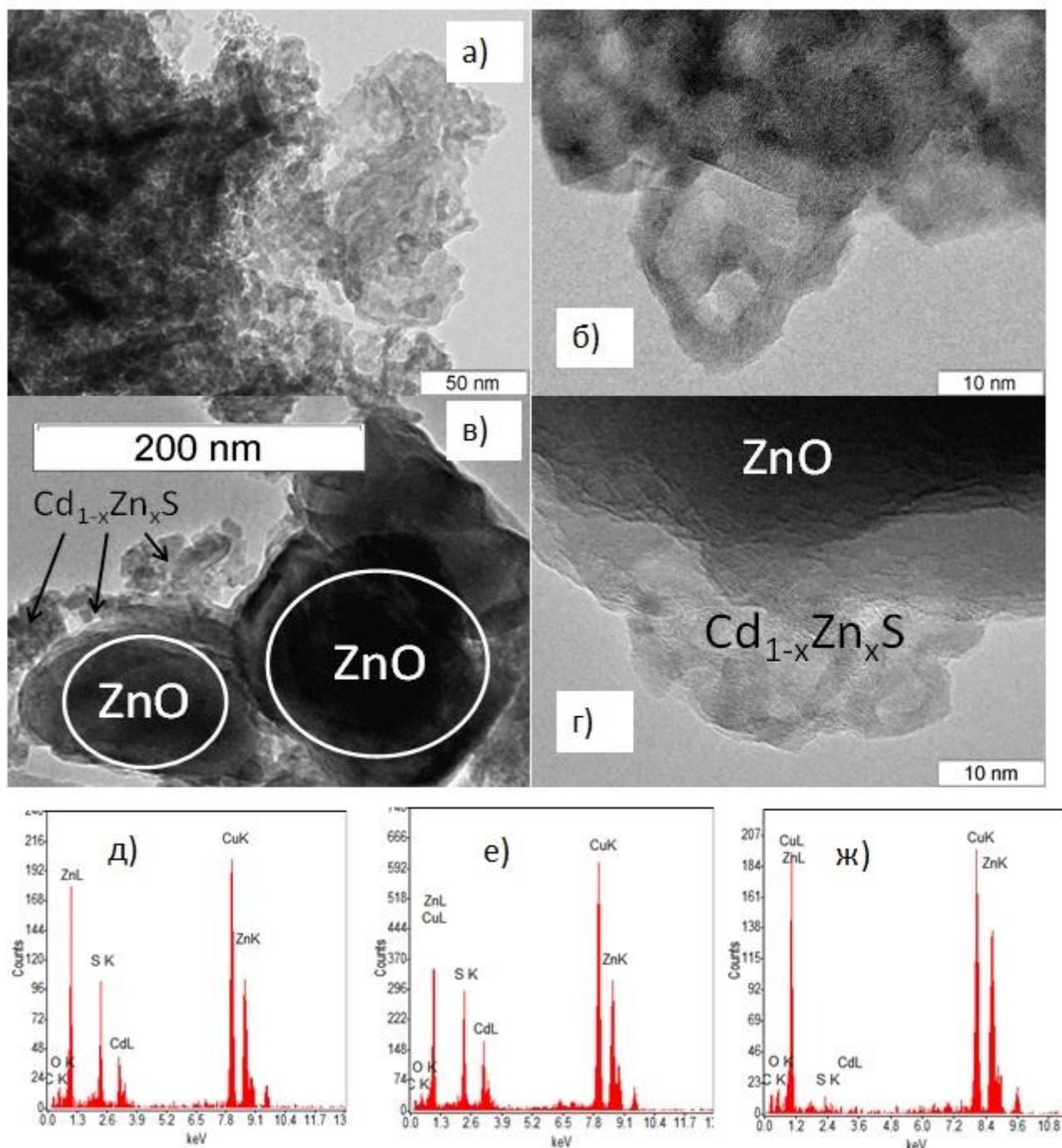
Для определения края поглощения синтезированных ФК были получены СДО (рисунок 6.4). Характер графиков показывает, что образец А состоит из одной фазы, а образцы В и С – из 3-х фаз. Участок графика от 600 до 420-430 нм отвечает за диффузное отражение  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , участок от 420-430 до 350-360 нм – за диффузное отражение ZnO, остальная часть графика – за диффузное отражение Zn(OH)<sub>2</sub>. Далее для синтезированных полупроводников по участку, относящемуся к отражению твердого

раствора сульфидов, был рассчитан край поглощения. При расчете края поглощения запрещенной зоны прямых полупроводников, к числу которых относятся сульфиды кадмия и цинка, пользуются формулой Таука [311]. Расчет края поглощения показал, что для образца А данный параметр составляет 430 нм, для образца В – 453 нм, для образца С – 442 нм. Судя по краю поглощения, параметр  $x$  для катализаторов В и С составляет 0.7-0.8 [310].



**Рисунок 6.4 – Электронные спектры диффузного отражения (а) и графики в координатах Таука (б) для синтезированных ФК А, В, С.**

Электронные микрофотографии ФК А и В показаны на рисунке 6.5 а-г. В случае ФК А анализ периодических структур позволяет идентифицировать кристаллические частицы CdS/ZnS твердого раствора с характерным размером от нескольких нм. Образец состоит из полых сфер с диаметром приблизительно 30-40 нм и толщиной стенки 5-10 нм. Тем не менее, области когерентного рассеяния не превышают 2-5 нм, что хорошо согласуется с рентгеновскими дифракционными данными. Рисунок 6.5 в-г показывает, что образец В состоит из двух типов частиц: ZnO с размером кристаллитов размером более 100 нм (гидроксид цинка в условиях ПЭМ экспериментов переходит в оксид) и кристаллических частиц  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  с характерным размером несколько нм. Форма наночастиц  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  аналогична образцу А: кристаллиты с когерентным рассеянием 2-5 нм образуют полые сферы (Рис. 6.5г).

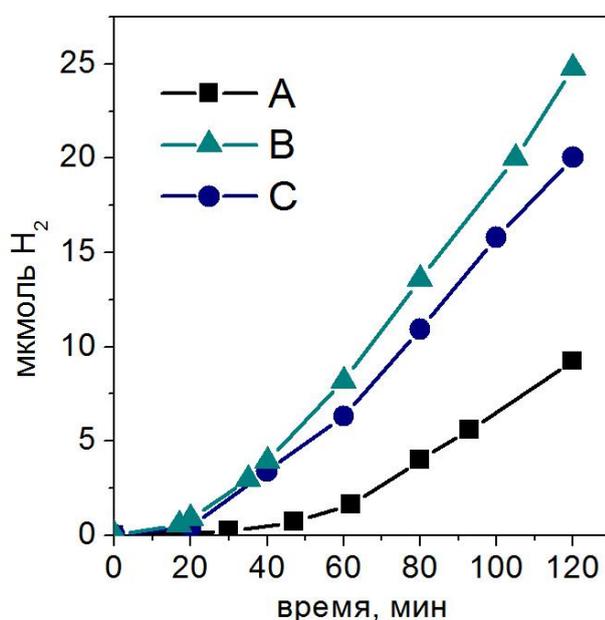


**Рисунок 6.5 – Снимки ПЭМ (а-г) с энергодисперсионной спектроскопией (д-ж) образцов А (а-б, д) и В (в-г, е-ж).**

Химический состав наночастиц был дополнительно исследован методом энергодисперсионной спектроскопии. Рис. 6.5 е-г представляет, что в случае образца А и "сульфидной" части образца В наблюдаются линии Cd, Zn и S, в случае "оксидной" части образца В наблюдаются линии Zn и O, линии S и Cd очень низкие. Таким образом, энергодисперсионный анализ подтверждает, что образец В состоит из  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , ZnO и  $Zn(OH)_2$  [310].

Следует отметить, что предлагаемый метод синтеза обеспечивает хороший контакт между оксидными и сульфидными наночастицами, который может увеличить вероятность гетеропереходов и, соответственно, приводит к увеличению ФК активности синтезированных материалов.

При проведении экспериментов по получению водорода из водных растворов глицерина при облучении видимым светом на чистых и платинированных образцах А, В и С установили, что скорость образования водорода близка к нулю в присутствии ФК без благородного металла. Для увеличения ФК активности на поверхность образцов наносили 1% платины по массе. На рисунке 6.6 представлены графики образования водорода на платинированных ФК из водных растворов глицерина под действием видимого излучения.



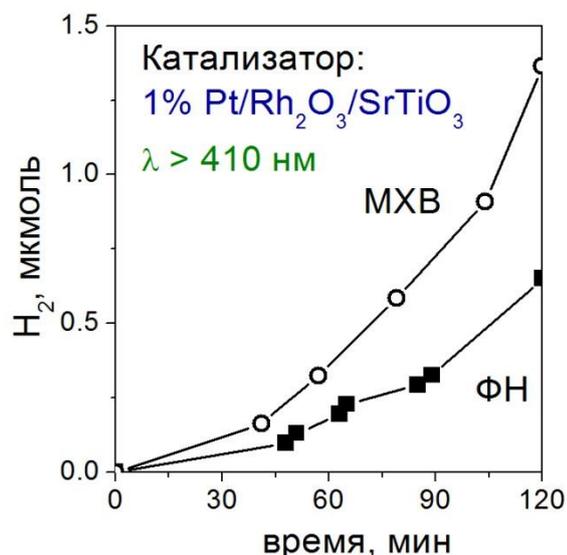
**Рисунок 6.6 – Кинетические зависимости ФК получения H<sub>2</sub> в суспензии с ФК А, В, С. Условия реакции: V<sub>сусп</sub> = 65 мл; C<sub>0</sub> (глицерина) = 0.1М; C<sub>кат</sub> = 0.75 г/л, рН = 13.0.**

**Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11).**

Рассчитанные скорости ФК получения H<sub>2</sub> представлены в таблице 6.3. Видно, что наивысшую скорость (0.27 мкмоль) показал ФК 1%Pt/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>. Самая низкая скорость – 0.13 мкмоль H<sub>2</sub>/мин – наблюдалась в случае использования ФК 1%Pt/Cd<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>S. Таким образом, подтверждается предположение, что наивысшую активность показывают многофазные ФК, в которых возможно существование микрогетеропереходов. ФК активность образца С ниже, чем активность образца В, вероятно, из-за низкого содержания (~ 30%) чувствительной к видимому свету фазы

$\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ . Образование гетеропереходов в ФК В и С описывается следующим образом: потенциал дна зоны проводимости у твердых растворов  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  и  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  более отрицательный отн. НВЭ, чем для  $\text{ZnO}$ , тогда как потенциал потолка валентной зоны  $\text{ZnO}$  более высокий потенциал, чем для  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0.6-0.8$ ) [15, 50]. Соответственно, при облучении видимым светом фотогенерированные электроны могут перейти из зоны проводимости  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  в зону проводимости  $\text{ZnO}$ , а дырки могут переходить из валентной зоны  $\text{ZnO}$  в валентную зону  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , что приводит к пространственному разобщению зарядов [310]. Известно, что эффективное разобщение зарядов уменьшает рекомбинацию электронов и дырок и повышает ФК активность [15, 17].

При сравнении активности ФК на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка с другими классами синтезированных ФК было показано, что сульфидные ФК проявляют значительно более высокую активность в получении  $\text{H}_2$  под действием видимого света. Так, ФК на основе многокомпонентных твердых растворов сульфидов  $(\text{CuIn})_{0.1}\text{Cd}_{1.8}\text{S}_2$ ,  $(\text{CuAg})_{0.1}\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{1.6}\text{S}_2$  и  $(\text{CuIn})_{0.1}\text{Zn}_{1.8}\text{S}_2$  не обнаружили активности в реакции образования  $\text{H}_2$  из водных растворов глицерина под видимым светом даже после нанесения платины методами МХВ и ФН. Результаты исследования активности ФК 1% Pt/1%  $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  с платиной, нанесенной методами МХВ и ФН представлены на рисунке 6.7.



**Рисунок 6.7 – Кинетика образования  $\text{H}_2$  в присутствии ФК на  $\text{SrTiO}_3$ . Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл;  $C_0$  (глицерина) = 0.1 М;  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л, pH = 13.0. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11).**

В случае фотонанесения Pt скорость составила 0.03 мкмоль/мин, а в случае фотонанесения – 0.1 мкмоль/мин, то есть, скорость ниже, чем на образце 0.1% Pt ФН Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub> примерно в 7 раз. Более того, способ приготовления образцов на основе титаната стронция довольно сложный, к тому же требуется родий – дорогой благородный металл.

Исходя из вышесказанного, для дальнейших экспериментов по ФК получению водорода из водных растворов органических веществ под действием видимого света были выбраны образцы на основе Pt/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, которые проявляют высокую активность при довольно простом методе приготовления.

## 6.2. ФК получение водорода из водных растворов этанола

Закономерности образования водорода из водных растворов органических субстратов в присутствии ФК на основе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S и оксида/гидроксида цинка изучали в водных растворах этанола. Целью было исследование влияния гидроксида и оксида цинка на активность в целевом процессе образования водорода. Также было уточнено отношение цинка к кадмию в твердом растворе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S [312, 313].

### 6.2.1. Многокомпонентные ФК на основе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>, полученные методом двухстадийного синтеза.

Методом двухстадийного синтеза получения твердых растворов сульфидов кадмия и цинка были получены ФК следующих составов: Cd<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>S, Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S, Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S, Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S.

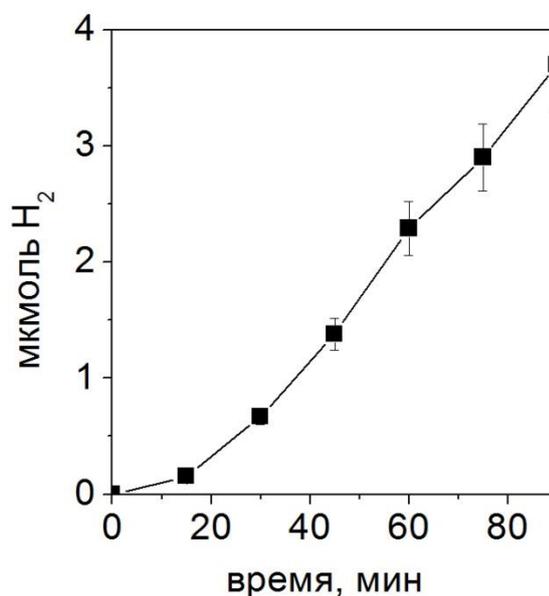
**Таблица 6.4. Физико-химические свойства и активность ФК Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 65 мл; C<sub>0</sub> (этанола) = 1.7 М; C<sub>кат</sub> = 0.75 г/л, рН = 13.0. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11). Для получения H<sub>2</sub> были использованы ФК с 1 масс. % Pt (МХВ).**

ФК	ОКР Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S, нм	Край поглощения, нм	S <sub>БЭГ</sub> , м <sup>2</sup> /г	W, мкмоль H <sub>2</sub> /мин	Ф*, %
Cd <sub>0.1</sub> Zn <sub>0.9</sub> S	<2	442	228	0.014	0.2
Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S		456	121	0.050	0.7
Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S		473	156	0.040	0.6
Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S		501	111	0.005	0.1

\*в расчете на **один** перенесенный электрон

Физико-химические свойства ФК представлены в таблице 6.4. Все ФК представляют собой твердые растворы сульфидов кадмия и цинка заданного состава с ОКР менее 2 нм. Край поглощения ФК лежит в видимой области, кроме того, образцы имеют высокую удельную поверхность, что должно благоприятно сказываться на активности в образовании водорода под действием видимого света.

Для достижения заметной скорости образования водорода на полученные ФК методом МХВ было нанесено 1% платины (по массе). Типичная зависимость количества образовавшегося водорода от времени показана на рисунке 6.8. Видно, что эта зависимость имеет период индукции, равный 45 мин, после истечения которого скорость реакции является постоянной. Данная закономерность наблюдается для платинированных ФК в случае получения водорода из спиртов [216]. Согласно литературным данным [245], при ФК разложении спиртов на поверхности благородных металлов (платины, палладия) образуется адсорбированный СО, вследствие чего скорость реакции снижается и достигает заметных значений только после окисления гидроксильными радикалами сильно адсорбированного интермедиата [314]. Детальное объяснение активации ФК в процессе образования водорода дано в главе 7.



**Рисунок 6.8 – Зависимость количества H<sub>2</sub>, образующегося из водного раствора этанола, от времени. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 65 мл; C<sub>0</sub> (этанола) = 1.7 М; C<sub>кат</sub> = 0.66 г/л, рН = 13.0. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11). ФК 1% Pt/Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S.**

Данные по исследованию активности в зависимости от состава ФК представлены в таблице 6.4. Скорость образования водорода растет с увеличением значения  $x$ , достигает максимального значения (0.025 мкмоль/мин), что соответствует  $x = 0.8$ , а затем снижается. Характер зависимости обусловлен взаимодействием двух факторов: с ростом содержания цинка в образце увеличивается ширина запрещенной зоны, т.е. уменьшается количество поглощенного света. Одновременно с этим, согласно [88], происходит повышение уровня дна зоны проводимости образцов, следовательно, вероятность вовлечения электрона в ФК процессы увеличивается. Наиболее активным ФК образования водорода из водных растворов этанола является  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  с 1 масс. % платины, нанесенной методом МХВ [138, 312, 314].

Исследование влияния количества добавляемой щелочи на стадиях (2.1) и (2.2) на ФК активность твердых растворов  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $x = 0.8, 0.9$ ) показало, что разница в скорости получения водорода незначительна при добавлении эквимолярного количества NaOH и добавлении щелочи в недостатке (50%). Кроме того, по данным РФА структура твердых растворов не зависит от количества щелочи. Поэтому, в дальнейшем при синтезе на стадиях (2.1) и (2.2) добавляли щелочь в количестве 50% от эквимолярного.

**Таблица 6.5. Физико-химические и каталитические свойства образцов A250, A100, A80, A50, A30. Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл;  $C_0$  (этанола) = 1.7 М;  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л, рН = 13.0. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11). Для получения  $H_2$  были использованы ФК с 1 масс. % Pt (МХВ).**

ФК	Фазовый состав, мол. %				Край поглощения, нм	W, мкмоль $H_2$ /мин	Ф*, %
	$\epsilon$ - $Zn(OH)_2$	2D $\beta$ - $Zn(OH)_2$	ZnO	$Cd_xZn_{1-x}S$			
A250	-	-	-	$x=0.2, 100$	442	0.052	0.7
A100	-	-	-	$x=0.2, 100$	445	0.049	0.7
A50	42	14	3	$x=0.6, 37$	459	0.117	1.5
A30	49	14	3	$x=0.65, 30$	452	0.059	0.8

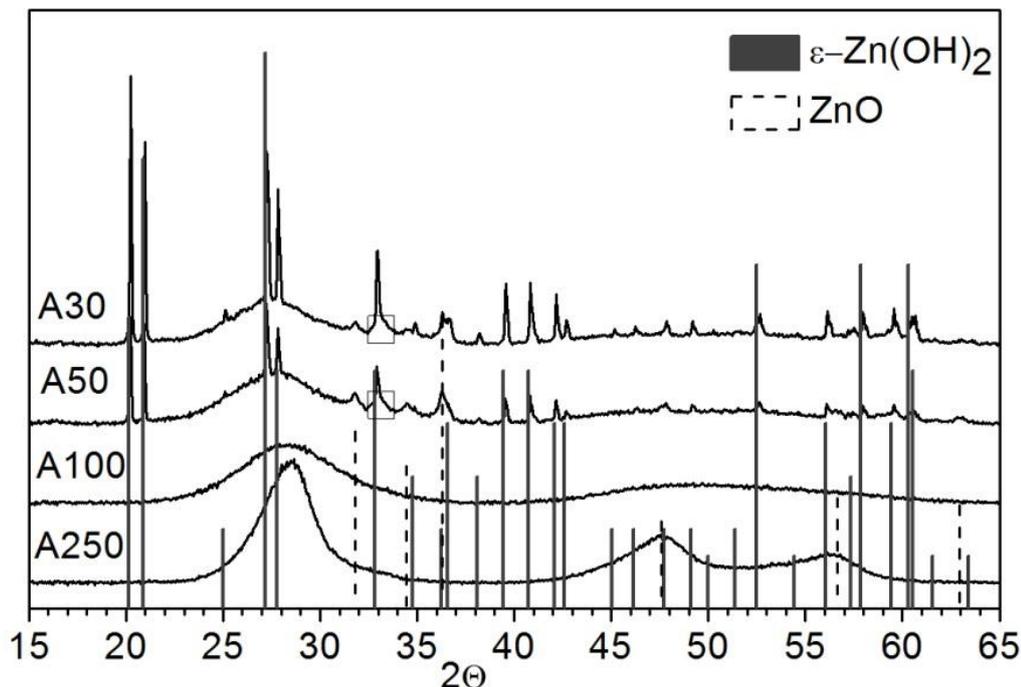
\*в расчете на **один** перенесенный электрон

Для исследования влияния количества добавленного сульфида натрия на фазовый состав и активность была получена серия ФК, обозначенная литерой А с указанием объема 0.1 М  $Na_2S$ , добавляемого при синтезе ФК на стадии (2.3), где 100 мл

соответствует эквимольному количеству сульфида натрия (см. таблицу 2.2). Рентгенограмма синтезированных ФК показана на рисунке 6.9; основные физико-химические свойства показаны в таблице 6.5.

Анализ полученных данных позволил выделить следующие особенности формирования сульфидных катализаторов:

1. При добавлении избыточного или стехиометрического количества сульфида натрия реакция (2.3) протекает полностью с образованием твердого раствора сульфидов кадмия и цинка с молярным соотношением компонентов 1 к 4. Размер области когерентного рассеяния частиц для образца, осаждаемого 2.5-кратным избытком  $\text{Na}_2\text{S}$ , больше по сравнению с другими образцами данной серии (ОКР для A250 составляет 2.5 нм, для A100, A50, A30 – менее 2 нм). Анализ рентгенограммы смеси гидроксидов, получаемых на первых стадиях синтеза, показал, что смесь содержит индивидуальные гидроксиды кадмия и цинка. Это подтверждает, что твердые растворы соединений кадмия и цинка образуются именно на стадии добавления сульфида (2.3), а не на стадии образования гидроксидов кадмия и цинка (2.1) и (2.2) [314].



**Рисунок 6.9** – Рентгенограмма серии ФК A250, A100, A50, A30. Прямоугольником обозначена фаза 2D  $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ .

2. При добавлении недостаточного для полного протекания реакции (2.3) количества сульфида натрия образуются многофазные образцы, состоящие из твердых растворов сульфидов кадмия и цинка и гидроксидов/оксида цинка. Следует отметить, что реакция образования твердого раствора сульфида из гидроксидов протекает полностью при добавлении 30 мл сульфида натрия, при добавлении большего количества осадителя реакция протекает на ~75%, поскольку образующийся ФК содержит лишь 37 мол. %  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  (Таблица 5.5).

3. В процессе сушки ФК образуются фазы  $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  размером более 100 нм и  $\text{ZnO}$  размером ~ 40 нм. В рентгенограмме были обнаружены дополнительные пики, соответствующие  $\theta = 33^\circ$  и  $\theta = 59^\circ$ , ранее впервые описанные при изучении системы  $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnS}$  [315-317]. Детальный анализ литературы показал, что данная фаза является двухмерным (2D) предшественником  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$  [315] и обладает малыми размерами по координатам  $x$  и  $y$  (24 нм). Согласно данным [316], 2D  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$  является наноразмерной оболочкой при образовании структуры ядро - оболочка  $\text{ZnS}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ , полученной добавлением сульфида натрия к гидроксиду цинка [314].

Из представленных в таблице 6.5 данных видно, что значения скоростей реакции образования водорода из водных растворов этанола для ФК, приготовленных добавлением 1.0 и 2.5 моль сульфида натрия практически не различаются. Наиболее активным ФК данной серии оказался образец, приготовленный с добавлением 50%  $\text{Na}_2\text{S}$  от эквимольного количества, скорость образования водорода составляла 0.117 мкмоль/мин, квантовая эффективность – 1.5 %. Полученную высокую активность многофазной системы можно объяснить наличием гетеропереходов между фазами твердого раствора сульфидов металлов и гидроксида/оксида цинка благодаря которому увеличивается время жизни фотогенерированной пары электрон – дырка и, соответственно, ФК активность. Большую роль при осуществлении гетеропереходов играет положение уровня дна зоны проводимости полупроводников. Данные по получению водорода показывают, что оптимальное положение дна зоны проводимости твердого раствора  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  достигается при  $x = 0.4$ . Гетеропереходы могут возникать и между фазами  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  и 2D  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ , однако фаза 2D  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$  является разупорядоченной слоистой структурой, в которой невозможно достижение эффективного разделения зарядов. Также сказывается влияние содержания светочувствительных частиц в образце: чем оно выше, тем более высоких значений

достигает скорость ФК образования водорода, поэтому скорость в образования водорода в присутствии ФК А50 в два раза больше, чем в случае использования ФК А30 [312].

Для изучения влияния температурного режима сушки на фазовый состав и активность катализаторов синтезировали две серии образцов, различающихся по температуре и времени сушки, по методу двухстадийного синтеза (см. таблицу 2.2). Фазовый состав, физико-химические и ФК свойства полученных образцов представлены в таблице 5.6. Рентгенограммы ФК показаны на рисунках 5.10 и 5.11. Особенности расчета массовой доли соответствующих компонентов представлены в работе [312] и главе «Материалы и методы». Представленные образцы являются многофазными и содержат ~ 37 мольных процентов  $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ ,  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ ,  $2\text{D } \beta\text{-Zn(OH)}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Размер частиц и мольная доля оксидов/гидроксидов цинка зависит от условий сушки ФК, тогда как размер ОКР  $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$  равен 3.5 нм для всех образцов.

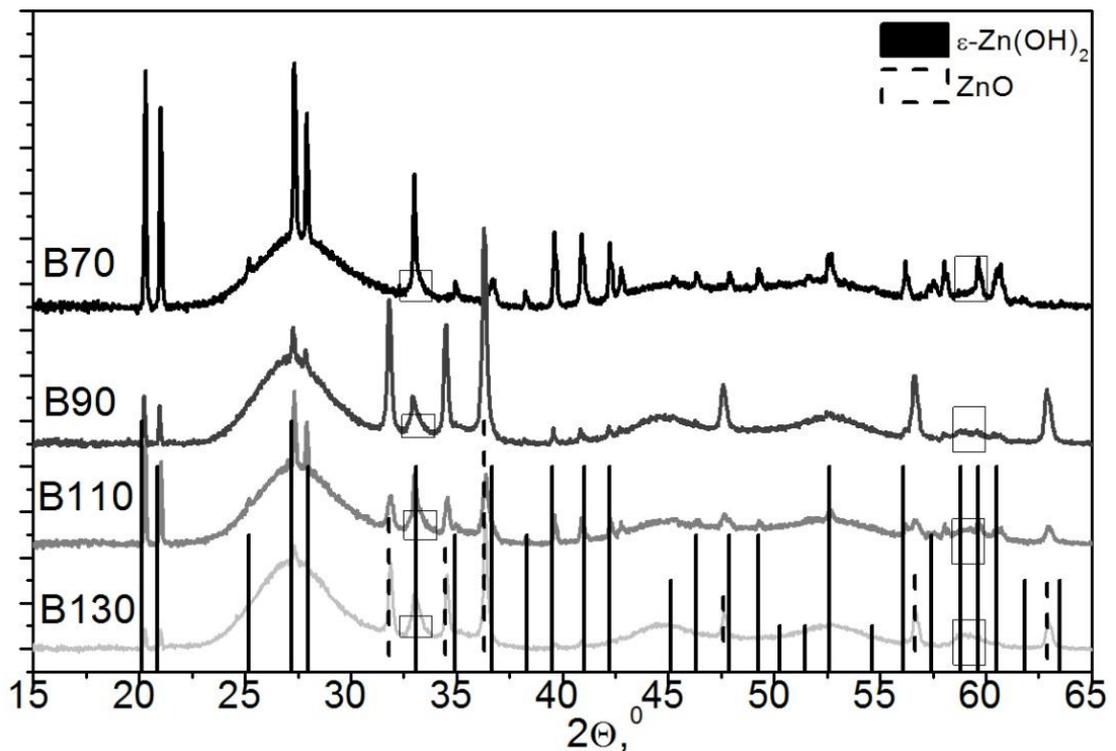


Рисунок 6.10 – РФА ФК В70, В90, В110, В130. Прямоугольником обозначена фаза  $2\text{D } \beta\text{-Zn(OH)}_2$ .

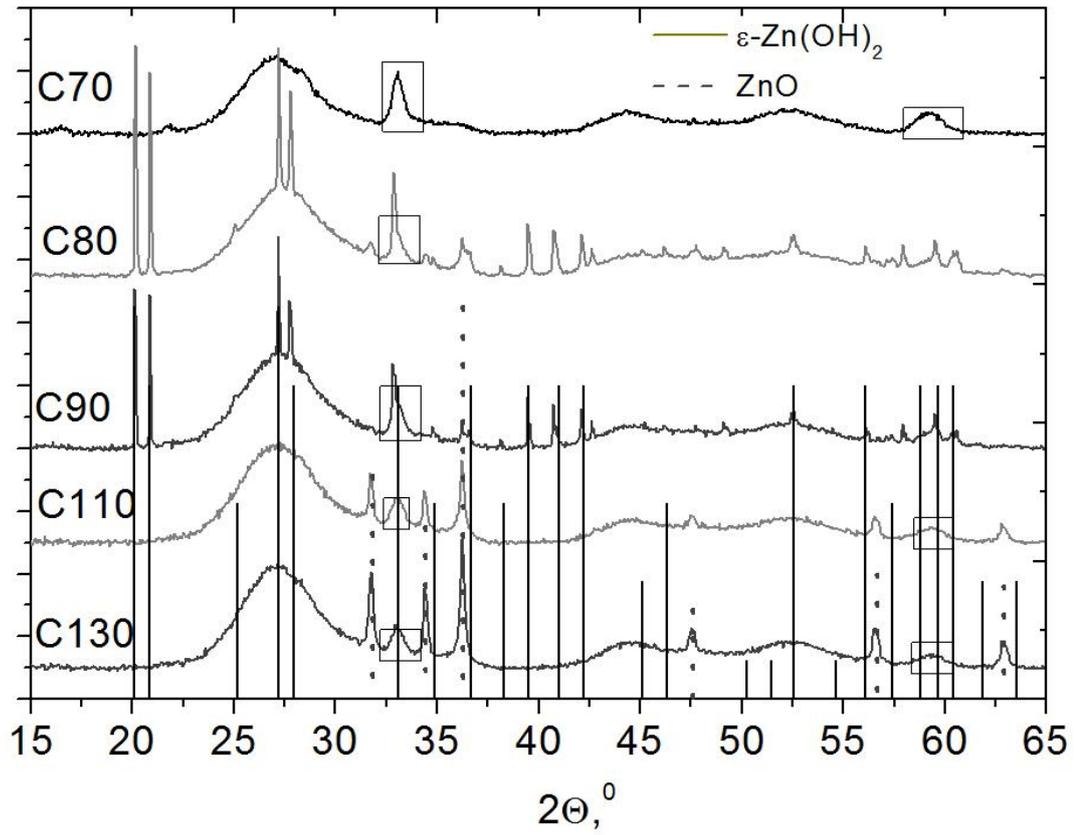


Рисунок 6.11 – РФА ФК C70, C80, C90, C110, C130. Прямоугольником обозначена фаза 2D  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

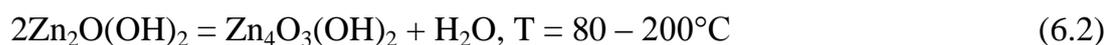
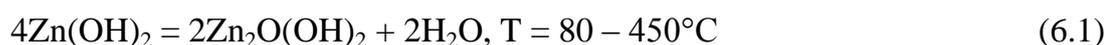
**Таблица 6.6. Фазовый состав, физико-химические и ФК свойства образцов В70, В90, В110, В130, С70, С80, С90, С110, С130. Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл;  $C_0$  (этанола) = 1.7 М;  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л, рН = 13.0. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11). Для получения водорода были использованы ФК с 1 масс. % Pt (МХВ).**

ФК	Температура сушки, °С	Время сушки, ч	Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S		ε-Zn(OH) <sub>2</sub>		2D β-Zn(OH) <sub>2</sub>		ZnO		λ, нм	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	W, мкмоль H <sub>2</sub> /мин	Φ, %
			мол. %	ОКР, нм	%, мол.	ОКР, нм	мол. %	ОКР, нм	мол. %	ОКР, нм					
В70	70	4	37	3.5	49	>100	14	24	-	-	459	143	0.27	0.100	1.3
В90	90	4	37	3.5	27	>100	14	24	6	45	465	129	0.26	0.083	1.1
В110	110	4	37	3.5	17	>100	14	24	32	65	475	112	0.18	0.052	0.7
В130	130	2	37	3.5	-	-	14	24	13	85	467	60	0.10	0.056	0.7
С70	70	6	37	3.5	-	-	>15	19	-	-	459	120	0.24	0.000	0.00
С80	80	6	37	3.5	45	>100	15	17	3	40	479	125	0.37	0.120	1.5
С90	90	6	37	3.5	35	>100	15	17	4	40	465	105	0.35	0.082	1.1
С110	110	6	37	3.5	-	-	15	17	6	70	475	95	0.34	0.023	0.3
С130	130	6	37	3.5	-	-	15	17	13	70	467	83	0.33	0.050	0.6

**Примечание к таблице:** λ - край поглощения, Φ рассчитан на один перенесенный электрон.

Проанализировав данные таблицы 6.6, можно выделить следующие особенности сушки ФК:

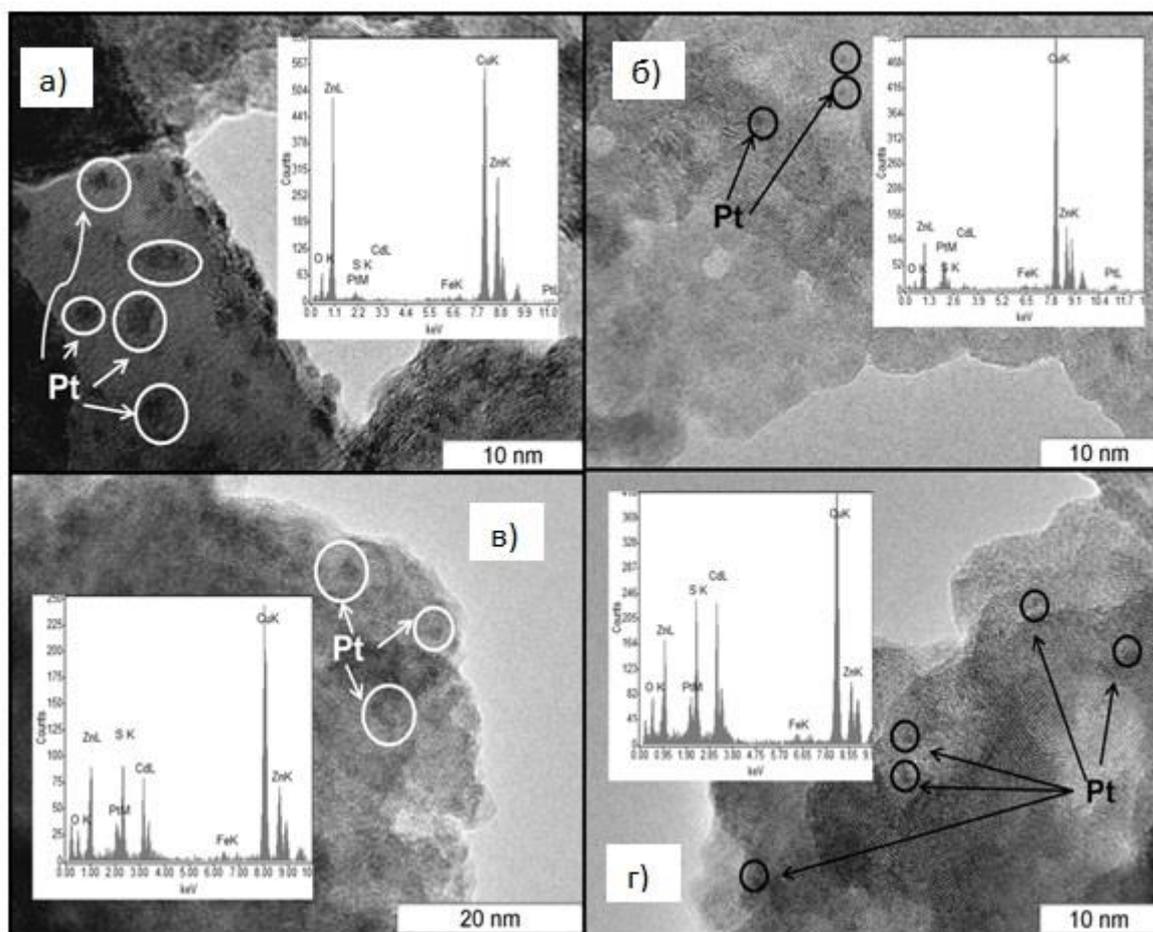
1. При увеличении температуры и времени сушки мольная доля 2D  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub> не меняется. Согласно литературным данным [317], полная дегидратация 2D  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub> происходит в широком интервале температур и включает в себя три стадии, протекающие при разных температурах:



В применяемых условиях сушки температура не превышала 130°C, следовательно, 2D  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub> не подвергался значительной дегидратации [314].

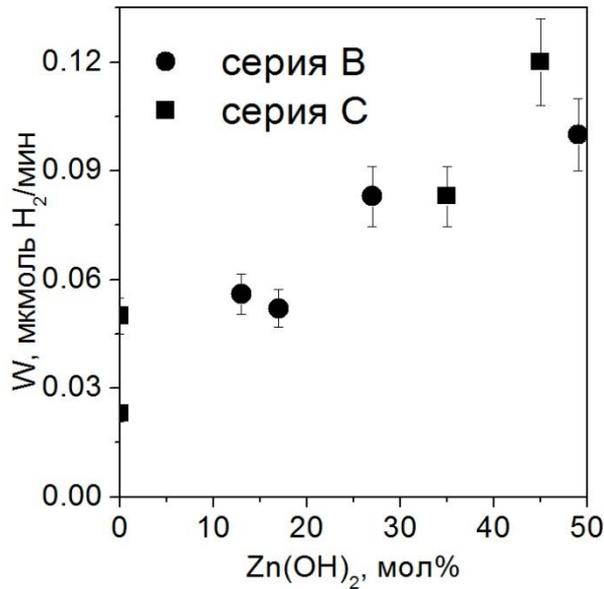
2. При увеличении температуры сушки уменьшается мольная доля  $\varepsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> и увеличивается мольная доля и размер частиц оксида цинка. Полный переход гидроксида цинка эpsilon-модификации в оксид цинка наблюдаются уже при 6 ч сушки при 110°C, а также при температуре 130°C при сушке в течение 2 ч. Вероятно, дегидратация  $\varepsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> протекает через стадию образования аморфного оксида цинка, доля которого велика в образцах, температура сушки которых составляет 110 и 130 °C. Следует отметить, что с увеличением температуры сушки уменьшается удельная площадь поверхности и объем пор синтезированных ФК.

Исследование ФК В80 методом ПЭМ (рисунок 6.12) подтверждает наличие нескольких фаз: твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и оксида цинка (поскольку в условиях съемки Zn(OH)<sub>2</sub> переходит в ZnO). Твердый раствор сульфидов переходных металлов состоит из агрегатов размером 20-30 нм; частицы оксида цинка имеют размер около 50 нм.



**Рисунок 6.12 – Снимки ПЭМ и энергодисперсионные спектры ФК 1%Pt МХВ/В80 (а, в) и 1%Pt ФН/В80 (б, г): «оксидная часть» (а, б) и «сульфидная часть» (в, г).**

Изучение ФК активности образцов серий А и В показало, что с ростом количества  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> в ФК скорость реакции увеличивается и достигает наибольших значений для образцов В70 и С80, доля гидроксида цинка в которых максимальна. Также наблюдается тенденция снижения скорости реакции с увеличением мольной доли оксида цинка. На рисунке 6.13 показана зависимость скорости ФК получения водорода от массовой доли гидроксида цинка эпсилон-модификации: данная зависимость линейна для всех образцов серий А и В [312].



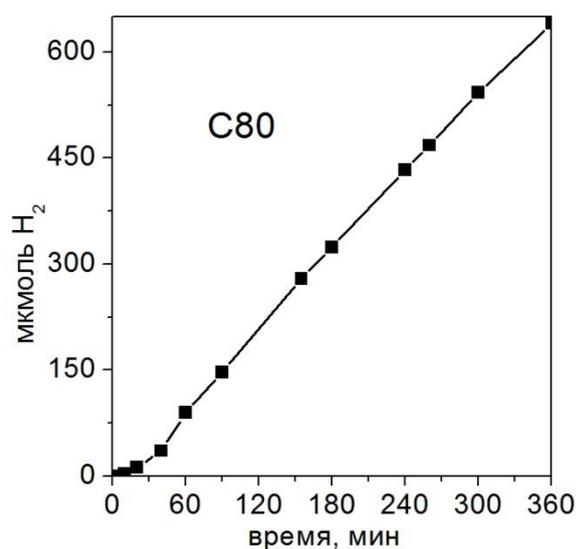
**Рисунок 6.13 – Зависимость скорости образования  $H_2$  в присутствии ФК серий В и С (Таблица 5.6). Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0$  (этанол) = 1.7 М;  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л, рН = 13.0. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11). Для получения водорода были использованы ФК с 1 масс. % Pt (МХВ).**

Поскольку исследуемые образцы являются многофазными, то значительную роль при объяснении наблюдаемых закономерностей играют гетеропереходы между различными фазами, способствующие пространственному разобщению заряда и росту ФК активности. Исходя из кинетических данных, видно, что гетерепереходы между фазами  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  и  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  являются более «выгодными», чем переходы, осуществляющиеся между фазами  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  и  $ZnO$ . Для объяснения этого явления необходимо знать положения уровней потолка валентной зоны и дна зоны проводимости изучаемых полупроводниковых катализаторов, а также значение ширины запрещенной зоны. Из литературы известны необходимые данные для  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  и  $ZnO$  [88], а информация о  $Zn(OH)_2$  различных модификаций отсутствует. Поэтому в Институте физики полупроводников СО РАН им. А. В. Ржанова с помощью теории функционала плотности была рассчитана зонная структура для  $ZnO$  и  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ . Основой для квантово-химических расчетов послужили кластеры оксида и гидроксида цинка размером  $(4 \times 4 \times 4)$ , для построения которых использовались кристаллографические данные для оксида цинка типа вюрцит (пространственная группа симметрии  $R\bar{6}_3mc$ ) [318] и орторомбической модификации  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  (пространственная группа симметрии  $P2_12_12_1$ ) [303, 319].



восстановления протонов именно на частицах  $\text{Zn(OH)}_2$  [266], что и происходит, согласно кинетическим данным.

Таким образом, было показано, что композитные ФК состава  $1\% \text{Pt/Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$  имеют более высокую активность в реакции образования водорода под действием видимого света, чем однофазные ФК  $1\% \text{Pt/Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0.5-0.9$ ). Максимальная каталитическая активность составляет  $144 \text{ мкмоль H}_2 \text{ ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ , кажущаяся квантовая эффективность - 1.5% в расчете на **один** перенесенный электрон. Для получения более высоких значений скорости образования водорода активность ФК  $1\% \text{Pt/Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2/2\text{D } \beta\text{-Zn(OH)}_2/\text{ZnO}$  (С80) была исследована в реакции фотоброобразования водорода под действием излучения 450-нм светодиодного источника (рисунок 6.15).

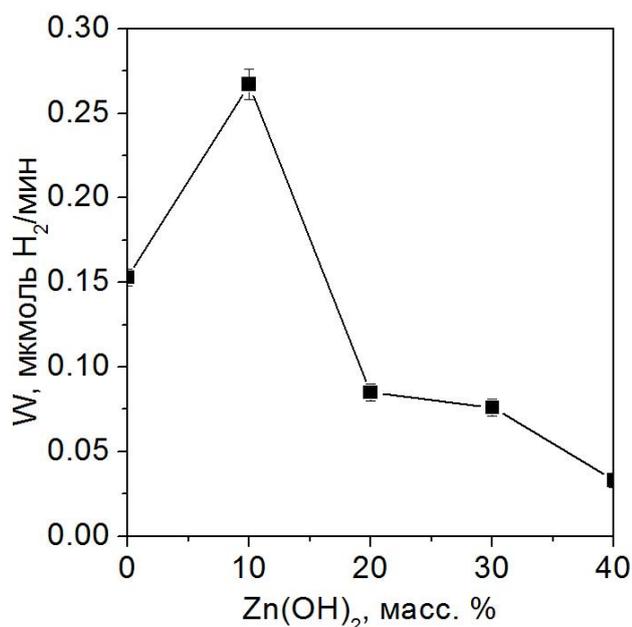


**Рисунок 6.15 – Кинетика образования  $\text{H}_2$  в присутствии ФК  $1\% \text{Pt/Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ . Условия реакции:  $V_{\text{сис}} = 100$  мл;  $C_0$  (этанола) = 1.7 М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л, раствор 10 об. % этанола,  $\text{pH} = 13.0$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

Активность платинированного ФК С80 под действием излучения светодиодного источника составила  $2260 \text{ мкмоль}$  водорода в час на грамм ФК, а кажущаяся квантовая эффективность – 5.2% в расчете на **один** перенесенный электрон [312]. Полученные параметры каталитической активности превышают значения, описанные ранее в литературе, наблюдаемые при использовании видимого освещения, как показано в таблице 1.2.

### 6.2.2. Многокомпонентные ФК на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $Zn(OH)_2$ , полученные нанесением гидроксида цинка на поверхность $Cd_{1-x}Zn_xS$

Далее, как и в случае синтеза ФК для получения водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  (раздел 4.2), был применен другой подход – на поверхность синтезированного с двухкратным избытком сульфида натрия  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  был нанесен гидроксид цинка (см. главу «Материалы и методы») [268].



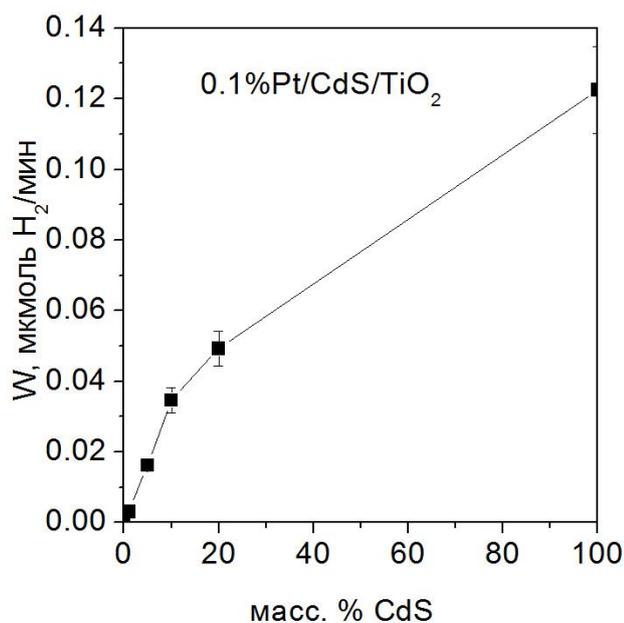
**Рисунок 6.16 – Скорость образования  $H_2$  в присутствии ФК 1% Pt/a%  $Zn(OH)_2/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0$  (этанола) = 1.7 М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л, раствор 10 об. % этанола, pH = 13.0. Источник света – 450-нм светодиод.**

Эффективное ФК образование водорода из водных растворов этанола возможно только в присутствии благородного металла на поверхности ФК, поэтому поверхность образцов a%  $Zn(OH)_2/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (где a – массовый процент гидроксида цинка) нанесли один процент платины по массе методом МХВ. Затем ФК были исследованы в процессе получения водорода под действием видимого света (рисунок 6.16). Видно, что зависимость скорости образования водорода от массовой доли гидроксида цинка проходит через максимум; наиболее активный ФК содержит 10% (по массе) гидроксида цинка. Скорость образования водорода в присутствии ФК 1% Pt/10%  $Zn(OH)_2/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  оказалась на 70% выше, чем в случае использования ФК 1% Pt/ $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . Следует отметить, что в составе ФК 1% Pt/10%  $Zn(OH)_2/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  гидроксид цинка присутствует в аморфной форме. Можно сделать вывод о том, что

синтез композитных ФК состава  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  двухстадийным методом согласно уравнениям (2.1)-(2.3) более эффективен, чем нанесение гидроксида цинка на поверхность твердого раствора сульфидов кадмия и цинка.

### **6.2.3. Нанесение сульфида кадмия на диоксид титана с регулярной пористой структурой**

Для исследования композитных ФК на основе сульфида кадмия и диоксида титана были синтезированы композитные образцы  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  с нанесенной платиной (1 масс. %, метод МХВ). В ходе синтеза варьировалась массовая доля сульфида кадмия, в качестве носителя использовали структурированный макропористый диоксид титана, приготовленный с полистирольными сферами (раздел 5.3). Результаты исследования синтезированных ФК в реакции образования водорода из водных растворов этанола представлены на рисунке 6.17.



**Рисунок 6.17 – Скорости образования  $\text{H}_2$  в присутствии ФК 1%  $\text{Pt}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ .**

**Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл;  $C_0$  (этанол) = 1.7М;  $C_{\text{кат}} = 0.75$  г/л, pH = 13.0.**

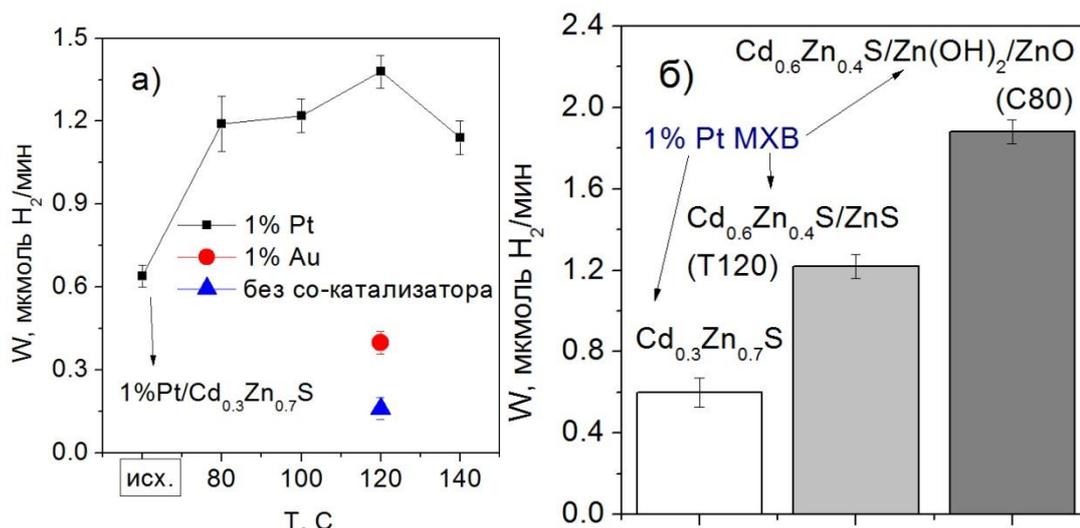
**Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000 (фильтр ЖС-11).**

Видно, что нанесение  $\text{CdS}$  на  $\text{TiO}_2$  с последующим нанесением платины приводит к уменьшению активности в образовании водорода по сравнению с чистым сульфидом кадмия. Это может объясняться тем, что со-катализатор осаждается на поверхность диоксида титана и поглощает свет. Однако, как указывалось ранее,  $\text{TiO}_2$  не является

эффективным ФК образования водорода из-за низкого положения уровня дна зоны проводимости отн. НВЭ (см. рисунок 1.6).

#### 6.2.4. ФК $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$ , синтезированные гидротермальным методом

Наиболее высокую активность в образовании водорода из водных растворов сульфида и сульфита натрия под действием видимого света показали ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$  (свойства подробно описаны в таблице 5.6), синтезированные путем гидротермальной обработки твёрдого раствора  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (раздел 5.5). Активность данных ФК была исследована и в реакции образования водорода из водных растворов этанола. Скорость образования водорода в присутствии ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  Т80-Т140 ниже, чем  $\sim 0.2$  мкмоль  $H_2$ /мин. Для увеличения активности на ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  Т80-Т160 была нанесена платина – 1% по массе методом МХВ (рисунок 6.18а).



**Рисунок 6.18 – Получение  $H_2$  на ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  Т80-Т160 и  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (а); сравнение ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ,  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  Т120 и С80 (б). Для получения  $H_2$  были использованы ФК с 1 масс. % Pt (МХВ). Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0$  (этанола) = 1.7 М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л,  $\text{pH} = 13.0$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

Видно, что платинированные ФК серии  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  Т80-Т160 показывают активность примерно в 2 раза выше, чем ФК 1%Pt/ $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , наибольшее увеличение скорости, как и в случае ФК получения водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$ , достигается при использовании ФК  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnS$ , синтезированного путем гидротермальной обработки твёрдого раствора  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  при температуре 120  $^{\circ}\text{C}$ . На рисунке 6.18б приведено сравнение активности платинированных ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ,  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/ZnS$  (Т120) и  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/Zn(OH)_2/ZnO$  (С80). Видно, что сочетание твердого

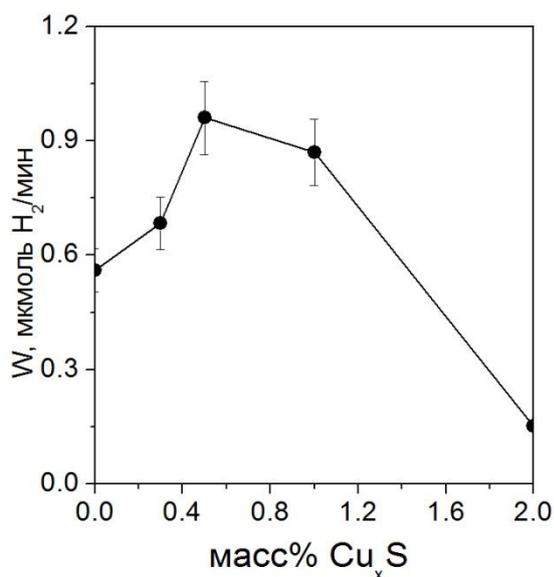
раствора сульфидов кадмия и цинка с гидроксидом и оксидом цинка является более эффективным, чем синтез ФК, состоящих из  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  и  $\text{ZnS}$ .

Во-первых, как показано на рисунке 6.14, в композитном ФК  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$  может происходить гетеропереход электрона из зоны проводимости  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  в зону проводимости оксида и гидроксида цинка. В случае композитного ФК  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{ZnS}$  положение дна зоны проводимости светочувствительной фазы –  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  – выше, чем у сульфида цинка (рис. литобзор), соответственно, возникновение гетеропереходов является маловероятным. Повышение активности ФК  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{ZnS}$  (Т120) при гидротермальной обработке по сравнению с  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  наблюдается лишь за счет перехода кубической фазы твердого раствора сульфидов кадмия и цинка в гексагональную, которая является более эффективной для получения водорода под действием света (раздел 5.5).

Во-вторых, наличие фазы гидроксида цинка способствует лучшей адсорбции органических субстратов на поверхности ФК. Как было указано в разделе 6.1, адсорбция этанола происходит только на гидратированной поверхности твердых растворов сульфидов кадмия и цинка путем замещения гидроксильных групп в  $-\text{Zn}-\text{OH}$  или  $-\text{Cd}-\text{OH}$  на анионы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ . По подобному механизму этилат-анионы могут адсорбироваться на поверхности гидроксида цинка и подвергаться окислительным превращениям.

#### **6.2.5. ФК 1%Pt/Cu<sub>x</sub>S/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S и 1%Pt/NiS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S**

Была изучена активность ФК на основе  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  с со-катализаторами  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $\text{CuO}-x$ , раздел 5.6.2) и  $\text{NiS}$  ( $\text{NiS}-z-s$ , раздел 5.6.3), показавших высокую активность в образовании водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света с длиной волны 450 нм. В реакции образования водорода из водных растворов этанола данные ФК показали активность до  $\sim 0.1$  мкмоль  $\text{H}_2/\text{мин}$ . Для увеличения активности на поверхность ФК  $\text{CuO}-x$  ( $x = 0.3-2\%$ ) и  $\text{NiS}-z-s$  ( $z = 0.3\%$ ) была нанесена платина (1% Pt по массе методом МХВ). Скорость получения водорода в присутствии платинированных ФК  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  не превышала 1 мкмоль  $\text{H}_2/\text{мин}$ , как показано на рисунке 6.19. Скорость образования водорода в присутствии ФК 1%Pt/0.3%NiS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  оказалась равной 0.8 мкмоль  $\text{H}_2/\text{мин}$ .



**Рисунок 6.19 – Скорость образования водорода в присутствии ФК 1%Pt MXB/Cu<sub>x</sub>S/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (этанол) = 1.7 М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л, pH = 13.0. Источник света – 450-нм светодиод.**

В целом можно сделать заключение о том, что нанесение со-катализаторов на основе сульфидов переходных металлов с последующим платинированием не приводит к значительному повышению активности ФК в процессе образования водорода из водных растворов этанола под действием видимого света.

### **6.3. Сравнение активности ФК образования водорода в присутствии различных субстратов**

#### **6.3.1. Сравнение активности ФК образования водорода в водных растворах этанола и Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**

В главе 4 были подробно рассмотрены методы увеличения активности ФК на основе твердых растворов сульфида кадмия и цинка в процессе получения водорода под действием видимого света (Таблица 5.10). Как и в случае ФК образования водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, для ФК образования водорода из водных растворов этанола была составлена сводная таблица 6.7, которая показывает эффективность применения различных синтетических подходов. Следует отметить, что в таблице представлена относительная активность ФК с нанесенной платиной (1 масс. % MXB), поскольку без нанесенной платины активности в образовании водорода чрезвычайно низкие.

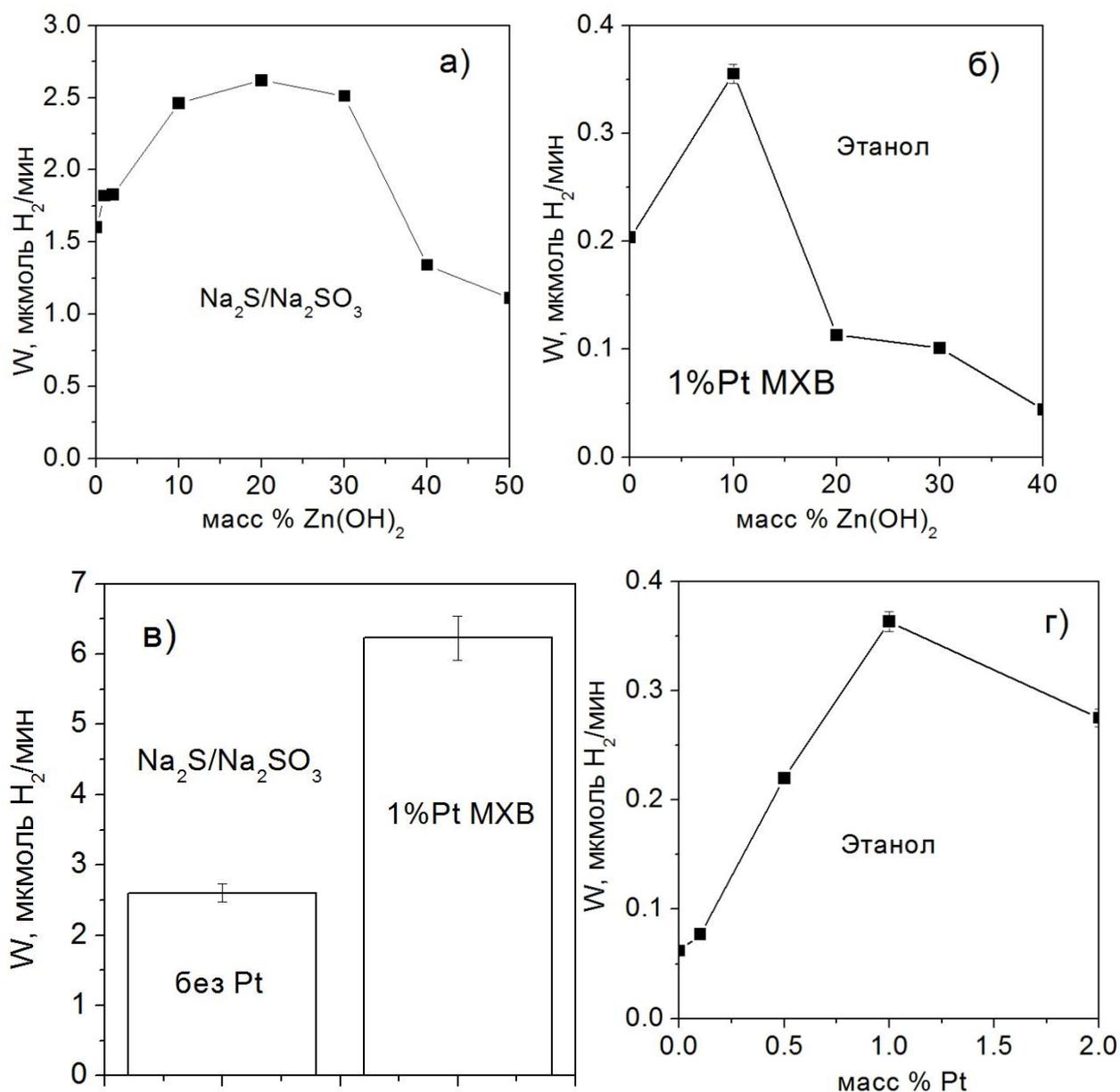
**Таблица 6.7. Сравнение активности сульфидных ФК получения водорода под действием видимого света из водных растворов этанола.**

ФК	Активность, % от $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$
$Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$	100
$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$	125
$Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/\varepsilon-Zn(OH)_2/2D \beta-Zn(OH)_2/ZnO$	313
10% $Zn(OH)_2/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$	176
20% $CdS/TiO_2$ (рег. пористость)	42*
0.5% $Cu_xS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$	169
0.3% $NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$	145
$Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/ZnS$ (гидротермальная обработка $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ при 120 °C)	207

\*сравнение с чистым  $CdS$

Видно, что наиболее эффективным способом повышения активности твердого раствора сульфидов кадмия и цинка в реакции образования водорода из водных растворов этанола является создание многофазных систем  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/\varepsilon-Zn(OH)_2/2D \beta-Zn(OH)_2/ZnO$ ; при переходе от ФК 1%  $Pt/Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  к ФК 1%  $Pt/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S/Zn(OH)_2/ZnO$  (С80, таблица 6.6) путем добавления сульфида натрия в недостатке на стадии (2.3), достигается увеличение активности в 2.5 раза. Следует отметить, что данный метод модификации не приводит к увеличению активности в образовании водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$ .

Нанесение со-катализаторов на основе сульфидов переходных металлов с последующим платинированием не приводит к значительному повышению активности ФК в процессе образования водорода из водных растворов этанола. Гидротермальная обработка твердого раствора  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  при температуре 120 °C приводит к увеличению активности в образовании водорода из водных растворов этанола в 2 раза, тогда как в случае образования водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  достигается увеличение активности более чем в 5 раз. Можно сделать заключение о том, что для получения водорода из водного раствора этанола и из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  необходима различная модификация ФК на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS$ .



**Рисунок 6.20** – Скорость образования  $\text{H}_2$  на ФК  $a\% \text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  (а) и этанола (б); влияние нанесения Pt на ФК  $20\% \text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (в) и  $10\% \text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (г). Условия реакции:  $T = V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л. Источник света – 450-нм светодиод.  $C_0$  (этанола) = 1.7 М (б, г);  $C_0$  ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) = 0.1 М;  $C_0$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) = 0.1 М (а, в).

На рисунке 6.20 представлено сравнение активностей ФК  $a\% \text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , синтезированных путем нанесения на поверхность порошкового суспендированного  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  гидроксида цинка [268], в реакции получения водорода из водных растворов этанола и  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ . В случае использования в качестве субстрата этанола опробованы ФК с нанесенной методом MXB платиной (1% по массе). Скорость образования водорода из водных растворов этанола достигает максимума при массовой

доле гидроксида цинка в композитном ФК 1% Pt/a%  $\text{Zn(OH)}_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , равной 10%, а затем начинает убывать, при этом зависимость скорости образования водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  имеет широкий максимум при массовой доле гидроксида цинка 10-30%. Данные различия в характере зависимостей скорости от массовой доли гидроксида цинка могут объясняться различными механизмами образования водорода из водных растворов этанола и  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ . По данным рисунка 6.20 а, б видно, что скорость образования водорода с использованием сульфид/сульфитной системы почти на порядок превышает скорость в случае использования в качестве субстрата этанола. При этом скорость образования водорода из растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  достаточно высока даже в случае использования ФК, не промотированных благородным металлом. Это можно объяснить тем, что наличие сульфид-анионов в жидкой фазе защищает катализатор от фотокоррозии, увеличивая активность и квантовую эффективность целевого процесса [13]. Кроме того, сульфид-ионы хорошо адсорбируются на поверхности  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , тогда как адсорбция этанола на поверхности сульфидов затруднена и происходит только на гидратированной поверхности твердых растворов сульфидов кадмия и цинка путем замещения гидроксильных групп в  $-\text{Zn-OH}$  или  $-\text{Cd-OH}$  на анионы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  [310].

На рисунке 6.20 в, г показано влияние нанесения платины на поверхность ФК 20%  $\text{Zn(OH)}_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и 10%  $\text{Zn(OH)}_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , показавших самую высокую активность в образовании водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и этанола, соответственно. Нанесение 1 масс. % платины повышает активность композитного ФК  $\text{Zn(OH)}_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  в реакции получения водорода из водных растворов этанола в 2.4 раза, а из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  – в 6 раз. Можно предположить, что нанесенная платина не только способствуют пространственному фоторазделению зарядов за счет создания барьеров Шоттки, но и образует новые центры адсорбции для органических молекул. Как было показано ранее, при нанесении благородных металлов на поверхность полупроводниковых ФК значительно возрастает константа адсорбции органического субстрата [320, 321]. При этом, как показано на рисунке 6.18а, нанесение платины на поверхность сульфидного ФК более эффективно, чем нанесение золота. Таким образом, можно предположить, что константа адсорбции этанола на платинированных ФК выше, чем на ФК с нанесенным золотом.

В таблице 6.8 рассмотрена эффективность различных подходов для повышения эффективности ФК на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS$ .

**Таблица 6.8 – Эффективность различных подходов для повышения эффективности ФК на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS$ .**

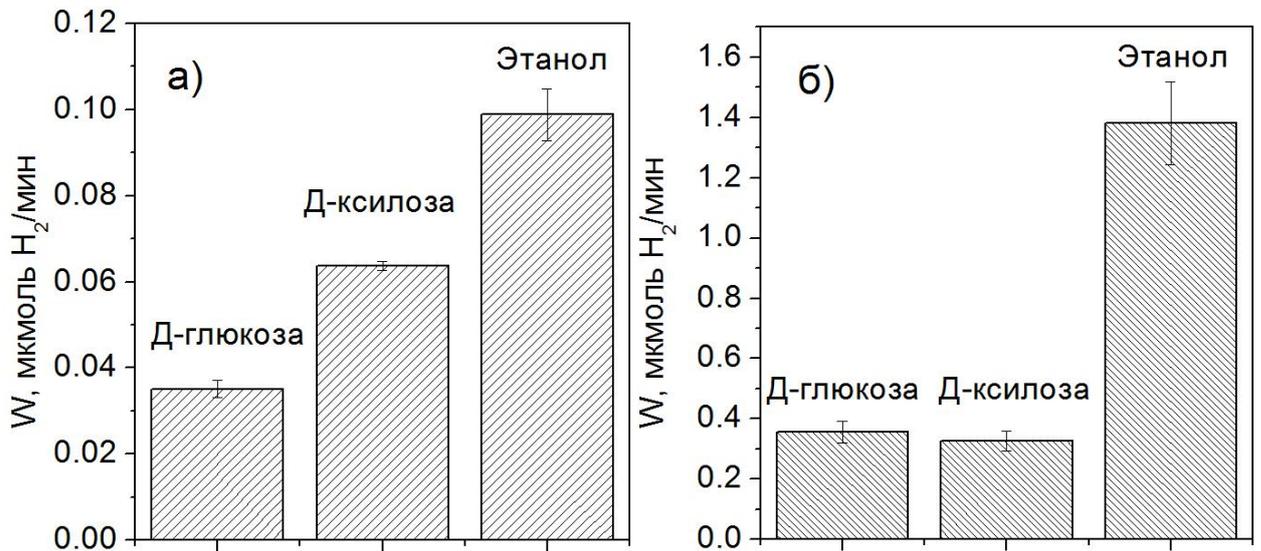
Подход	Влияние на активность в образовании водорода в присутствии различных субстратов	
	Этанол	$Na_2S/Na_2SO_3$
Получение твердых растворов сульфидов кадмия и цинка	+++	+++
Гидротермальная обработка $Cd_{1-x}Zn_xS$ для варьирования пористой структуры и фазового состава	++	+++
Нанесение со-катализаторов на поверхность $Cd_{1-x}Zn_xS$	+	+++
Синтез катализаторов с $Cd_{1-x}Zn_xS$ , нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой	-	+
Создание композитных материалов на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ и более широкозонных проводников	+++	+

Видно, что для ФК получения водорода из водных растворов неорганических доноров электронов  $Na_2S/Na_2SO_3$  эффективными методами повышения активности являются переход от  $CdS$  к твердым растворам  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $x = 0.7$ ) и дальнейшая гидротермальная обработка твердых растворов с образованием композитных ФК  $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$  или нанесение на поверхность твердых растворов со-катализатора – сульфида меди или никеля в массовой доле до 1%. Для эффективного получения водорода из водных растворов органических веществ является эффективным синтез композитных материалов на основе оксида или гидроксидов цинка и твердых растворов  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . При этом нанесение со-катализаторов ( $NiS$ ,  $Cu_xS$ ) или синтез катализаторов с сульфидом

кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой, не приводит к значительному увеличению активности и даже может привести к падению скорости образования водорода. Данные различия объясняются различными механизмами образования водорода из водных растворов этанола и  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  (разделы 1.1.3 и 1.1.4) и различными механизмами адсорбции сульфид-ионов и органических субстратов на поверхности  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ .

### **6.3.2. Сравнение активности в ФК образовании водорода в присутствии различных органических доноров электронов**

В отличие от сопоставления эффективности образования водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов, различные органические доноры сравнивают между собой достаточно часто [245-247].



**Рисунок 6.21 – Скорость образования  $\text{H}_2$  из растворов органических веществ в присутствии ФК 1%Pt/10%Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (а) и 1%Pt/Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S/ZnS (Т120) (б). Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л, раствор 10 об. % этанола или 1 масс. % глюкозы или ксилозы. Источник света – 450-нм светодиод.**

На рисунке 6.21 представлены скорости образования водорода из водных растворов различных органических веществ – двух сахаров, глюкозы и ксилозы, и этанола в присутствии двух платинированных ФК 1% Pt МХВ/10% Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (а) и 1%Pt МХВ/Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S/ZnS (Т120). Видно, что скорость образования водорода в присутствии сахаров ниже, чем в случае использования этанола в качестве донора электронов. Однако процесс получения водорода из водных растворов сахаров –

элементов биомассы – выглядит особенно перспективным, поскольку в этом случае водород может быть получен с использованием трех возобновляемых или неисчерпаемых источников сырья: биомассы, солнечного света и воды. Скорость образования водорода из водных растворов ксилозы и глюкозы достигала 0.33 мкмоль/мин или  $\sim 400$  мкмоль  $\text{H}_2$   $\text{г}^{-1}$   $\text{час}^{-1}$ , что соответствует значениям, описанным на данный момент в литературе [322].

#### 6.4. Заключение

В ходе проведенной работы было показано, что перспективными ФК получения водорода из водных растворов этанола под действием видимого света являются твердые растворы сульфида кадмия и цинка с отношением  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0.6-0.8$ ) с нанесенной платиной. В присутствии ФК 1%Pt/CdS не зафиксировано образование водорода под действием видимого света; водород начинает образовываться при параметре  $x$  в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S} > 0.5$ . При переходе от ФК 1%Pt/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  к 1%Pt/ $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  достигается увеличение скорости получения водорода в 10 раз.

Самым эффективным методом повышения активности ФК Pt/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  в образовании водорода из водных растворов глицерина и этанола оказалось создание композитных ФК Pt/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$  и Pt/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ . При этом было доказано, что скорость образования водорода растет с массовой долей гидроксида цинка эпсилон-модификации в составе композитного ФК. Квантово-химические расчеты показали, что гетеропереходы полупроводник/полупроводник возникают и между  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ , и между  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и ZnO, причем для образования водорода положение зоны проводимости гидроксида цинка подходит более, чем положение зоны проводимости оксида цинка; соответственно,  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  как элемент композитного ФК более эффективен, чем ZnO. Переход к композитным ФК от однофазных твердых растворов позволяет достичь 2-2.5-кратного увеличения активности в образовании водорода под действием видимого света. Активность платинированного ФК 1%Pt/37% $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/44\%$   $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2/15\%$  2D  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2/3\%$ ZnO под действием излучения светодиодного источника составила 2260 мкмоль водорода в час на грамм ФК, а кажущаяся квантовая эффективность – 5.2% в расчете на один перенесенный электрон. Полученные параметры каталитической активности превышают значения, описанные в литературе и наблюдаемые при использовании видимого освещения.

Было проведено сравнение эффективности ФК образования этанола из водных растворов этанола и неорганического донора электронов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ . В то время, как для ФК получения водорода из водных растворов неорганических доноров электронов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  эффективными методами повышения активности являются гидротермальная обработка твердых растворов с образованием композитных ФК  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$  или нанесение на поверхность твердых растворов со-катализатора – сульфида меди или никеля в массовой доле до 1%, для получения водорода из водных растворов органических веществ является эффективным синтез композитных материалов на основе гидроксидов цинка и твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . При этом нанесение со-катализаторов ( $\text{NiS}$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}$ ) или синтез катализаторов с сульфидом кадмия, нанесенным на пористый носитель с 3D-структурой, не приводит к значительному увеличению активности и даже может привести к падению скорости образования водорода. Данные особенности объясняются различными механизмами образования водорода из водных растворов этанола и  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и различными механизмами адсорбции сульфид-ионов и органических субстратов на поверхности  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ .

Следует отметить особое влияние нанесения платины на поверхность сульфидных ФК образования водорода из растворов этанола. Нанесенная платина не только способствуют пространственному фоторазделению зарядов за счет создания барьеров Шоттки, но и образует новые центры адсорбции для органических молекул.

## **ГЛАВА 7. Исследование процессов активации/деактивации в ФК получении водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов**

Для эффективного проведения процесса получения водорода необходимо синтезировать ФК, сочетающие как высокую активность, так и стабильность в процессах под действием света. Для этого необходимо понимать механизм протекающих в ходе получения водорода процессов, в том числе причины, влияющие на изменение активности катализатора под воздействием реакционной среды. Ранее было показано, скорость ФК образования водорода из водных растворов органических веществ в большинстве случаев имеет период индукции, в течение которого активность первоначально растет, а затем остается постоянной или даже уменьшается [215, 217-219], что может говорить об объемной или поверхностной трансформации ФК. В большинстве исследований данному факту не придают значения, хотя получение детальных знаний о состоянии активного компонента функционирующих ФК необходимо как для глубокого понимания механизма процесса, так и для создания новых ФК. В данной главе диссертационной работы описано исследование трансформации сульфидных ФК образования водорода под действием видимого света и ФК на основе диоксида титана в образовании водорода под действием УФ-излучения.

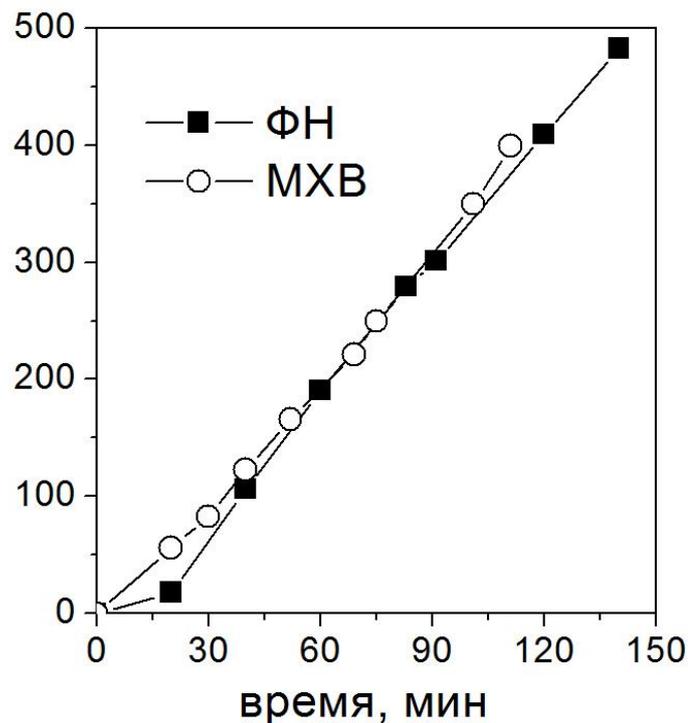
Для исследования этого вопроса впервые была предложена методика изучения стабильности ФК, состоящая из двух основных этапов: проведения реакции образования водорода в циклическом режиме, когда после каждого цикла проводят продувку реакционной суспензии аргоном и характеристика ФК до и после каждого цикла различными физико-химическими методами, включая РФА, РФЭС и ПЭМ.

### **7.1. Изучение трансформации ФК 2%Pt/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 в реакции образования водорода из водных растворов этанола под действием УФ-излучения**

Еще при исследовании ФК образования водорода из водных растворов ДММФ и этанола (Глава 3) было замечено, что кривые образования водорода имеют период индукции. Как было показано для фотокаталитического окисления ДММФ, исследование образцов методом РФЭС до и после проведения ФК процесса позволяет объяснить трансформацию полупроводниковых ФК [323]. Предложенная в работе

[323] была использована для ФК получения водорода на основе платинированного диоксида титана.

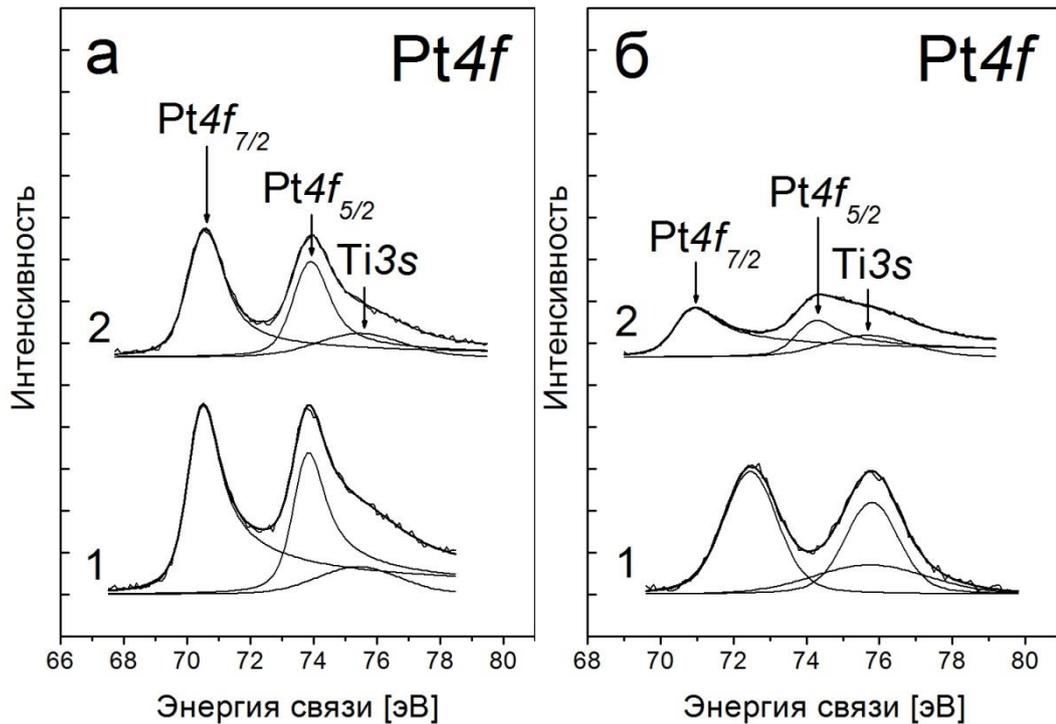
Для детального исследования кинетических зависимостей в качестве ФК использовали образцы 2% Pt/Degussa P25 МХВ и 2% Pt/Degussa P25 ФН. Данный состав с большим содержанием платины был выбран для дальнейшей характеристики состояния платины методом РФЭС, так как при меньшем содержании платины пики титана перекрывают пики платины [323]. Кинетические зависимости ФК образования водорода из водных растворов этанола под УФ-светом в присутствии синтезированных ФК выглядят следующим образом (Рисунок 7.1).



**Рисунок 7.1 – Получение  $H_2$  на ФК Pt/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 МХВ и ФН. Условия реакции:  $V_{\text{сusp}} = 65$  мл;  $C_0$  (этанола) = 0.17 М;  $C_{\text{кат}} = 0.77$  г/л. Источник света – ртутная лампа ДРШ-1000.**

Видно, что в присутствии ФК 2% Pt/Degussa P25 ФН наблюдается период индукции около 20 минут, после чего скорость образования водорода остается постоянной, тогда как что в присутствии ФК 2% Pt/Degussa P25 МХВ скорость практически постоянна с момента включения ртутной лампы ДРШ-1000. ФК с платиной, нанесенной методами МХВ и ФН, были исследованы методом РФЭС до и после реакции фотообразования водорода.

На рисунке 6.2 представлены спектры  $Pt4f$  исследованных ФК; энергии связи  $Pt4f_{7/2}$  в спектрах ФК представлены в таблице 7.1. Анализ спектров, представленных на рисунке 7.2, затруднен вследствие частичного перекрывания спектра  $Pt4f$  с пиком плазмонных потерь спектра  $Ti3s$  в районе 75.6 эВ. Соответственно, для детального анализа спектров использовали процедуру разложения на индивидуальные составляющие.



**Рисунок 7.2 – Спектры  $Pt4f$  исследованных ФК: 2% Pt MXB / $TiO_2$  Degussa P25 (а) и 2% Pt ФН / $TiO_2$  Degussa P25 (б); 1 – до реакции, 2 – после реакции. Спектры нормированы на интенсивность соответствующих спектров  $Ti2p$**

При этом контур спектра  $Pt4f$  описывался в виде дублета  $Pt4f_{7/2}$  -  $Pt4f_{5/2}$ , интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 4:3. Величина спин-орбитального расщепления (разница энергий связи уровней  $Pt4f_{7/2}$  и  $Pt4f_{5/2}$ ) фиксировалась на уровне 3.33 эВ. Как можно заметить, спектры ФК 2% Pt MXB/ $TiO_2$  Degussa P25 и 2% Pt ФН/ $TiO_2$  Degussa P25 до испытаний значительно отличаются. Для ФК 2% Pt MXB/ $TiO_2$  Degussa P25 положение линии  $Pt4f_{7/2}$  составляет 70.4 эВ, что характерно для платины в металлическом состоянии. Действительно, компоненты спектра  $Pt4f$  данного образца хорошо описываются функцией Дониака-Санджика с параметром асимметрии  $\alpha = 0.3$ . Для массивной платины параметр

асимметричности компоненты спектра  $Pt4f$  соответствует  $\alpha = 0.3$ . Близкие значения энергии связи  $Pt4f_{7/2}$  (70.4-70.7 эВ) наблюдались для восстановленных ФК Pt/TiO<sub>2</sub>. Для массивной платины в литературе приводятся несколько большие значения энергии связи  $Pt4f_{7/2}$  в районе 70.9-71.3 эВ. Наблюдаемый сдвиг в сторону меньших значений энергии связи в данном случае определяется переносом заряда с носителя на частицы платины с образованием электрон-обогащенного состояния  $Pt^{\delta-}$ . Ширина линий в данном дублете составляет 1.5 эВ, что свидетельствует об узком распределении частиц по размерам. Как известно, с ростом дисперсности частиц Pt наблюдается существенный сдвиг линии  $Pt4f_{7/2}$  в сторону больших значений энергии связи [323].

**Таблица 7.1 – Относительная атомная концентрация Pt в приповерхностном слое катализаторов 2%Pt/TiO<sub>2</sub> и значения энергий связи,  $Pt4f_{7/2}$ , в спектрах исследованных ФК, определенные на основании данных РФЭС**

№	ФК	[Pt]/[Ti]	$Pt4f_{7/2}$ , эВ	$\alpha^{***}$
1	2% Pt МХВ/TiO <sub>2</sub> Degussa P25	0.014	70.38 (1.5)**	0.28
2	2% Pt ФН/TiO <sub>2</sub> Degussa P25	0.012	72.42 (1.7)	0
3	2% Pt МХВ/TiO <sub>2</sub> Degussa P25*	0.010	70.50 (1.5)	0.17
4	2% Pt ФН/TiO <sub>2</sub> Degussa P25*	0.004	70.68 (2.4)	0.40

\* - после испытаний

\*\* - в скобках указана ширина соответствующих пиков (FWHM)

\*\*\* - параметр асимметричности

Спектр  $Pt4f$  ФК 2% Pt ФН/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 до испытаний хорошо описывается дублетом с симметричными компонентами ( $\alpha = 0$ ), что характерно для окисленных состояний металлов. Положение линии  $Pt4f_{7/2}$  составляет 72.4 эВ, что соответствует платине в окисленном состоянии –  $Pt^{2+}$ . В соответствии с литературными данными, для массивных PtO, PtO<sub>2</sub> и Pt(OH)<sub>4</sub> значения энергии связи  $Pt4f_{7/2}$  лежат в диапазоне 72.25-72.4 эВ, 74.0-74.1 эВ и 74.2-74.4 эВ, соответственно [323].

Для ФК после испытаний положение линии  $Pt4f_{7/2}$  составляет 70.5 и 70.7 эВ соответственно, то есть платина находится в металлическом состоянии –  $Pt^0$ . Параметр асимметричности  $\alpha$  составляет 0.17 и 0.40, соответственно. Следовательно, в ходе реакции платина в ФК 2% Pt ФН/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 восстанавливается. Следует отметить, что ширина линий  $Pt4f$  для образца 2% Pt ФН/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 после

испытаний увеличивается до 2.4 эВ, в то время как для образца 2% Pt МХВ/ $\text{TiO}_2$  Degussa P25 она после испытаний не изменяется. Этот факт говорит о более широком распределении частиц металла по размерам в образце 2% Pt ФН/ $\text{TiO}_2$  Degussa P25 после испытаний.

Важным моментом является то, что для образца 2% Pt ФН/ $\text{TiO}_2$  Degussa P25 после испытаний наблюдается существенное (в 2.4 раза) снижение атомного соотношения  $[\text{Pt}]/[\text{Ti}]$  (Таблица 7.1). При одинаковой загрузке платины столь существенное снижение атомного соотношения  $[\text{Pt}]/[\text{Ti}]$  свидетельствует об уменьшении дисперсности платиновых частиц. Следовательно, можно полагать, что процедура нанесения платины может оказывать существенное влияние на дисперсность получаемых частиц платины и тем самым влиять на активность ФК. В данном случае полное восстановление платины в образце 2% Pt ФН/ $\text{TiO}_2$  Degussa P25 происходит непосредственно в ходе реакции, вследствие чего формируются более крупные частицы активного компонента. Видно, что в случае использования образца 2% Pt ФН/ $\text{TiO}_2$  Degussa P25 наблюдается период индукции, таким образом, можно заключить, что эффективное получение водорода возможно только при наличии платины  $\text{Pt}^0$ . Однако, скорость образования  $\text{H}_2$  в присутствии диоксида титана с фотонанесенной платиной выше, чем в присутствии диоксида титана с платиной, нанесенной методом МХВ. Объяснение данному факту дано в главе 3: при ФН платина наносится именно в тех местах поверхности диоксида титана, где выходит наибольшее количество электронов, а для ФК образования молекулы водорода нужны электроны, находящиеся на частицах металла.

Следует отметить, что энергии связи  $\text{Ti}2p_{3/2}$ ,  $\text{Ti}2p_{1/2}$ , и  $\text{O}1s$  приблизительно равны для ФК 2% Pt ФН/ $\text{TiO}_2$  Degussa P25 и 2% Pt МХВ/ $\text{TiO}_2$  Degussa P25 и не изменяются после испытаний в процессе получения  $\text{H}_2$ . Таким образом, можно сделать вывод, что активация ФК 2% Pt ФН/ $\text{TiO}_2$  Degussa P25 достигается только за счет трансформации нанесенного металлического со-катализатора – платины.

## **7.2. Изучение трансформации ФК на основе $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в получении водорода из водных растворов этанола**

### **7.2.1. ФК $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$**

В разделе 7.1 была описана трансформация ФК – платинированного диоксида титана в фотообразовании водорода из водных растворов этанола под действием УФ-

света. Как было показано ранее в диссертационной работе, наиболее полно исследованными ФК образования водорода под действием видимого света являются материалы на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Однако системы на основе водонерастворимых сульфидов не стабильны в условиях образования водорода, особенно при использовании в качестве доноров электронов органических субстратов, так как в данном случае оптимальные скорости образования водорода достигаются в щелочных средах при  $pH \sim 12-13$  [310]. Соответственно, в отличие от ФК на основе диоксида титана, может проходить не только поверхностная, но и объемная (сопровождающаяся изменением фазового состава) трансформация ФК на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка.

В разделе 6.2.1 было показано, что активность ФК  $Pt/Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2$  возрастает с увеличением массовой доли гидроксида цинка эпсилон модификации и уменьшается с увеличением массовой доли слоистого 2D  $\beta$ -гидроксида цинка. При выбранной температуре сушки – 70-90 °С – невозможно исключить образование фазы 2D  $\beta$ -гидроксида цинка, тогда как при увеличении температуры сушки падает удельная поверхность ФК и, соответственно, их активность. Для исследования стабильности ФК в процессе получения водорода из водных растворов этанола состава  $Pt/Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2$  были выбраны четыре композитных платинированных образца:  $Cd_{0.65}Zn_{0.35}S/\epsilon-Zn(OH)_2/2D \beta-Zn(OH)_2$  (A),  $Cd_{0.65}Zn_{0.35}S/2D \beta-Zn(OH)_2$  (B),  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/ZnO/2D \beta-Zn(OH)_2$  (C), and  $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S/ZnO/2D \beta-Zn(OH)_2$  (D). Синтез ФК проходил по двухстадийному методу, описанному в главе «Материалы и методы». Свойства данных ФК и особенности синтеза представлены в таблице 7.2 [303].

Также двухстадийным методом с добавлением 2.5-кратного избытка  $Na_2S$  на стадии (2.3) был синтезирован ФК  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ , на поверхность которого методом МХВ была нанесена платина (1 масс. %). Активность ФК исследовалась в циклических экспериментах по получению водорода. Для многофазных ФК каждый цикл длился 1.5 часа, для  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  и 1%Pt/ $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  – 2 часа. Для ФК A-D циклические эксперименты продолжались до достижения постоянной скорости (в пределах ошибки эксперимента – 10%). На рисунке 7.3 показаны графики ФК образования водорода в циклических экспериментах для ФК, описанных в таблице 7.2.

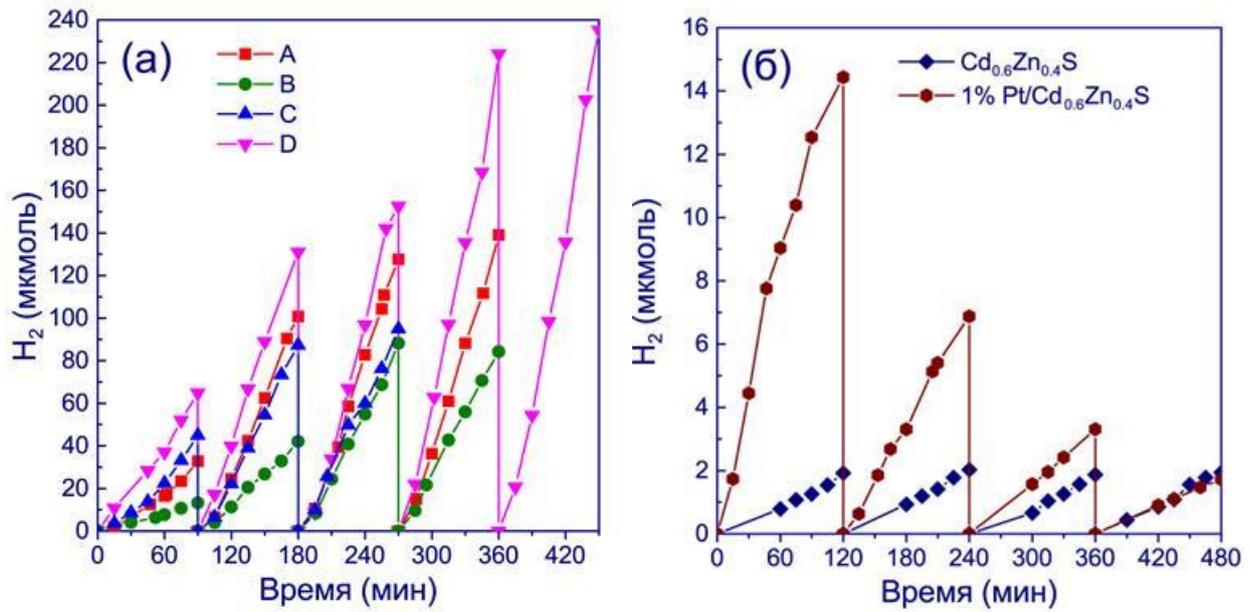
**Таблица 7.2. Свойства ФК А-Д. Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0$  (этанола) = 1.7 М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л; рН = 13.0. Источник света – 450-нм светодиод.**

№	ФК	$n_{\text{Na}_2\text{S}}^1$	$T^2, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	мол%	ОКР, нм	$\lambda$ , нм	$S_{\text{BET}}, \text{м}^2/\text{г}$	Pt, масс%	$\Phi^3, \%$
1	А	0.50	80	$\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}$	37	3.5	468	120	0.44	3.6
				ZnO	3	40				
				$\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$	45	> 100				
				2D $\beta\text{-Zn(OH)}_2$	15	17				
2	В	0.50	70	$\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}$	37	3.5	470	125	0.75	2.3
				2D $\beta\text{-Zn(OH)}_2$	19	19				
3	С	0.70	90	$\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$	60	3	435	135	1.1	2.4
				ZnO	11	50				
				2D $\beta\text{-Zn(OH)}_2$	6	10				
4	D	0.30	90	$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$	24	3.5	476	105	1.1	6.2
				ZnO	62	70				
				2D $\beta\text{-Zn(OH)}_2$	10	17				
5	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$	2.5	70	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$	100	< 2	527	147	0	0.1
6	1%Pt $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$	2.5	70	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$	100	< 2	528	147	1.0	0.9

<sup>1</sup> на стадии (2.3), доля от эквимольного количества.

<sup>2</sup> температура сушки.

<sup>3</sup> рассчитанная при максимальной скорости образования водорода на один перенесенный электрон



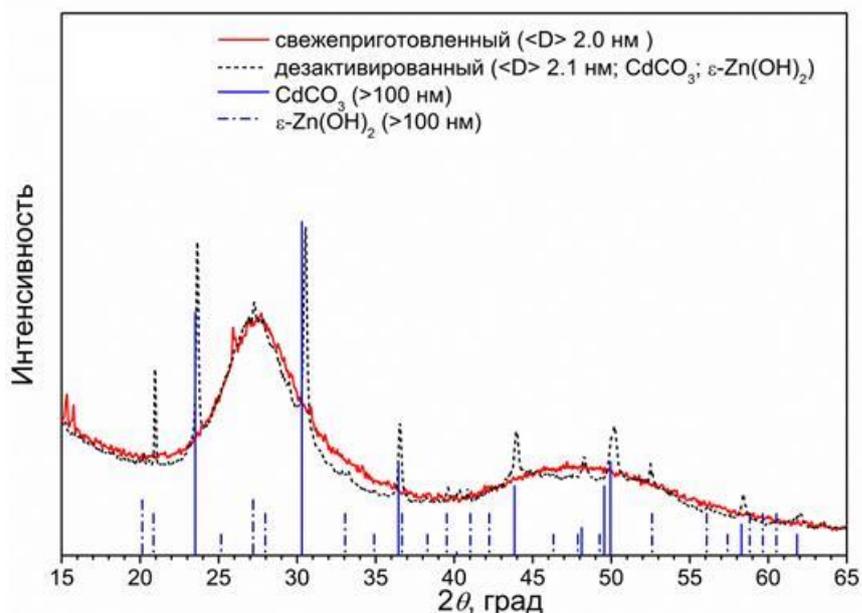
**Рисунок 7.3 – Графики накопления H<sub>2</sub> в циклических экспериментах на ФК А-D (а); Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S и 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S (б). Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (этанола) = 1.7 М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л, рН = 13.0. Источник света – 450-нм светодиод.**

В случае использования однофазного ФК Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S скорость образования водорода низкая и не меняется в течение четырех двухчасовых циклов. При этом ФК 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S сильно дезактивируется: скорость образования водорода падает в 10 раз за 8 часов (4 цикла). В таблице 7.3 представлены данные по поверхностному составу, а на рисунке 7.4 приведены порошковые рентгенограммы ФК 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S до и после испытаний.

**Таблица 7.3. Относительные концентрации элементов в поверхностном слое по данным РФЭС для ФК 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S до и после циклических экспериментов по получению водорода.**

ФК	[Zn]/ [Cd]	[Pt]/ [Cd]	[S]/ [Cd]	[Cd]/ [Cd+Zn]	[Zn]/ [Cd+Zn]	[S]/ [Cd+Zn]	[Pt]/ [Zn+Cd]
1%Pt/Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S	0.68	0.045	0.68	0.60	0.40	0.41	0.027
1%Pt/Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S*	0.25	0.034	0.68	0.80	0.20	0.54	0.027

\*после 4 циклов получения водорода (8 часов)



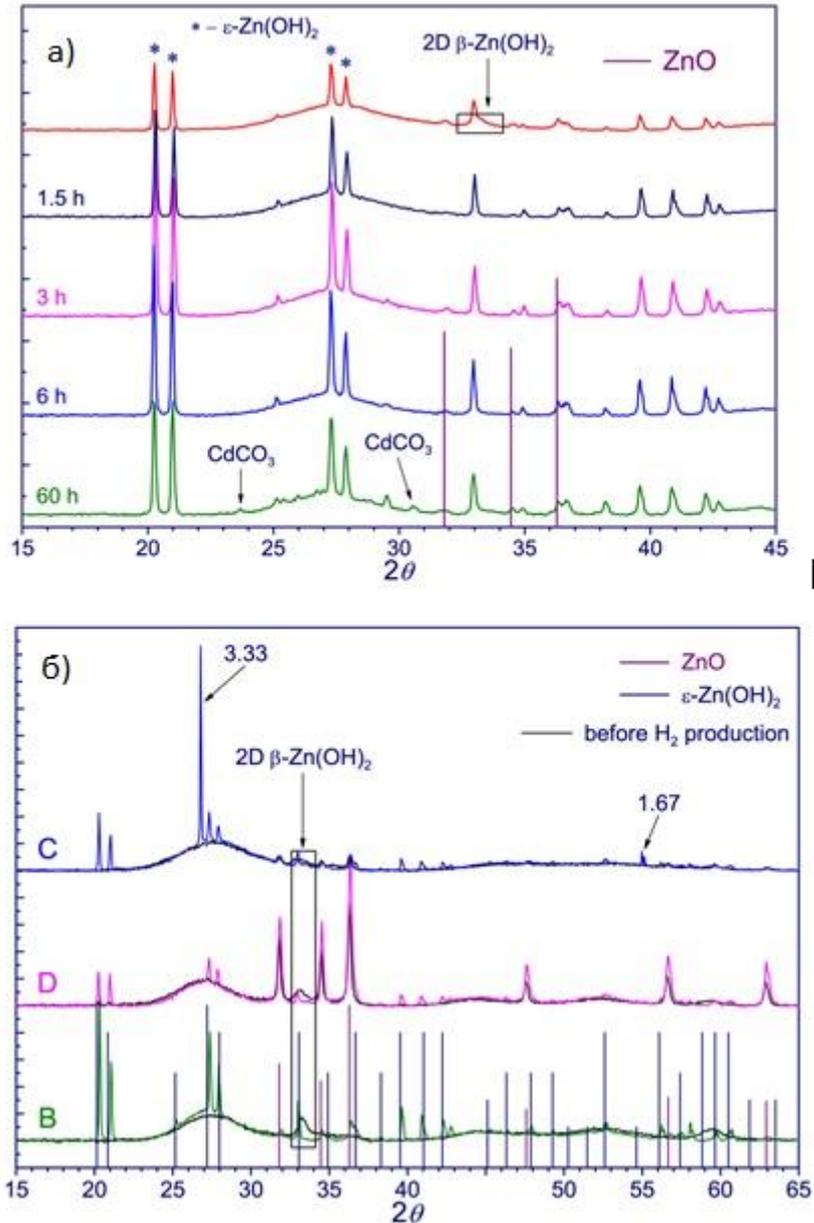
**Рисунок 7.4 – Данные РФА ФК 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S до и после четырех циклических 1.5-часовых экспериментов по получению водорода.**

Анализ ФК 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S до и после испытаний методом РФЭС показывает вымывание цинка с его поверхности; по данным РФА происходит смещение пиков твердого раствора сульфидов кадмия и цинка в сторону меньших углов, что подтверждает уменьшение параметра  $a$  в объемной структуре Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S. Кроме того, РФА ФК после испытаний в реакции образования водорода показывает образование новой фазы – Cd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>CO<sub>3</sub> с ОКР более 100 нм. Образование смешанного карбоната кадмия и цинка может приводить к быстрой дезактивации ФК в процессе получения водорода под действием видимого света [303].

**Таблица 7.4. Скорости ФК образования водорода для композитных ФК А-Д и ФК Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S и 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S в циклических экспериментах.**

ФК	W, мкмоль H <sub>2</sub> /мин				
	1	2	3	4	5
А	0.54	1.27	1.61	1.66	
В	0.18	0.51	1.04	0.98	
С	0.75	1.09	1.07		
Д	0.83	1.52	2.19	2.70	2.86
Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S	0.04	0.04	0.04	0.04	
1%Pt/Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S	0.38	0.12	0.06	0.03	
<b>Номер цикла</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>

По данным рисунка 7.3а, все композитные ФК А-D активируются в ходе образования водорода; время активации составляло от 3 до 6 часов. (Таблица 7.4).



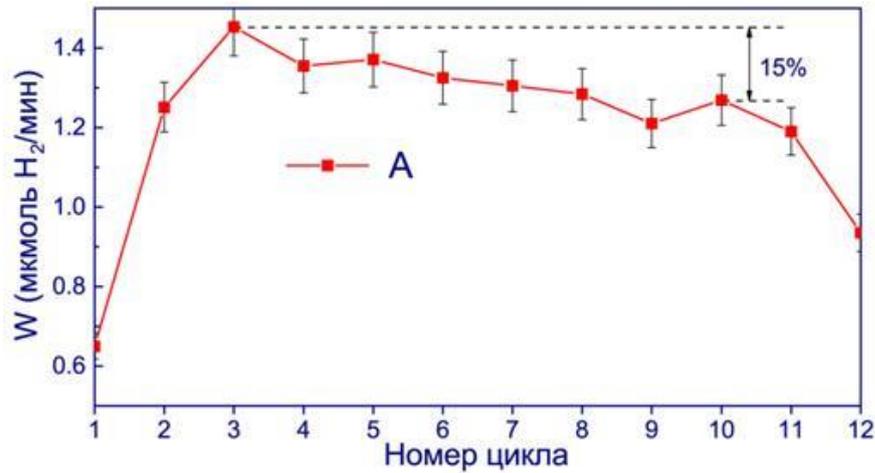
**Рисунок 7.5 – Трансформация порошковых рентгенограмм ФК А (а, красная линия – ФК до испытаний), В-D (б, черные линии - ФК до испытаний) во время ФК образования водорода.**

Для того чтобы объяснить столь сильное изменение скорости образования водорода, были получены порошковые рентгенограммы ФК В-D до и после циклических испытаний в реакции получения водорода (рисунок 7.5а). Для ФК А рентгенограммы были получены после первого, второго, четвертого и шестого ФК цикла (рисунок 7.5б). Согласно предыдущим данным [312], широкие пики,

расположенные в области  $25-30^\circ$ , принадлежат  $Cd_{1-x}Zn_xS$  с разупорядоченной структурой и размером кристаллитов до 5 нм; широкий пик с  $2\theta = 33^\circ$  ранее был идентифицирован как слоистый 2D  $\beta$ - $Zn(OH)_2$ ; также были идентифицированы пики  $ZnO$  с ОКР 40-70 нм и гидроксида цинка  $\epsilon$ -модификации. По данным, представленным на рисунке 6.5, можно сделать однозначный вывод о том, что в процессе получения водорода под действием видимого света из водных растворов этанола растет массовая доля  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$  и уменьшается массовая доля слоистого 2D  $\beta$ - $Zn(OH)_2$ , что, вероятнее всего, и приводит к активации композитных полупроводниковых ФК. Также было показано, что в образцах В и D падает массовая доля оксида цинка. Положение пиков  $Cd_{1-x}Zn_xS$  в рентгенограммах ФК А-D не изменяется, следовательно, можно сделать вывод о том, что состав твердого раствора сульфидов кадмия и цинка не меняется [303].

Максимальное – пятикратное – увеличение активности достигается в присутствии ФК В, который переходит из состояния  $Pt/Cd_{0.65}Zn_{0.35}S/2D \beta$ - $Zn(OH)_2/ZnO$  в  $Pt/Cd_{0.65}Zn_{0.35}S/\epsilon$ - $Zn(OH)_2/ZnO$ . Для ФК А и D активность в реакции образования водорода увеличивается примерно в 3 раза, а для ФК С – всего на 40%. При использовании ФК С увеличение активности невелико из-за низкого содержания фазы 2D  $\beta$ - $Zn(OH)_2$ , которая, вероятно, переходит в процессе образования водорода в  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$ . Максимальная скорость образования водорода, 2.9 ммоль/мин или 3.4 ммоль  $H_2$  на грамм ФК в час, достигается в присутствии ФК D, который состоит из  $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$  (~ 20 мол. %),  $ZnO$  (~ 60 мол. %), и  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$  (~ 20 мол. %) в пятом ФКом цикле. Тройные гетеропереходы, возникающие в данном композитном ФК [303], могут приводить к увеличению квантовой эффективности ФК получения водорода. Следует отметить, что значения активности ФК С, 3400 ммоль  $H_2$  на грамм ФК в час, и кажущейся квантовой эффективности, 6.2 % на длине волны 450 нм в расчете на один перенесенный электрон, превышают значения для подобных систем, описанные в литературе (Таблица 1.2).

Проведено детальное изучение трансформации ФК А, до испытаний состоящего из  $Cd_{0.65}Zn_{0.35}S$  (37 мол. %),  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$  (45 мол. %), 2D  $\beta$ - $Zn(OH)_2$  (15 мол. %) и  $ZnO$  (3 мол. %). Активность ФК была изучена в долговременном эксперименте: скорость реакции образования водорода измеряли в течение двенадцати пятичасовых циклов (рисунок 7.7).



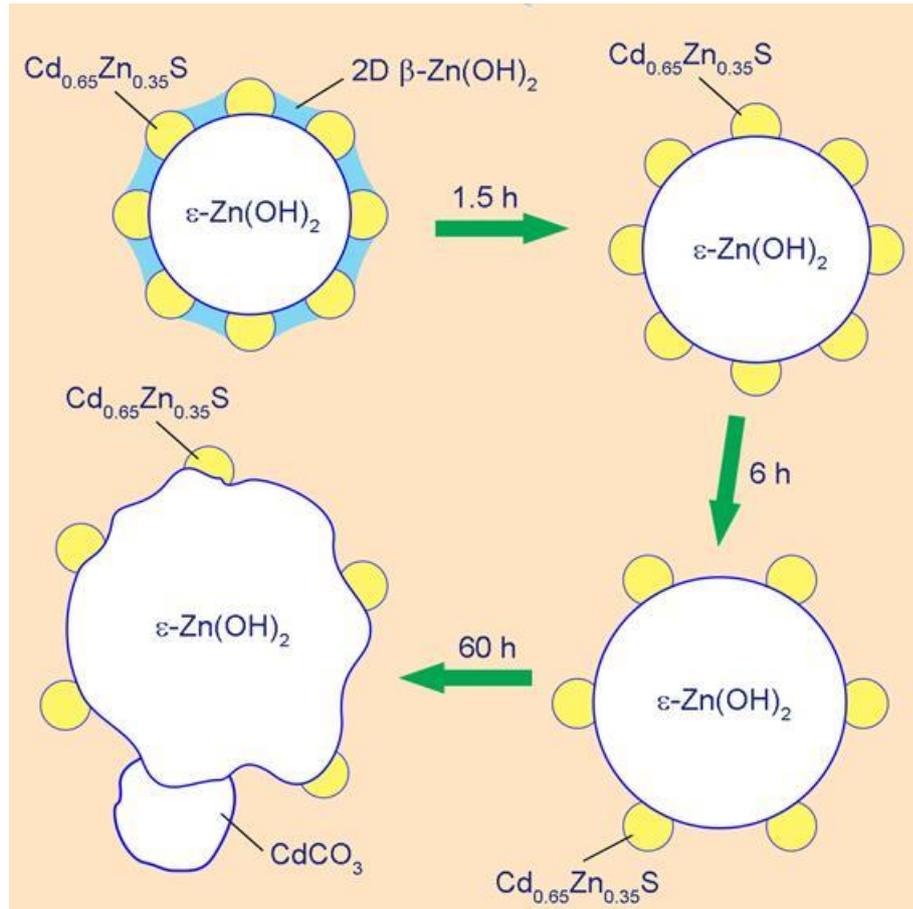
**Рисунок 7.7 – Изучение стабильности ФК 1%Pt/Cd<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>S/ε-Zn(OH)<sub>2</sub>/2D β-Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO в реакции выделения H<sub>2</sub>. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (этанол) = 1.7 М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л, рН = 13.0. Источник света – 450-нм светодиод.**

Из представленных данных видно, что скорость реакции в течение первых трех циклов освещения резко увеличивается, следующие 8 циклов скорость процесса не изменяется, лишь после 60 ч освещения активность ФК начинает падать. Для дальнейшего исследования причин активации и дезактивации ФК образцы, взятые спустя 1.5, 3, 6 и 60 ч освещения, были проанализированы методами РФА и РФЭС (Таблица 7.5). Изменение мольных долей компонентов ФК А, полученное из данных РФА, показано в таблице 7.5. Во время первых полутора часов освещения каталитически неактивная фаза 2D β-Zn(OH)<sub>2</sub> переходит в ε-модификацию гидроксида цинка, добавление которого к твердому раствору сульфидов кадмия и цинка существенно увеличивает ФК активность благодаря реализации гетеропереходов между двумя этими фазами. За последующие 4 ч освещения мольные доли компонентов катализатора перестают изменяться, что свидетельствует об окончании фазового перехода 2D β-Zn(OH)<sub>2</sub> → ε-Zn(OH)<sub>2</sub>. Следует отметить, что именно в первые шесть часов проведения ФК реакции происходит линейное увеличение скорости выделения водорода, одновременно с этим линейно возрастает массовая доля ε-Zn(OH)<sub>2</sub>. Затем фазовый состав и скорость процесса практически не изменяются, лишь после 50 ч освещения (10 циклов) ФК активность снижается. При этом, после 60 часов получения водорода в составе ФК появляется карбонат кадмия [303, 324].

**Таблица 7.5. Изменение фазового состава и состояния поверхности ФК А во время циклических экспериментов по получению водорода по данным РФА и РФЭС.**

Время, ч	Фазовый состав (РФА)						Поверхностный состав (РФЭС)		
	$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , мол. %	x	ZnO,	$\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ , мол. %	$\beta\text{-Zn(OH)}_2$ , мол. %	$\text{CdCO}_3$ , мол. %	$[\text{Cd}]/[\text{Cd}+\text{Zn}]$ , мол. %	$[\text{S}]/[\text{Cd}+\text{Zn}]$ , мол. %	$[\text{Pt}]/[\text{Cd}+\text{Zn}]$ , мол. %
0	37	0.35	3	45	15	-	18	21	0.71
1.5	34	0.35	3	63	0	-	47	46	0.74
3	29	0.35	3	68	0	-	37	34	0.88
6	28	0.35	3	69	0	-	25	28	0.61
60	28	0.35	3	66	0	3	21	23	0.58

Методом РФЭС были исследованы изменения, происходящие на поверхности ФК в процессе получения водорода (таблица 7.5). В первые полтора часа образования водорода растет содержание твердого раствора сульфида кадмия и цинка на поверхности ФК; далее содержание  $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}$  на поверхности ФК начинает падать, однако остается выше исходного значения в течение всего времени проведения реакции. Это можно объяснить тем, двумерная фаза  $\beta\text{-Zn(OH)}_2$  переходит в трехмерную  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ , освобождая поверхность ФК.



**Рисунок 7.8 – Схема предполагаемой трансформации полупроводникового ФК  $\text{Pt/Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}/2\text{D } \beta\text{-Zn(OH)}_2/\epsilon\text{-Zn(OH)}_2/\text{ZnO}$  в ходе образования  $\text{H}_2$  под действием видимого света.**

Таким образом, можно сделать вывод, что основными стадиями трансформации ФК в течение 60 часов (или 12 циклов) образования водорода являются три стадии, отображенные на рисунке 7.8:

(1) поверхностная 2D  $\beta$ -форма гидроксида  $\text{Zn(OH)}_2$  переходит в  $\epsilon$ -форму этого же гидроксида, освобождая поверхность ФК активного сульфида (0-15 ч) и тем самым

активируя ФК; при этом начальная скорость образования водорода в 3-х циклах возрастает более чем в 2 раза.

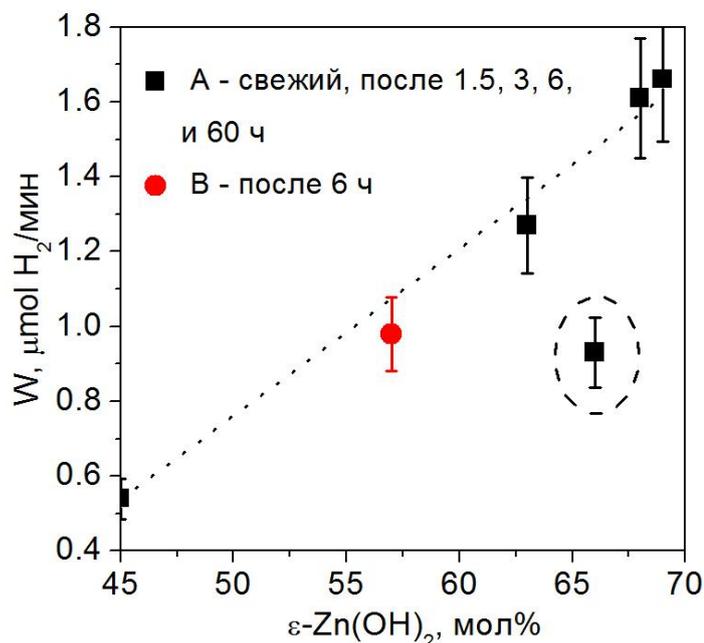
(2) В период 15-50 ч облучения происходит частичное растворение фазы  $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}$ , что ведет к понижению активности ФК.

(3) После 50 ч облучения происходит формирование фазы карбоната кадмия  $\text{CdCO}_3$ , что приводит к дезактивации ФК; однако и после 60 часов облучения скорость образования водорода оказывается в 1.5 раза выше, чем в первом цикле.

Вероятный механизм образования карбоната кадмия следующий. Окисление сульфида кадмия фотогенерированными дырками приводит к выходу в водный в раствор ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Согласно уравнению:



в процессе ФК получения водорода из водных растворов этанола выделяется углекислый газ, который в щелочной среде переходит в карбонат-ионы ( $\text{pH} = 13$ ). При взаимодействии карбонат-ионов и катионов кадмия образуется нерастворимая соль карбонат кадмия ( $\text{IP} = 5.2 \times 10^{-12} \text{M}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) [83].

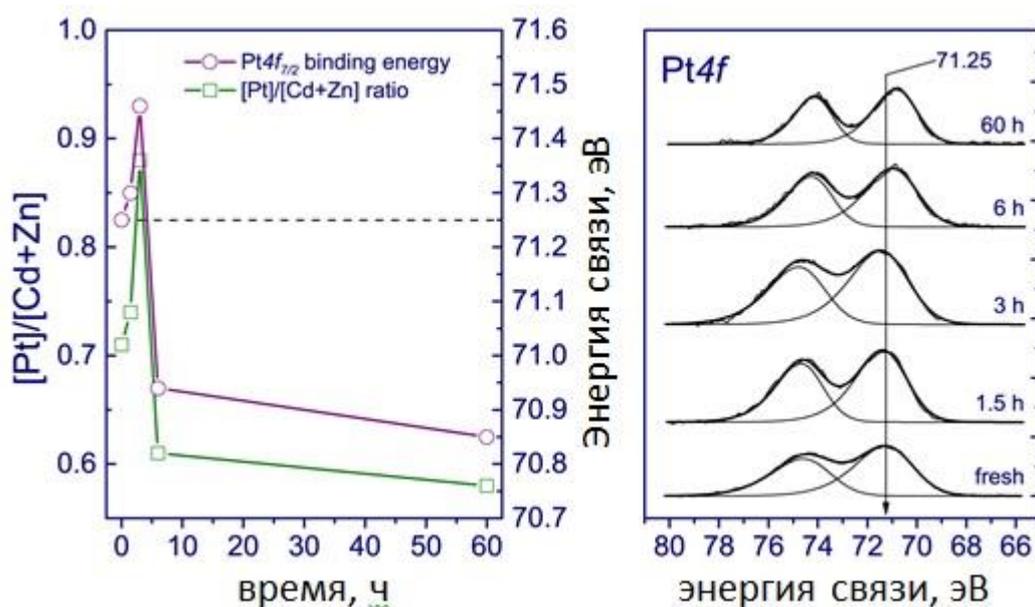


**Рисунок 7.9 – Зависимость скорости образования водорода в присутствии ФК  $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}/2\text{D } \beta\text{-Zn}(\text{OH})_2/\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ . Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0$  (этанола) = 1.7 М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л,  $\text{pH} = 13.0$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

На рисунке 7.9 представлена зависимость скорости ФК образования водорода из водных растворов этанола от мольной доли гидроксида цинка эpsilon-модификации в

присутствии свежего ФК А и того же ФК после испытаний в реакции ФК образования водорода, а также образца В после четырех полуторачасовых циклов.

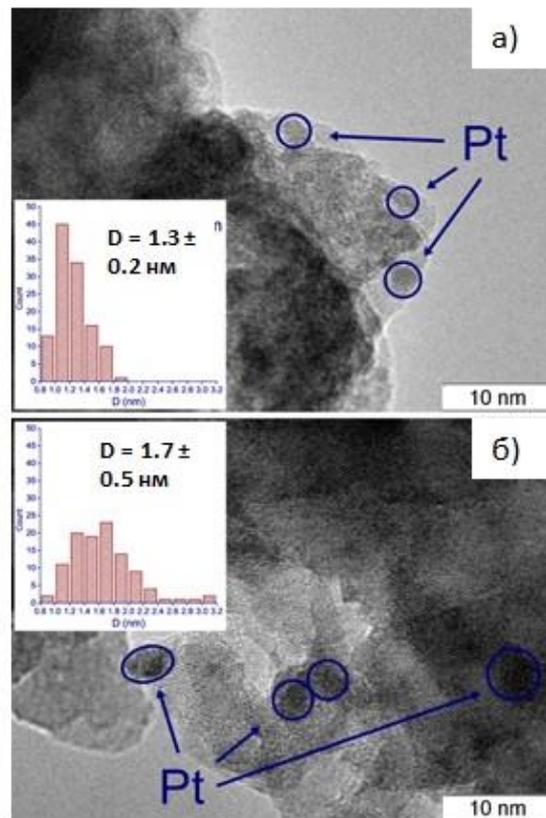
Образцы А и В были выбраны в связи с одинаковой мольной долей светопоглощающего компонента –  $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}$ . Видно, что скорость получения водорода линейно растет с массовой долей гидроксида цинка. Более низкая скорость образования водорода наблюдается лишь в случае ФК А после 60 часов испытаний, что может объясняться наличием в данном образце карбоната кадмия. Следует отметить, что полученная зависимость скорости образования водорода от массовой доли  $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$  в составе композитного ФК 0.44% Pt/ $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}/2\text{D } \beta\text{-Zn(OH)}_2/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2/\text{ZnO}$  схожа с зависимостью, представленной на рисунке 6.13. Таким образом, не имеет значения, формируется ли активная фаза  $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$  при синтезе или непосредственно в процессе ФК образования  $\text{H}_2$  под действием видимого света.



**Рисунок 7.10 – Зависимость поверхностного содержания Pt и значения энергии связи Pt4f<sub>7/2</sub> (а); изменения спектров Pt4f<sub>7/2</sub> (б) от времени получения H<sub>2</sub> в присутствии ФК 0.44% Pt/ $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}/2\text{D } \beta\text{-Zn(OH)}_2/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2/\text{ZnO}$  по данным РФЭС.**

Было исследовано состояние платины, нанесенной на поверхность ФК  $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}/2\text{D } \beta\text{-Zn(OH)}_2/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2/\text{ZnO}$  в ходе образования водорода под действием видимого света. Рисунок 7.10а показывает поверхностное отношение [Pt]/[Cd+Zn] и энергию связи Pt4f<sub>7/2</sub> от времени реакции получения водорода в присутствии ФК 0.44% Pt/ $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}/2\text{D } \beta\text{-Zn(OH)}_2/\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2/\text{ZnO}$ , рассчитанные на основе данных метода

РФЭС. Видно, что существует корреляция между поверхностным содержанием платины и энергией связи  $Pt4f_{7/2}$ , которая изначально составляет 71.2 эВ, достигает 71.5 эВ после 4.5 часов образования водорода и опускается до 70.1 эВ после 60 часов испытаний ФК. Полученные значения энергии связи  $Pt4f_{7/2}$  соответствуют платине в металлическом состоянии, а характер зависимостей, представленных на рисунке, предполагает быстрое диспергирование и последующую агрегацию наночастиц платины [312].

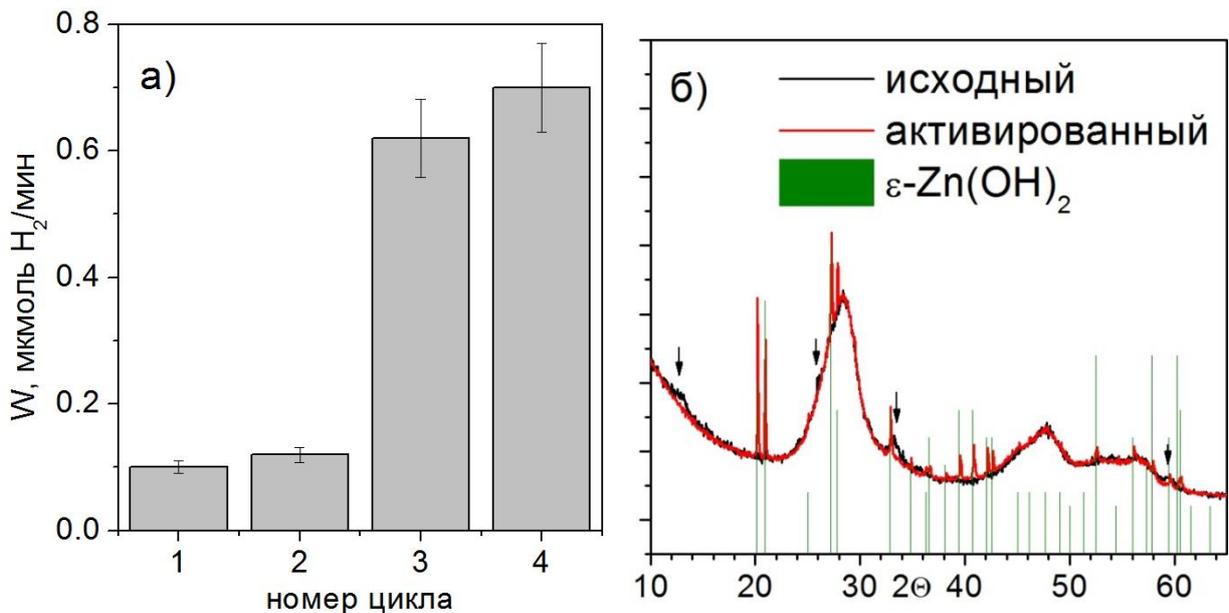


**Рисунок 7.11 – Микрофотографии ПЭМ ФК 0.44% Pt/Cd<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>S/2D β-Zn(OH)<sub>2</sub>/ε-Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO с распределением частиц Pt по размерам до испытаний (а) и после 60 ч получения водорода под действием видимого света (б).**

По данным ПЭМ (Рисунок 7.11) за 60 часов получения водорода средний размер частиц металла возрастает от  $1.3 \pm 0.2$  до  $1.7 \pm 0.5$  нм. Согласно механизму, предложенному de Oliveira Melo с соавт. [215] для ФК образования водорода на ФК Pt/CdS и Pt/CdS/TiO<sub>2</sub> из водных растворов глицерина, на первой стадии реакции из глицерина образуется СО, который дезактивирует ФК за счет необратимой адсорбции на металлической платине. В дальнейшем при взаимодействии воды с фотогенерированными дырками образуются активные окисляющие частицы, которые окисляют СО в СО<sub>2</sub>. Удаление СО с поверхности ФК через образование СО<sub>2</sub> приводит к

увеличению скорости, объясняющему возникновение периода индукции при ФК образовании водорода. Более того, образование и дальнейшее окисление прочно адсорбирующегося СО на поверхности ФК может существенно влиять на процессы диспергирования/агрегации наночастиц платины. Таким образом, можно сделать вывод о том, что состояние нанесенных на поверхность сульфидных ФК частиц платины также может влиять на процессы активации/деактивации ФК [303].

После детального изучения трансформации ФК на основе Pt/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Zn(OH)<sub>2</sub>, синтезированных двухстадийным методом через стадию образования гидроксидов кадмия и цинка, было решено исследовать ФК Pt/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/Zn(OH)<sub>2</sub>, синтезированные путем осаждения гидроксида цинка на поверхность предварительно приготовленного Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S (раздел 5.2). На рисунке 7.12 представлены скорости ФК образования водорода из водных растворов этанола в циклических экспериментах (рисунок 7.12а) и рентгенограммы ФК 1% Pt/30% Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S до и после 4 последовательных циклов получения водорода.



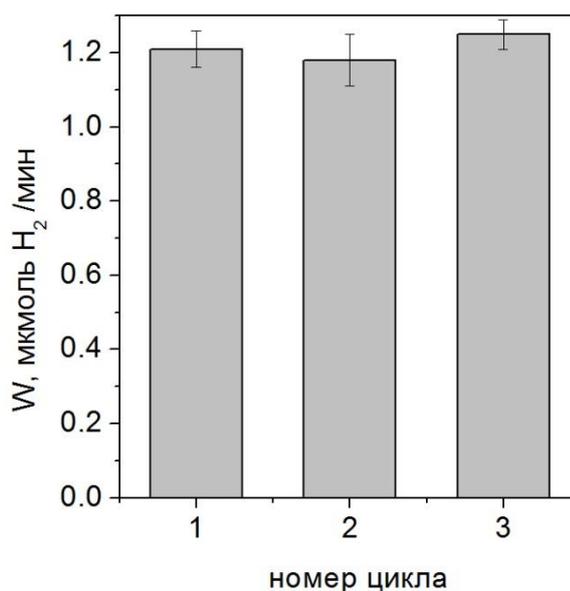
**Рисунок 7.12 – Активация ФК 1% Pt/30% Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S: (а) скорость образования H<sub>2</sub> в последовательных 1.5-часовых циклах; (б) трансформация рентгенограмм в процессе образования водорода. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (этанола) = 1.7 М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л, рН = 13.0. Источник света – 450-нм светодиод. Стрелками показана фаза 2D β-Zn(OH)<sub>2</sub>.**

Скорость получения водорода возрастает в 7 раз за 3 часа, при этом на рентгенограмме появляется фаза гидроксида цинка эpsilon-модификации с массовой

долей ~30%, тогда как исходный ФК состоит из  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , 2D  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$  и аморфного гидроксида цинка; причем, судя по отношениям площадей пиков, аморфный  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  также переходит в  $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  [268]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при разных методах синтеза и отличающихся исходных составах ФК при активации *in situ* в процессе получения водорода из водных растворов этанола образуется один и тот же активный компонент – гидроксид цинка эпсилон-модификации. Данное наблюдение согласуется с правилом Г.К. Борескова, сформулированным для гетерогенных катализаторов в 50-е года XX века [325].

### 7.2.2. Изучение трансформации ФК 1% Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/ZnS (T120)

Как было показано в предыдущем разделе, ФК  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  активируются в процессе получения водорода под действием видимого света *in situ*, что приводит к значительному, 3-х – 5-и кратному повышению этой реакции. Кроме ФК состава  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ , высокую активность в образовании водорода из водных растворов этанола показал ФК 1%Pt MXB/Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S/ZnS (T120) (рисунок 6.18). Поэтому было бы интересно сравнить скорость образования водорода в присутствии ФК  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  и 1%Pt/Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S/ZnS после процесса активации. На рисунке 7.13 представлена скорость образования водорода в 3-х пятичасовых циклах эксперимента в присутствии ФК 1% Pt/Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S/ZnS.



**Рисунок 7.13 – Исследование активности ФК 1%Pt/Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S/ZnS (T120) в реакции получения H<sub>2</sub> в циклическом режиме. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (этанола) = 1.7М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л, рН = 13.0. Источник света – 450-нм светодиод.**

Скорость образования водорода в течение трех циклов остается неизменной, как и порошковая рентгенограмма ФК 1% Pt/Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S/ZnS до и после 15 часов образования водорода. При этом, по данным РФЭС, как и в случае ФК 0.44% Pt/Cd<sub>0,65</sub>Zn<sub>0,35</sub>S/2D β-Zn(OH)<sub>2</sub>/ε-Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO наблюдается падение энергии связи Pt4f<sub>7/2</sub> в РФЭС спектре, сопровождающееся падением поверхностного отношения [Pt]/[Cd+Zn], что говорит об агрегации наночастиц платины.

По результатам исследований можно сделать вывод, что с учетом активации ФК на основе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Zn(OH)<sub>2</sub> намного более эффективны в образовании водорода из водных растворов этанола, чем ФК на основе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/ZnS, активность различается в 2.5 раза. Кроме того, можно предположить, что изменение скорости образования водорода из водных растворов этанола в основном связано с фазовым составом ФК, а не с состоянием нанесенной платины.

### **7.3. Изучение трансформации ФК на основе Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S в получении водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**

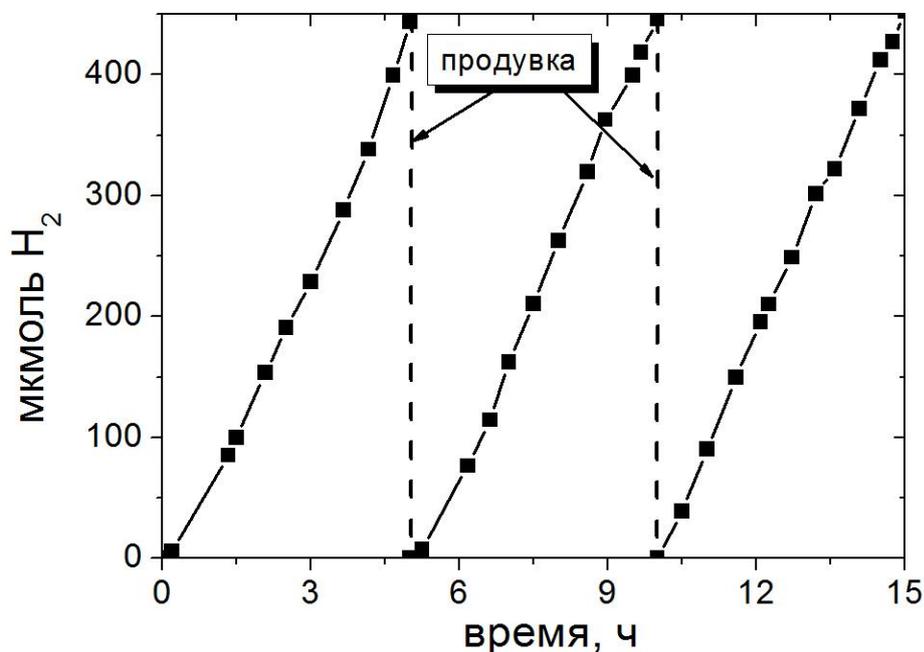
#### **7.3.1. Изучение трансформации ФК Cu/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S и Cu<sub>x</sub>S/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S**

Как было показано в разделах 5.6.1 и 5.6.2, высокую активность в образовании водорода из водных растворов неорганического донора электронов – системы сульфид/сульфид натрия – показывают ФК Cu<sub>x</sub>S/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S. ФК, приготовленные введением ионов меди на первой стадии синтеза твердого раствора сульфидов (раздел 5.6.1), обозначены как yCuS-Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S, самая высокая активность в образовании водорода достигается в присутствии ФК 1 мол. % CuS/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S.

ФК, синтезированные путем нанесения медного со-катализатора на поверхность, обозначены как CuO-x, где x – массовая доля сульфида меди, нанесенного на поверхность Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S. Данное обозначение было введено, поскольку планировалось наносить медный со-катализатор в форме гидроксида, однако было показано, что со-катализатор находится в форме частиц сульфида меди размером около 200 нм. В серии CuO-x наиболее высокую активность показал ФК с массовой долей сульфида меди 0.1 масс. % (Раздел 5.6.2).

Было исследовано образование водорода в циклических экспериментах в присутствии ФК 1 мол. % CuS/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S (рисунок 7.14). Видно, что скорость образования водорода остается неизменной в трех пятичасовых циклах, таким образом,

данный ФК показывает высокую стабильность. Характеризация ФК 1 мол. %CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S до и после испытаний методами РФА и РФЭС показала, что его состав и поверхностные свойства остаются практически неизменными, наблюдается лишь небольшое поверхностное вымывание цинка (см. таблицу 7.6).



**Рисунок 7.14 – Исследование образования H<sub>2</sub> на ФК 1 мол. %CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S в циклических экспериментах. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.1 М; C<sub>кат</sub> = 0.38 г/л; pH = 7.5. Источник света – 450-нм светодиод.**

Интересно было проследить за поверхностным состоянием серы в процессе образования водорода под действием видимого света.

**Таблица 7.6. Относительные концентрации элементов в поверхностном слое для ФК 1 мол. %CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S и энергия связи S2p<sub>3/2</sub> до и после экспериментов по получению водорода по данным РФЭС.**

ФК	[Cd]/[Zn]	[S]/[Cd+Zn]	Энергия связи S2p <sub>3/2</sub> , эВ
1% CuS/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S	0.51	0.49	161.67
1% CuS/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 3 часов при pH = 12.7)	0.51	0.75	161.83
1% CuS/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S** (после 3 часов при pH = 8.2)	0.59	0.82	161.75 (98%) 168.24 (2%)
1% CuS/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S*** (после 15 часов при pH = 7.5)	0.58	0.83	161.85

Так, для процесса окисления спиртов под действием видимого света с длиной волны более 420 нм было показано, что поверхностные сульфидные группы ФК CdS и CdS/TiO<sub>2</sub> переходят в сульфатные и сульфитные группы, что сопровождается падением активности в целевом процессе [188, 262]. Однако стабильность систем CdS/TiO<sub>2</sub> оказалась выше, чем у чистого CdS [188, 326, 327]. В таблице 7.6 приведены свойства ФК 1 мол. %CuS/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S до испытаний и после получения водорода при различных рН. Видно, что легкое (2%) окисление сульфид-ионов в сульфит- и сульфат-ионы наблюдается лишь при рН = 8.2. При этом поверхностная концентрация сульфид-ионов растет за счет адсорбции сульфид-ионов из субстрата – сульфида натрия.

На следующем этапе была исследована стабильность ФК CuO-0.1 (0.1%Cu<sub>x</sub>S/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S) и для сравнения ФК Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S и Cu-0.3 (0.3%Cu<sup>0</sup>/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S). Данные ФК подробно описаны в разделе 5.6.2. Скорость образования водорода измеряли в циклических экспериментах, продолжительность одного цикла составляла полтора часа; полученные данные представлены в таблице 7.7.

**Таблица 7.7. Исследование образования водорода в присутствии ФК Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S, CuO-0.1 и Cu-0.3 в циклических 1.5-часовых экспериментах. Условия реакции: V<sub>супп</sub> = 100 мл; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.1 М; C<sub>кат</sub> = 0.5 г/л; рН = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод.**

ФК	W, мкмоль H <sub>2</sub> /мин, в соответствующем цикле							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S	2.5	3.6	2.8	2.4	1.5	Не изучали		
CuO-0.1	3.3	4.2	5.3	4.9	4.9	3.2	3.1	2.4
Cu-0.3	1.6	2.5	2.9	3.3	2.9	3.0	2.7	2.8

Как показано в таблице 7.7, ФК Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S активируется в первом цикле, а затем быстро дезактивируется; ФК CuO-0.1 активируется в течение 2-х циклов, затем скорость образования водорода остается постоянной в течение 3-х циклов, а после 4.5 часов (5 циклов) получения водорода ФК дезактивируется; ФК Cu-0.3 активируется в течение 2-х циклов, затем скорость образования водорода начинает незначительно падать. Начиная с третьего цикла оба ФК с медным со-катализатором, Cu-0.3 и CuO-0.1, показывают

более высокую активность, чем недопированный  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Более того, медьсодержащие ФК более стабильны по сравнению с  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ .

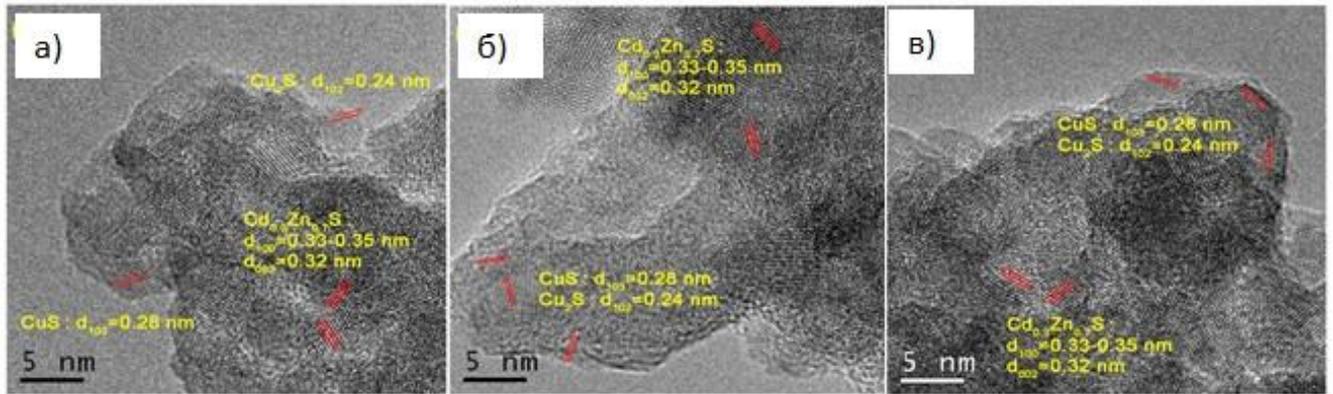
Для того чтобы понять, какие изменения происходят с ФК в процессе получения водорода, образцы до/после испытаний на разных стадиях были охарактеризованы методами РФА, РФЭС (Таблица 7.8) и ПЭМ (рисунок 7.15). Видно, что для всех ФК растёт ОКР наночастиц твердого раствора  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и происходит поверхностное вымывание цинка. Оба процесса – укрупнение частиц ФК и вымывание цинка – происходят быстрее в случае использования недопированного ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и, скорее всего, являются причиной его дезактивации.

**Таблица 7.8 – Поверхностные концентрации элементов в ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ,  $\text{CuO-0.1}$  и  $\text{Cu-0.3}$  в циклических 1.5-часовых экспериментах по получению  $\text{H}_2$  по данным РФЭС и РФА. Условия реакции:  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1\text{ M}$ ;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1\text{ M}$ ;  $C_{\text{кат}} = 0.5\text{ г/л}$ ;  $\text{pH} = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

ФК	$[\text{Zn}]/[\text{Zn}+\text{Cd}]$	$[\text{Cu}]/[\text{Cd}+\text{Zn}]$	ОКР $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , нм
$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$	0.69	-	2.7
$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ (после 5 циклов)	0.62	-	2.9
$\text{CuO-0.1}$	0.68	0.002	2.7
$\text{CuO-0.1}$ (после 2 циклов)	0.65	0.005	2.7
$\text{CuO-0.1}$ (после 3 циклов)	0.60	0.008	2.8
$\text{CuO-0.1}$ (после 4 циклов)	0.65	0.007	-
$\text{CuO-0.1}$ (после 5 циклов)	0.67	0.009	-
$\text{CuO-0.1}$ (после 6 циклов)	0.66	0.007	-
$\text{CuO-0.1}$ (после 8 циклов)	0.65	0.008	3.0
$\text{Cu-0.3}$	0.67	0.070	2.7
$\text{Cu-0.3}$ (после 8 циклов)	0.62	0.036	3.0

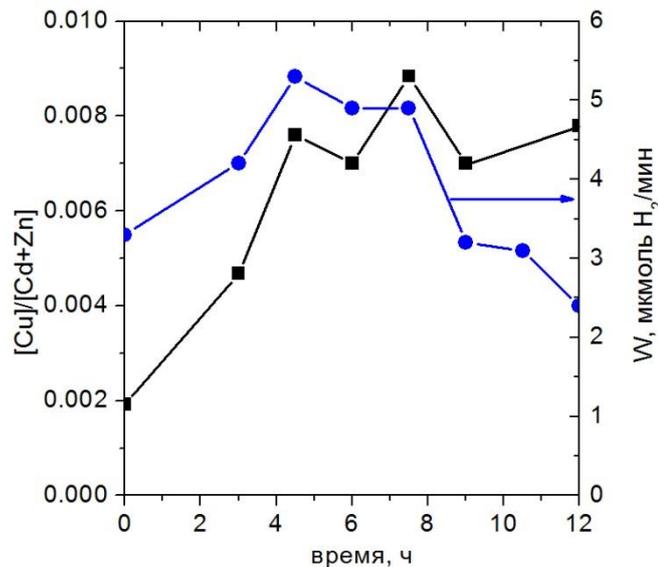
Рассмотрим, как меняется поверхностная доля меди  $[\text{Cu}]/[\text{Cd}+\text{Zn}]$  для ФК  $\text{CuO-0.1}$ . По данным таблицы 7.8 отношение  $[\text{Cu}]/[\text{Cd}+\text{Zn}]$  растёт в первые три цикла, а затем остается на постоянном уровне. Можно предположить, что увеличение пика энергии связи  $\text{Cu}2p_{3/2}$  в РФЭС спектрах связано с увеличением дисперсности частиц  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

Данное предположение подтверждает анализ ФК CuO-0.1 после 8 циклов получения водорода методом ПЭМ (Рисунок 7.15 а-в) [293].



**Рисунок 7.15 – Снимки ПЭМ ФК Cu-0.3 (а) и CuO-0.1 (б, в) после 8 циклов получения водорода**

По данным ПЭМ были рассчитаны типичные межплоскостные расстояния, которые соответствуют  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  и  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , размер кристаллитов  $\text{Cu}_x\text{S}$  составляет ~5 нм.



**Рисунок 7.16 – Зависимость скорости образования водорода и отношения [Cu]/[Cd+Zn] на поверхности ФК CuO-0.1 в зависимости от времени реакции.**

**Условия реакции:**  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л;  $\text{pH} = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.

Таким образом, получение водорода в присутствии ФК  $0.1\% \text{Cu}_x\text{S}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  сопровождается сильным уменьшением размера частиц  $\text{Cu}_x\text{S}$ , что, вероятнее всего, приводит к увеличению скорости образования водорода. На рисунке 7.16 показана

зависимость скорости ФК образования водорода и отношения  $[Cu]/[Cd+Zn]$  на поверхности ФК CuO-0.1 в зависимости от времени. Так, в первые 3 цикла (4.5 часа) скорость образования водорода растет с увеличением поверхностной доли  $[Cu]/[Cd+Zn]$ , затем она остается неизменной, а после 5 цикла падает. Изначально скорость растет с уменьшением размера наночастиц  $Cu_xS$ , которые служат переносчиками электронов согласно уравнениям (4.4)-(4.5), падение скорости образования водорода при неизменном размере частиц сульфида меди может объясняться описанными выше процессами увеличения размера частиц  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  и поверхностным вымыванием цинка [293].

Исследована трансформация ФК Cu-0.3 ( $0.3\%Cu^0/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ) в процессе образования водорода под действием видимого света с длиной волны 450 нм. Согласно данным таблицы 7.6, ФК Cu-0.3 активируется в течение 2-х циклов, затем скорость образования водорода начинает незначительно снижаться. При этом методом РФЭС показано, что Оже-параметр (раздел 5.6.1) для ФК Cu-0.3 после испытаний меняется с 1850.7 эВ до 1848.4 эВ, что может говорить о переходе металлической меди в сульфид меди. На рисунке 7.15b показан ПЭМ снимок ФК Cu-0.3 после 8 циклов получения водорода. Видно, что на поверхности ФК после испытаний находятся наночастицы CuS и  $Cu_2S$  размером около 5 нм, частицы металлической меди не были идентифицированы. Таким образом, можно сделать вывод, что причиной увеличения скорости образования водорода является переход медного со-катализатора из металлической формы в форму сульфида [293].

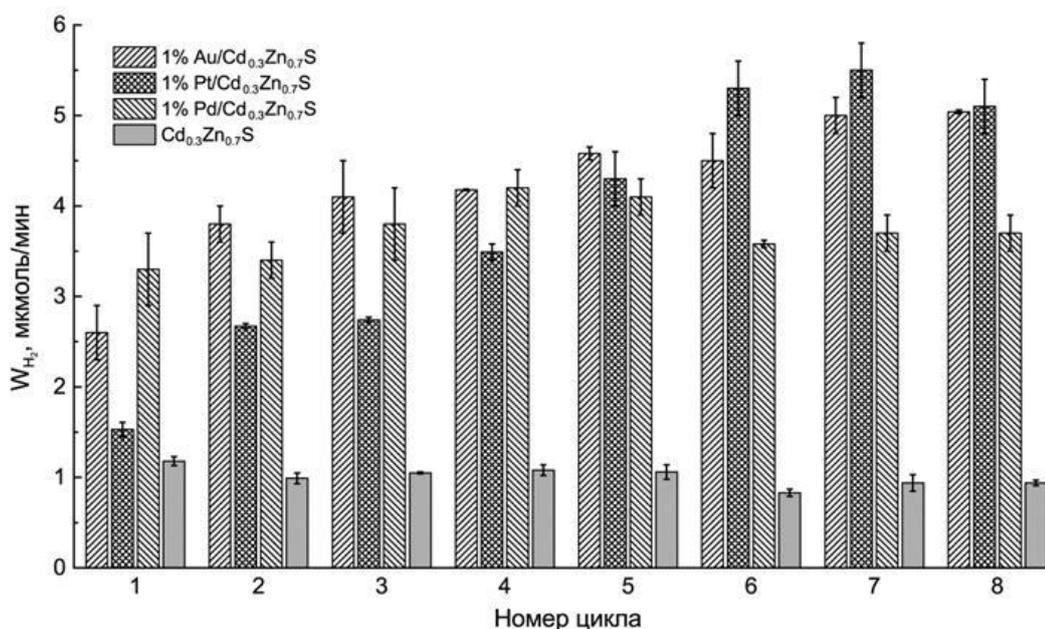
Таким образом, было показано, что активный со-катализатор (наночастицы  $Cu_xS$  размером около 5 нм) формируются *in situ* в процессе образования водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  под действием видимого света как из крупных частиц сульфида меди, так и из частиц металлической меди. При этом, если на поверхность  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  изначально нанесены наноразмерные частицы сульфида меди, как в случае 1 мол. %  $CuS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , то ФК не подвергается трансформации в процессе образования водорода.

Следует отметить, что наивысшая кажущаяся квантовая эффективность  $\Phi$  на длине волны 450 нм составила 11.6% в расчете на один перенесенный электрон, а активность – 6.4 ммоль водорода на грамм катализатора в час (ФК 0.1%  $Cu_xS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ,

3-ий полуторачасовой цикл), что является довольно высоким значением для сульфидных ФК без благородных металлов (см. таблицу 1.1).

### 7.3.2. Изучение трансформации ФК $Me/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ( $Me = Au, Pt, Pd$ )

Как показано на рисунке 7.10, частицы платины, нанесенные на твердый раствор сульфидов кадмия и цинка, подвергаются трансформации в реакции ФК получения водорода. Для детального исследования превращений со-катализаторов на основе благородных металлов в данном разделе работы изучали ФК получение водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  в присутствии ФК 1% Au/ $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , 1% Pt/ $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , 1% Pd/ $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  и для сравнения  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  [300]. Для объяснения процессов активации и дезактивации количество образующегося водорода измеряли в течение восьми последовательных циклов продолжительностью 1.5 часа каждый. На рисунке 7.17 представлены результаты исследования стабильности полученных ФК с нанесенными благородными металлами и образца  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . Видно, что немодифицированный твердый раствор сульфидов кадмия и цинка подвергается дезактивации, что объясняется увеличением размера частиц в ходе реакции [274].



**Рисунок 7.17 – Результаты исследования активности образцов ФК 1%Me/ $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  ( $Me = Au, Pt, Pd$ ) и  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  в реакции получения водорода в циклическом режиме. Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(Na_2S) = 0.1$  М;  $C_0(Na_2SO_3) = 0.1$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л; pH = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод [300].**

Для ФК 1% Au/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S и 1% Pt/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S время активации составило 7.5 и 9 часов, соответственно. Далее для этих двух ФК скорость образования водорода оставалась практически неизменной. Для ФК 1% Pd/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S наблюдалось увеличение активности вплоть до 4 цикла, а затем скорость получения водорода уменьшалась. Этот образец показал наиболее высокую начальную скорость образования водорода. ФК 1% Au/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S и 1% Pt/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S продемонстрировали более высокую стабильность: скорость образования H<sub>2</sub> равнялась 4.8-5.4 мкмоль/мин после 5-7 циклов получения водорода. Кажущаяся квантовая эффективность ФК с золотом, платиной и палладием в первом цикле составила ~ 8, 5 и 10%, максимальная квантовая эффективность – 15, 16 и 13% в расчете на один перенесенный электрон, соответственно [300]. Объяснение высокой начальной активности ФК с нанесенным палладием дано в разделе 5.6.4.

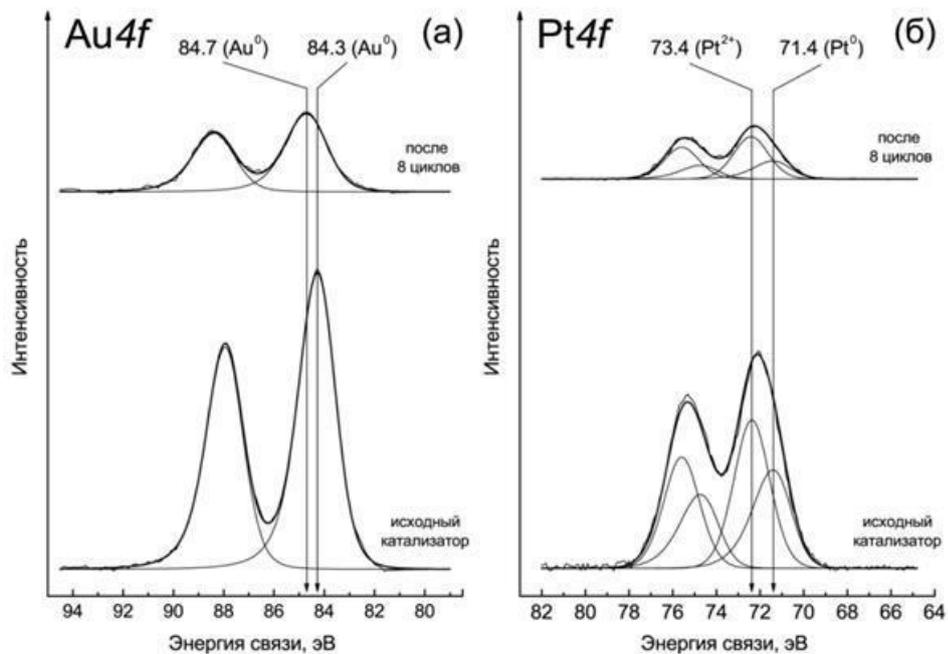
**Таблица 7.9. Характеристики металлического со-катализатора ФК 1%Me/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (Me = Au, Pt, Pd) и Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S до и после получения H<sub>2</sub> по данным РФЭС [300].**

ФК	[Au]/ [Cd]	Au4f <sub>7/2</sub> , эВ	[Pt]/ [Cd]	Pt4f <sub>7/2</sub>		[Pd]/ [Cd]	Pd3d <sub>5/2</sub> , эВ
				Pt <sup>0</sup> , эВ	Pt <sup>2+</sup> , эВ		
1% Au/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (до реакции)	0.167	84.3	-	-	-	-	-
1% Au/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 12 часов)	0.050	84.7	-	-	-	-	-
1% Pt/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (до реакции)	-	-	0.56	71.2 (50)*	72.4 (50)	-	-
1% Pt/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 12 часов)	-	-	0.14	71.2 (32)	72.4 (68)	-	-
1% Pd/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (до реакции)	-	-	-	-	-	0.082	336.7
1% Pd/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 6 часов)	-	-	-	-	-	0.081	336.4
1% Pd/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 12 часов)	-	-	-	-	-	0.074	336.1

\*в скобках указана процентная доля состояния

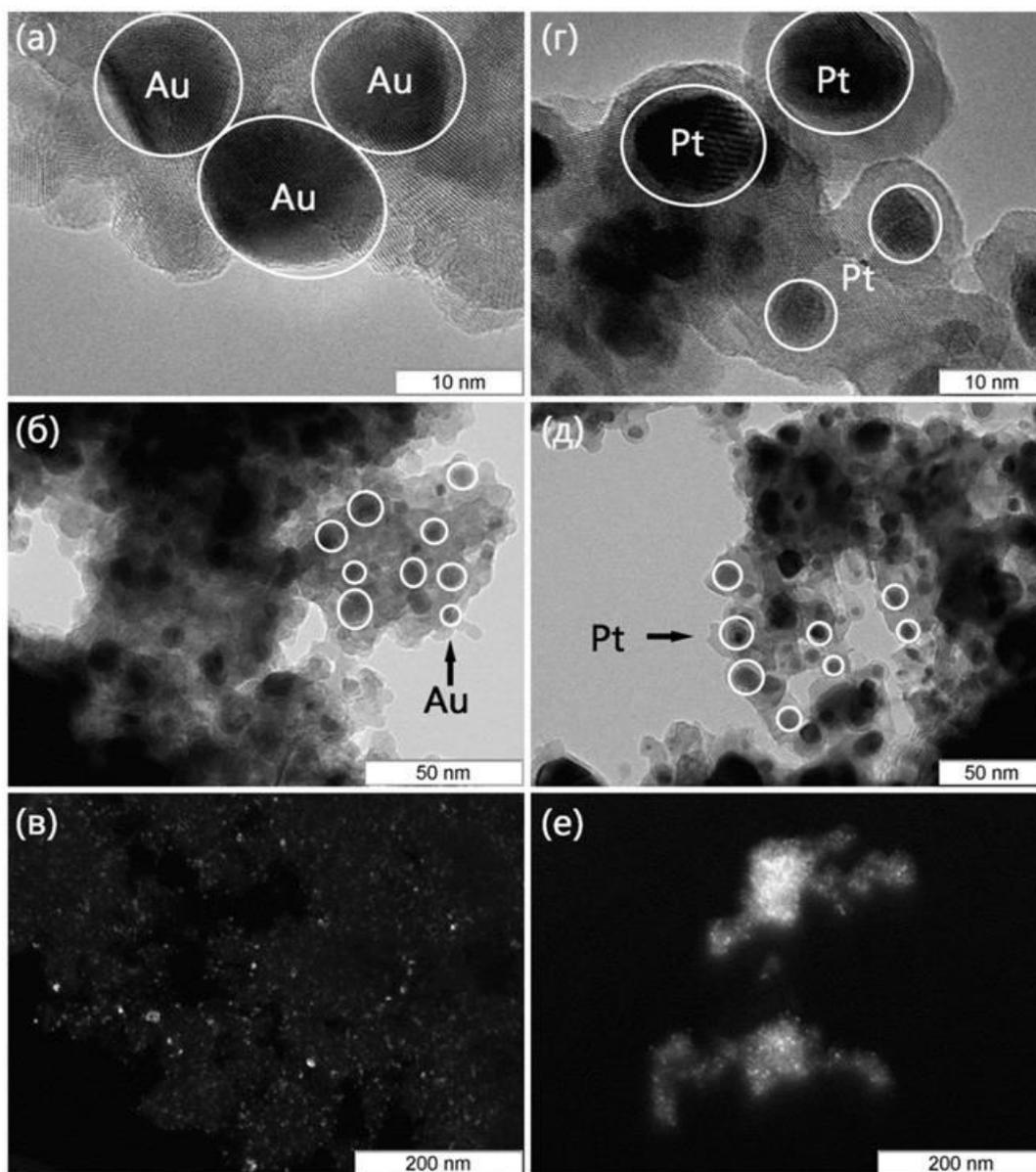
Для объяснения процессов, происходящих при получении водорода, активный металлический компонент ФК был исследован до и после получения водорода методами ПЭМ и РФЭС. В таблице 7.9 представлены данные по исследованию металлического со-катализатора методом РФЭС до и после получения водорода; на рисунках 7.17 представлены РФЭС-спектры  $Au4f$  и  $Pt4f$  ФК  $1\%Me/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  до и после реакции образования водорода; в таблице 6.10 представлены данные по оценке размеров частиц нанесенных металлов в ФК методом ПЭМ до и после получения  $H_2$ .

ФК  $1\%Au/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . На рисунке 7.18а показаны спектры  $Au4f$  ФК  $1\%Au/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  до и после получения водорода. Спектр  $Au4f$  описывается дублетом  $Au4f_{7/2}-Au4f_{5/2}$ , интегральные интенсивности компонентов которого соотносятся как 4:3, величина спин-орбитального расщепления (разница энергий связи уровней  $Au4f_{7/2}$  и  $Au4f_{5/2}$ ) составляла 3.67 эВ. Спектры ФК описываются одним дублетом  $Au4f$  с энергиями связи  $Au4f_{7/2}$  в районе 84.3 и 84.7 эВ для свежеприготовленного ФК и ФК после получения водорода. Для массивного золота в литературе приводятся несколько меньшие значения энергии связи  $Au4f_{7/2}$  в области 84.0 эВ [328]. Как известно, положение пика  $Au4f_{7/2}$ , соответствующего золоту в металлическом состоянии, смещается в область больших энергии связи с ростом дисперсности частиц металла [304].



**Рисунок 7.18 – Спектры  $Au4f$  (а) и  $Pt4f$  (б) ФК  $1\%Au/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  и  $1\%Pt/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  до и после 12-часовых экспериментов по получению водорода [300].**

Следует отметить, что, с одной стороны, интенсивность спектра  $Au_{4f}$  ФК после тестирования заметно уменьшается, что можно интерпретировать как укрупнение частиц под воздействием среды (Таблица 7.9, рисунок 7.18а). С другой стороны, наблюдается существенный сдвиг пика  $Au_{4f_{7/2}}$  в сторону больших энергий связи, что может указывать на протекание обратного процесса – уменьшения размера нанесенных частиц золота.



**Рисунок 7.19 – ПЭМ ФК 1%Au/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S (а-в), 1%Pt/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S (г-е), 1%Pd/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S до (а-б, г-д) и после (в, е) 12-часовых экспериментов по получению H<sub>2</sub> [300].**

Вероятно, в ходе реакции происходит инкапсулирование частиц золота, что может препятствовать укрупнению частиц под действием реакционной среды и

способствовать увеличению стабильности и активности катализатора. Кроме того, возможно возникновение сильного взаимодействия металл-носитель. Для того чтобы доказать инкапсулирование частиц золота были получены микрофотографии ПЭМ ФК 1% Au/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S до и после получения водорода (рисунок 7.19 а-в).

До испытания в ФК получении водорода (рисунок 7.19а, б) наночастицы золота хорошо различимы и имеют размер около 10-15 нм (Таблица 6.10); после ФК получения водорода частицы золота различимы только в темном поле (рисунок 7.19в). Это подтверждает инкапсулирование частиц металла. Средний размер частиц, по данным таблицы 7.10, при этом не меняется. Вероятно, инкапсулирование золота на начальных стадиях приводит к увеличению активности за счет увеличения площади контакта между металлом и носителем, а в дальнейшем ФК остается активным за счет покрытия наночастиц металла сульфидной оболочкой.

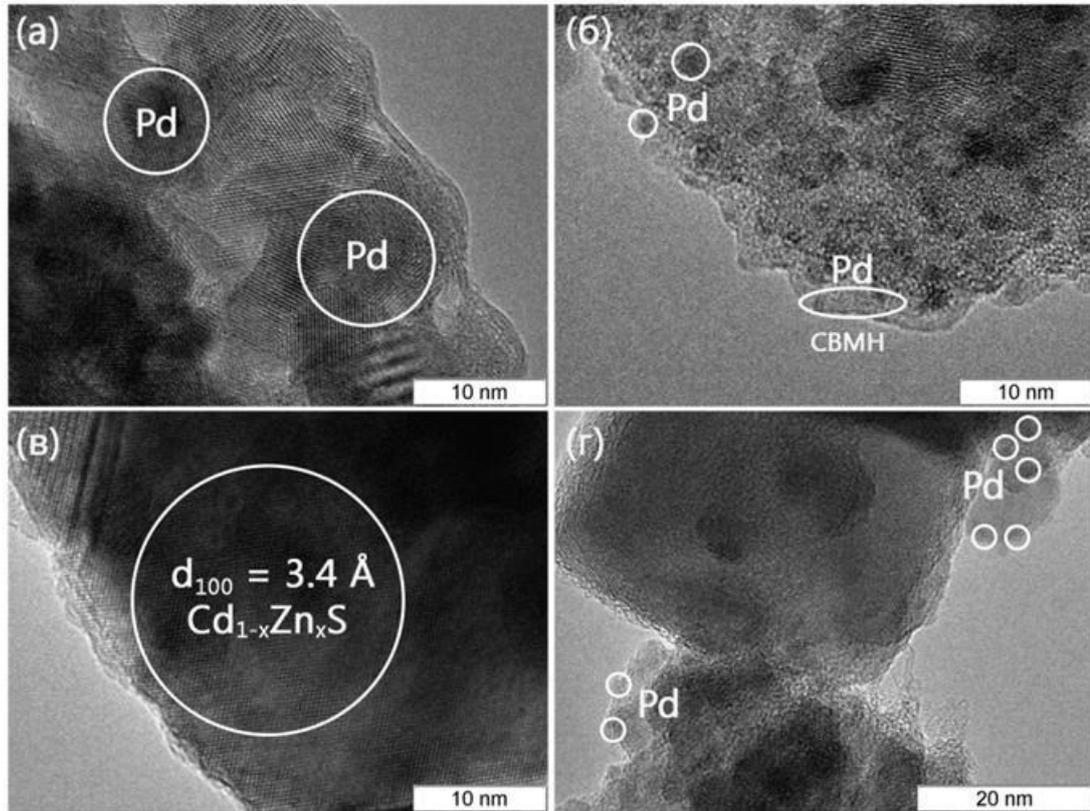
**Таблица 7.10. Результаты по оценке размеров частиц нанесенных металлов в ФК 1%Me/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (Me = Au, Pt, Pd) до и после получения H<sub>2</sub> методом ПЭМВР [300].**

ФК	Средний размер частиц, нм	Минимальный размер частиц, нм	Максимальный размер частиц, нм
1% Au/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (до реакции)	12±3	6	26
1% Au/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 12 часов)	11±4	5	25
1% Pt/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (до реакции)	6±2	4	14
1% Pt/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 12 часов)	6±2	3	12
1% Pd/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (до реакции)	7±1	4	11
1% Pd/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 6 часов)	2.0±0.3	1	2
1% Pd/Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S (после 12 часов)	2.1±0.4	1	3

ФК  $1\%Pt/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . На рисунке 7.18б приведены РФЭ-спектры Pt4f ФК  $1\%Pt/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  до и после получения водорода. Для дублета платины Pt4f<sub>7/2</sub>-Pt4f<sub>5/2</sub> величина спин-орбитального расщепления составляет 3.33 эВ. Спектры катализаторов аппроксимируются двумя дублетами Pt4f<sub>7/2</sub>-Pt4f<sub>5/2</sub> с энергиями связи Pt4f<sub>7/2</sub> в области 71.2 и 72.4 эВ. Ранее для массивных образцов металлической платины было показано, что энергия связи Pt4f<sub>7/2</sub> составляет 71.1-71.2 эВ [329], тогда как для массивных PtO, PtO<sub>2</sub> и Pt(OH)<sub>4</sub> значения энергия связи Pt4f<sub>7/2</sub> лежат в диапазоне 72.3-72.4 эВ, 74.0-74.1 эВ и 74.2-74.4 эВ [330]. Можно сделать вывод, что на поверхности ФК платина находится и в металлическом, и окисленном состоянии. После тестирования ФК уменьшается соотношение [Pt]/[Cd] и увеличивается доли окисленной платины с 50% до 70% (Таблица 6.8). Активация ФК  $1\%Pt/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  с дальнейшим установлением постоянной скорости образования водорода (рисунок 7.17) и уменьшение доли поверхностной платины (Таблица 7.9) указывают на схожесть механизмов трансформации нанесенного золота и платины, то есть, вероятно инкапсулирование частиц платины [300].

Для того, чтобы доказать инкапсулирование частиц платины, были получены микрофотографии ПЭМ образца  $1\%Pt/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  до и после реакции (рисунок 7.19г-е). Видно, что до ФК получения водорода (рисунок 7.19г, д) частицы платины хорошо различимы, имеют размер 4-14 нм и окружены тонким слоем (3-5 нм) хорошо окристаллизованного твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . После 12 часов ФК получения водорода, как и в случае образца  $1\%Au/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , наночастицы платины различимы лишь в темном поле (рисунок 7.19е), соответственно, увеличивается толщина слоя  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , покрывающего наночастицы платины. Вероятно, механизм активации ФК с нанесенным золотом и платиной сходен и связан с миграцией наночастиц металла в объем носителя, что препятствует укрупнению частиц под действием реакционной среды и способствует увеличению стабильности ФК [300]. Известно, что в местах контакта наночастиц металла и полупроводника происходит разделение электрон-дырочных пар. Если работа выхода электрона в металле больше работы выхода из зоны проводимости полупроводника, электрон переходит на частицу металла, в результате чего образуется барьер Шоттки [97] в каждой области контакта металла и полупроводника, который приводит к уменьшению рекомбинации электрон-дырочных пар. При инкапсулировании наночастиц металла электрон не может выходить на

поверхность и участвовать в окислительно-восстановительных процессах, однако концентрация фотогенерированных дырок на поверхности сульфида возрастает. Это приводит к увеличению скорости окисления сульфид-ионов и, соответственно, скорости процесса получения водорода [300].



**Рисунок 7.20 – Снимки ПЭМ образцов 1%Pd/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S до (а) и после 6-часовых (б) и 12-часовых (в-г) экспериментов по получению водорода. СВМН – сильное взаимодействие металл-носитель [300].**

*ФК 1%Pd/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S.* Зависимость скорости образования водорода от времени для ФК 1%Pd/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S отличается от подобной зависимости для ФК с нанесенным золотом и платиной (рисунок 7.17). Исследование ФК 1%Pd/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S методом РФЭС показало, что поверхностное содержание палладия не меняется после 6 часов реакции, а после 12 часов реакции вобразования водорода уменьшается всего на 10%, тогда как для 1%Au/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S и 1%Pt/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S содержание благородного металла уменьшается в 3-4 раза (таблица 6.9).

В таблице 7.9 представлены данные по состоянию палладия в ФК 1%Pd/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S. РФЭ-спектры Pd3d ФК хорошо описываются одним дублетом: значение энергии связи Pd3d<sub>5/2</sub> для свежего ФК составляет 336.7 эВ, для ФК после 6

часов получения водорода – 336.4 эВ, после 12 часов получения водорода – 336.1 эВ. По литературным данным для палладия в металлическом состоянии значение энергии связи  $Pd3d_{5/2}$  составляет 335.0-335.2 эВ, а для оксида палладия  $PdO$  – 336.6-337.7 эВ [331]. Следовательно, можно сделать вывод, что палладий находится преимущественно в окисленном состоянии  $Pd^{2+}$ , кроме того, изменения значения энергии связи  $Pd3d_{5/2}$  указывают на частичное восстановление  $PdO$  до  $PdO_x$  ( $x < 1$ ) в процессе образования водорода, приводящее к возрастанию ФК активности [300].

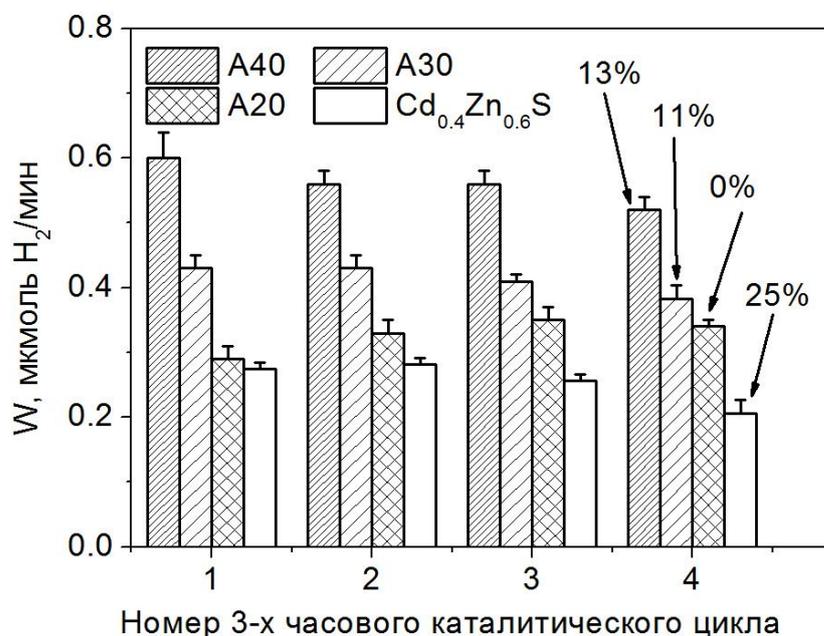
На рисунке 7.20а-г представлены снимки ПЭМ образца  $1\%Pd/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  до и после ФК получения водорода. Из данных рисунка 7.20а и таблицы 7.9 видно, что изначально палладий равномерно нанесен на поверхность  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , размер частиц составляет 6-8 нм. Под электронным пучком микроскопа оксид палладия восстанавливается до металлического состояния, таким образом, форма нанесения – оксидная или металлическая – не может быть определена методом ПЭМ. На рисунке 7.20б представлены микрофотография ПЭМ образца  $1\%Pd/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  после 4 циклов получения водорода, когда скорость реакции является максимальной. На снимке видны наночастицы палладия размером около 2 нм, а также одна плоская частица диаметром  $\approx 8$  нм, находящаяся на поверхности  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ; данная геометрия позволяет предположить наличие сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН, рисунок 6.19б). На рисунке 7.20в, г показаны снимки ПЭМ образца  $1\%Pd/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  после 8 циклов образования водорода. Размер частиц металла увеличивается до 10 нм, основной особенностью структуры является появление на поверхности хорошо окристаллизованных частиц  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  с ОКР до 40 нм. Увеличение размеров кристаллитов твердого раствора сульфидов, как и рост размера частиц палладия может приводить к дезактивации ФК  $1\% Pd/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . Таким образом, механизм трансформации ФК  $1\% Pd/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  отличается от механизма трансформации образцов с нанесенными золотом и платиной, что находит объясняет в разный характер зависимостей скорости образования водорода от времени [300].

Таким образом, получение водорода в присутствии  $1\%Me/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  ( $Me = Au, Pd, Pt$ ) сопровождается активацией ФК: в случае нанесенного палладия скорость увеличивается на 30%, в случае образцов с золотом – в 2 раза, а с платиной – в 3.7 раза. При этом дальнейшая дезактивация наблюдается лишь у ФК  $1\%Pd/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . Анализ кинетических зависимостей образования водорода в циклических экспериментах и

данных ПЭМ и РФЭС показал, что ФК Au/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S и Pt/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S активируются за счет инкапсуляции металлического катализатора, которая препятствует укрупнению частиц металла в ходе получения водорода и способствует увеличению стабильности. В случае ФК Pd/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S палладий изначально существует в виде оксида, активация происходит за счет частичного восстановления оксида палладия, а дезактивация связана с укрупнением частиц твердого раствора Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S [300].

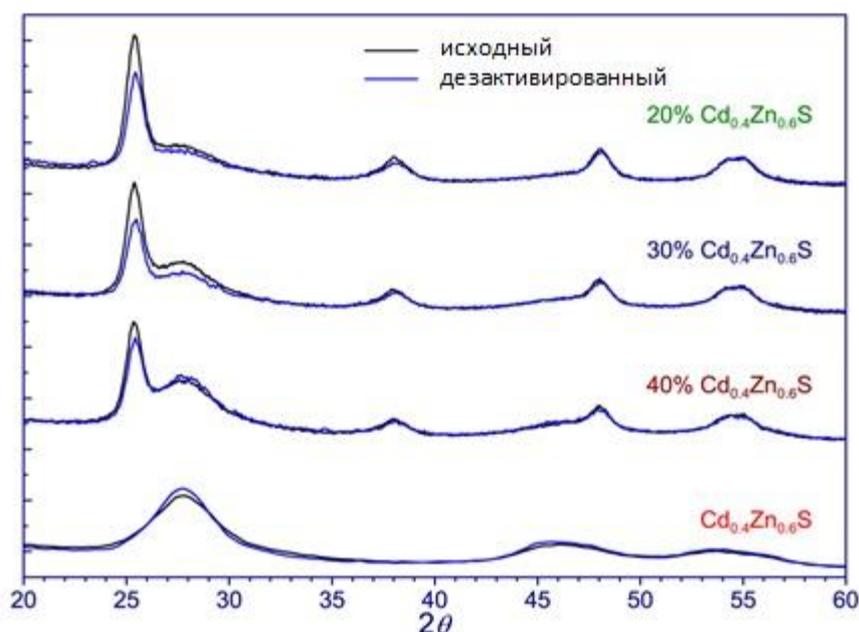
### 7.3.3. Изучение трансформации ФК Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S/TiO<sub>2</sub>

Как было показано ранее, высокую активность в получении H<sub>2</sub> показали ФК, состоящие из Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S, нанесенного на диоксид титана с регулярной пористой структурой, полученный методом темплатного синтеза (раздел 5.3).



**Рисунок 7.21 – Исследование активности ФК 20-40% Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S/TiO<sub>2</sub> (A20-A40) и Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S в получении H<sub>2</sub> в циклическом режиме. Условия реакции: V<sub>суп</sub> = 20 мл; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М; C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.02 М; C<sub>кат</sub> = 1 г/л; pH = 12.5. Источник света – 450-нм светодиод.**

В данном разделе описаны исследования по изучению стабильности данных композитных ФК. Активности ФК 0-40 масс. % Cd<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>S/TiO<sub>2</sub> были измерены в четырех последовательных циклах получения водорода под действием видимого света (λ = 450 нм), продолжительность каждого составляла 3 часа (рисунок 7.21).



**Рисунок 7.22 – РФА ФК 20-40%  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{TiO}_2$  (A20-A40) и  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  до и после испытаний в реакции получения  $\text{H}_2$  (12 часов).**

Видно, что активность ФК 20%  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{TiO}_2$  не изменяется, падение активности в присутствии ФК 30%  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{TiO}_2$  и 40%  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{TiO}_2$  составляет около 10% и находится в пределах ошибки эксперимента, тогда как для ФК  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  наблюдается сильная дезактивация – в четырех циклах скорость образования водорода падает на 25%.

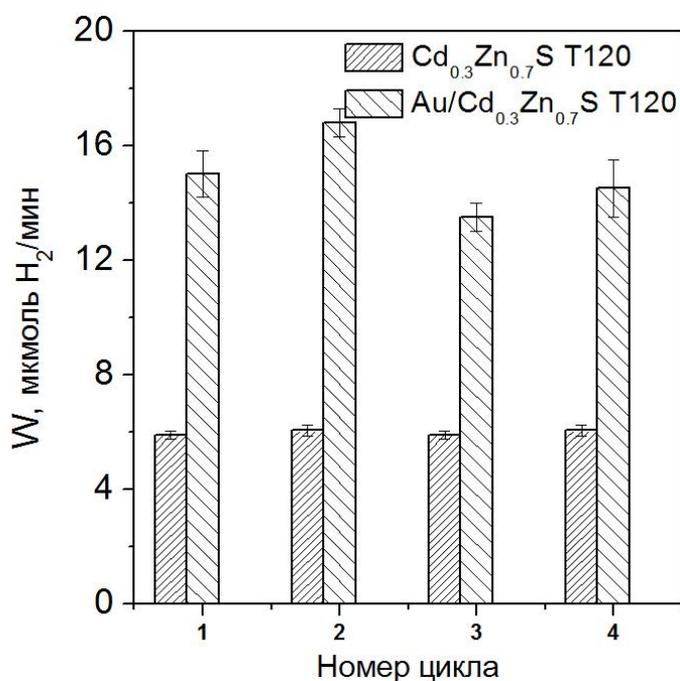
Для объяснения результатов экспериментов были сравнены рентгенограммы ФК до и после испытаний в реакции получения водорода (Рисунок 7.22). В случае нанесенных ФК никаких существенных отличий выявлено не было, а для чистого сульфидного образца средний размер частиц увеличился с 3.2 до 3.7 нм. Таким образом, дезактивация однофазного твердого раствора  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  может объясняться увеличением частиц сульфида. В целом, можно сделать вывод о том, что нанесение твердого раствора сульфидов кадмия и цинка на диоксид титана с регулярной пористой структурой увеличивает стабильность ФК в процессе получения водорода под действием видимого света.

#### **7.3.4. Изучение трансформации ФК $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ и $1\%\text{Au}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ , полученных гидротермальным методом синтеза**

Из данных главы 5 следует, что самым активным ФК получения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света с длиной волны 450 нм

является образец  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$  ( $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120), полученный путем гидротермальной обработки суспендированного образца  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  с нанесенным золотом (1 масс. %).

Активность ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 и  $1\%\text{Au}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 в четырех полуторачасовых циклах получения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света представлена на рисунке 7.23. Немодифицированный ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 показал неизменную активность в ходе всего эксперимента. Нанесение частиц золота позволило значительно увеличить активность. Так, ФК  $1\%\text{Au}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 показал увеличение активности после первого цикла, а в третьем и четвертом циклах скорость образования водорода оставалась постоянной. Максимальная скорость достигнута на ФК  $\text{Au}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 и составила  $20.1\text{ ммоль г}^{-1}\text{ ч}^{-1}$ .

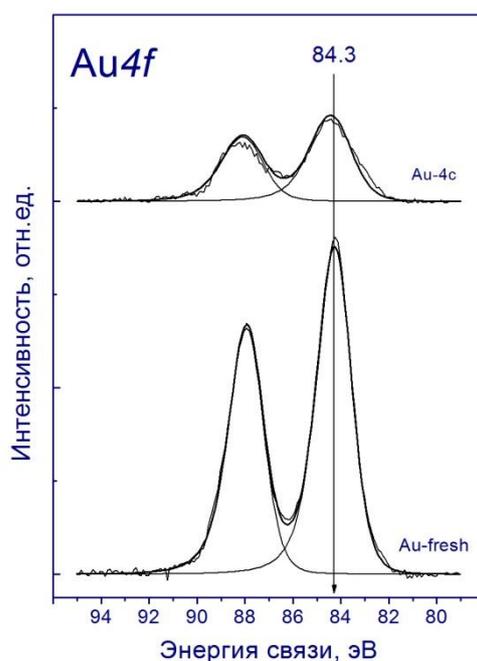


**Рисунок 7.23 – Исследование активности ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 и  $\text{Au}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 в реакции получения  $\text{H}_2$  в циклическом режиме. Условия реакции:  $V_{\text{сусп}} = 100\text{ мл}$ ;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1\text{ М}$ ;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1\text{ М}$ ;  $C_{\text{кат}} = 0.5\text{ г/л}$ ;  $\text{pH} = 12.5$ . Источник света – 450-нм светодиод.**

ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 и  $1\%\text{Au}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 были исследованы методом РФА до и после экспериментов по получению водорода: кристаллическая структура образцов оказалась неизменной. Таким образом, гидротермальная обработка  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  с образованием  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$  увеличивает не только активность, но и стабильность ФК, что можно объяснить большей устойчивостью гексагональной фазы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  в

реакционной среде. Следует отметить, что золото с массовой долей 1% не идентифицируется в рентгенограмме ФК  $\text{Au/Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120, соответственно, методом РФА невозможно исследовать трансформацию наночастиц золота.

Для изучения состояния нанесенного золота ФК 1%  $\text{Au/Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 до и после экспериментов по получению водорода был исследован методом РФЭС. На рисунке 7.24 представлены спектры  $\text{Au}4f$  исследованных ФК. Спектр  $\text{Au}4f$  описывается дублетом  $\text{Au}4f_{7/2}$ - $\text{Au}4f_{5/2}$ , интегральные интенсивности компонентов которого соотносятся как 4:3. Величина спин-орбитального расщепления (разница энергий связи уровней  $\text{Au}4f_{7/2}$  и  $\text{Au}4f_{5/2}$ ) фиксировалась на уровне 3.67 эВ. Спектры ФК описываются одним дублетом  $\text{Au}4f$  с энергиями связи  $\text{Au}4f_{7/2}$  в районе 84.3 и 84.4 для свежего ФК и образца после испытаний, соответственно.



**Рисунок 7.24 – Спектры  $\text{Au}4f$  ФК 1% $\text{Au/Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  T120 до и после 6-часовых экспериментов по получению водорода.**

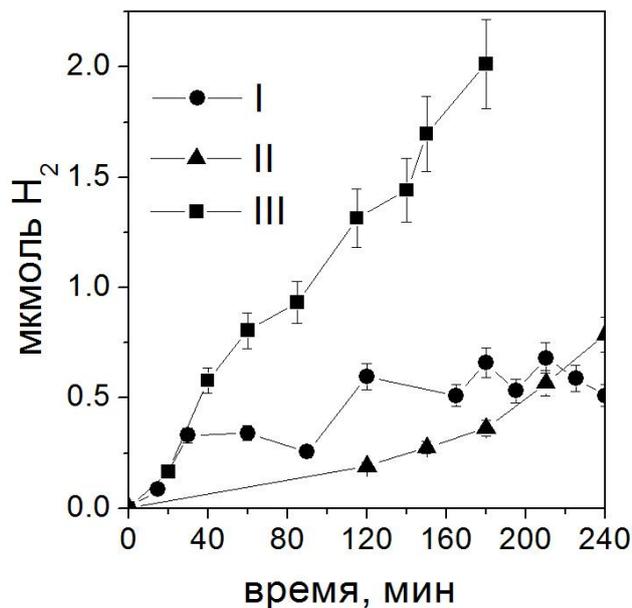
Как известно, положение пика  $\text{Au}4f_{7/2}$ , соответствующего золоту в металлическом состоянии, смещается в область больших энергии связи с ростом дисперсности частиц Au [304]. Следует отметить, что с одной стороны после тестирования интенсивность спектра  $\text{Au}4f$  заметно уменьшается, с другой стороны наблюдается существенный сдвиг пика  $\text{Au}4f_{7/2}$  в сторону больших энергий связи. Подобная закономерность уже наблюдалась в процессе исследования трансформации ФК 1%  $\text{Au/Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (синтез без гидротермальной обработки) и была объяснена инкапсуляцией наночастиц золота

(раздел 7.2.2). Вероятнее всего, данный механизм реализуется и для ФК  $\text{Au/Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S/ZnS}$ .

Таким образом, было показано, что сочетание гидротермального синтеза твердых растворов сульфидов переходных металлов с нанесением золота позволяет получать ФК, стабильные и активные в реакции получения водорода из водных растворов неорганических доноров электронов под действием видимого света.

### 7.3.5. Примеры влияния фазового состава на стабильность полупроводниковых ФК

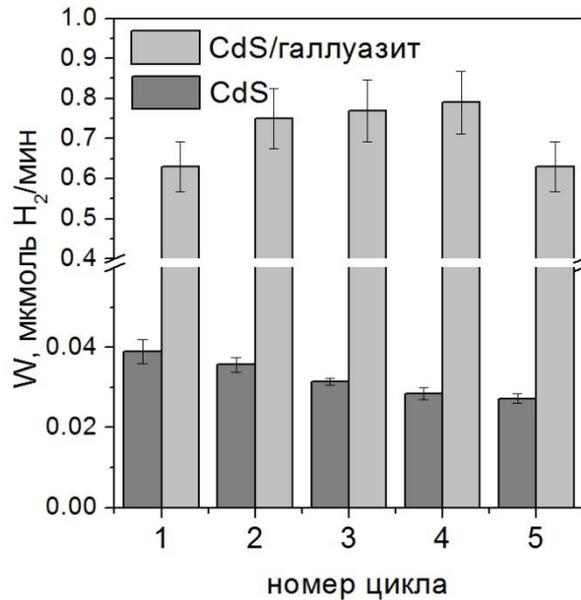
Кроме полупроводниковых ФК на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, в данной работе была исследована стабильность ФК на основе сульфидов серебра и сульфида кадмия, нанесенных на природный материал – галлуазит. ФК на основе сульфидов серебра были синтезированы в ИХТТ УрО РАН, ФК  $\text{CdS/галлуазит}$  – в Российском государственном университете нефти и газа имени И. М. Губкина.



**Рисунок 7.25 – Исследование образования водорода в присутствии ФК на основе  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Условия реакции:  $V_{\text{сусп}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л;  $\text{pH} = 12$ . Источник света – 450-нм светодиод [332, 333].**

На рисунке 7.25 показаны кривые образования водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света с длиной волны 450 нм в присутствии трех ФК на основе сульфида серебра. Наивысшая скорость образования водорода была достигнута в присутствии ФК III, который состоит из нестехиометрического сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  и кристаллического металлического серебра. ФК I, состоящий из  $\text{Ag}_2\text{S}$  и аморфного серебра, дезактивируется после образования  $\sim 0.5$  мкмоль водорода, а ФК II,

также имеющий в составе аморфное серебро, имеет очень низкую активность. Можно сделать вывод о том, что в ФК III реализуются гетеропереходы металл-полупроводник, способствующие пространственному разобщению электрон-дырочных пар, что увеличивает активность и стабильность в процессе получения водорода [332, 333].



**Рисунок 7.26 – Исследование стабильности ФК CdS и CdS/галлуазит. Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 100$  мл;  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М;  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1$  М;  $C_{\text{кат}} = 0.5$  г/л; pH = 12. Источник света – 450-нм светодиод [334].**

Было исследовано получение водорода в присутствии ФК, синтезированных путем нанесения частиц сульфида кадмия на поверхность нанотрубок глинистого минерала подкласса слоистых силикатов – галлуазита [334]. Обнаружено, что нанесение наночастиц CdS на поверхность галлуазита позволяет получать не только активные, но и стабильные материалы: активность образца 4 масс. % CdS/галлуазит в получении водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света с длиной волны 450 нм оставалась неизменной в пределах пяти полуторачасовых циклов, тогда как в течение того же времени активность сульфида кадмия упала на 40% (Рисунок 7.26). Известно, что падение активности сульфида кадмия и твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  происходит из-за увеличения размера частиц сульфидов, соответственно, нанесение CdS на поверхность материалов с развитой пористой структурой стабилизирует частицы сульфида в ФК процессе получения водорода.

Приведенные выше примеры иллюстрируют преимущество использования композитных ФК в реакции получения водорода под действием видимого света.

#### 7.4. Сравнение механизмов дезактивации ФК в получении водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов

Как было описано в разделах 7.2 и 7.3, ФК на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка подвергаются дезактивации в ходе получения водорода из водных растворов как органических, так и неорганических доноров электронов. При этом трансформация активного компонента -  $Cd_{1-x}Zn_xS$  – в случае получения водорода из водных растворов этанола и  $Na_2S/Na_2SO_3$  протекает по разным механизмам.

В разделе 7.2 были описаны долговременные эксперименты по получению водорода из водных растворов этанола с использованием однофазного ФК  $1\%Pt/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ . Было показано, что ФК  $1\%Pt/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  дезактивируются уже со второго 1.5-часового цикла, стадия активации отсутствует. Дезактивация  $1\%Pt/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  сопровождается образованием карбоната кадмия ( $Cd_{0.92}Zn_{0.08}CO_3$ ) с ОКР более 100 нм (рисунок 6.4). Кроме того, зафиксировано образование карбоната кадмия в  $Pt/Cd_{0.65}Zn_{0.35}S/2D \beta-Zn(OH)_2/\varepsilon-Zn(OH)_2/ZnO$  после 60 часов получения водорода, что также приводит к дезактивации композитного ФК. Вероятный механизм образования  $CdCO_3$  представлен в разделе 7.2.

В отличие от органических доноров электронов, в случае использования в качестве доноров электронов системы  $Na_2S/Na_2SO_3$  дезактивация идет за счет укрупнения наночастиц  $Cd_{1-x}Zn_xS$  (рисунок 7.7, таблица 7.21), как было показано для ФК  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$  и  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . Укрупнение частиц может достигаться за счет окислительного растворения  $CdS$  и выхода в водный в раствор ионов  $Cd^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  с дальнейшим осаждением сульфид-ионами катионов кадмия. Кроме того, происходит поверхностное вымывание цинка (Таблица 7.21).

Следует отметить, что при использовании этанола в качестве донора электронов скорость получения водорода в присутствии  $1\%Pt/Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  падает за 6 часов в 7 раз (рисунок 7.3), а в случае использования сульфид/сульфитной системы за 12 часов скорость падает всего на 20% в присутствии ФК  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  (рисунок 7.20) и на 67% за 4.5 часов в присутствии  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (Таблица 7.21). Это подтверждает предположение о том, что система  $Na_2S/Na_2SO_3$  защищает ФК на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS$  от фотокоррозии.

Как показано в разделах 7.2 и 7.3, использование ФК с гетеропереходами позволяет повысить стабильность в получении водорода из водных растворов как органических, так и неорганических доноров электронов.

## 7.5. Заключение

Предложена новая методология изучения трансформации структуры объема и поверхности ФК, включающая циклические эксперименты по получению водорода и изучение ФК на разных стадиях реакции комплексом физико-химических методов, включая РФА, РФЭС и ПЭМ.

Впервые показано, что в ходе циклических экспериментов по получению водорода под действием видимого излучения ФК подвергаются различным трансформациям, сопровождающимся увеличением скорости реакции, причем, конечное состояние активного компонента не зависит от его исходной формы. Так, в реакции получения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  ФК состава  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и  $\text{Cu}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  трансформируются в  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ; в получении водорода из водных растворов этанола 1%  $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/2\text{D}$  бета- $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и 1%  $\text{Pt}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ -аморфный/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  трансформируются в 1%  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{эпсилон-}\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Следует отметить, что в реакции образования водорода из водных растворов этанола за счет формирования активного компонента ФК *in situ* увеличение активности может достигать 400%. После активации скорость получения водорода в присутствии ФК  $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}/\text{ZnO}/\text{э-}\text{Zn}(\text{OH})_2$  составила  $3400 \text{ ммоль г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , а кажущаяся квантовая эффективность – 6.2 % на длине волны 450 нм, что превышает аналогичные значения для систем, описанных в литературе.

Показано, что нанесенные металлические со-катализаторы – благородные металлы (Au, Pt, Pd) – также подвергаются трансформации в процессе получения водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов. При этом могут меняться размер наночастиц металла и их зарядовое состояние. Кроме того возможны процессы инкапсуляции металлических частиц и возникновение сильного взаимодействия металл-носитель.

Изучена дезактивация сульфидных ФК в ходе образования водорода из водных растворов как органических, так и неорганических доноров электронов. Дезактивация ФК  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  была исследована в реакции получения водорода из водных растворов этанола и  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием света с  $\lambda = 450 \text{ нм}$ . Показано, что при использовании органических доноров электронов основной причиной дезактивации может являться частичное растворение сульфида кадмия с образованием его карбоната,

в то время как при использовании в качестве доноров электронов системы  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  дезактивация идет за счет укрупнения наночастиц  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ .

В случае получения водорода из водных растворов этанола было доказано, что комбинирование твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  с более широкозонными полупроводниками –  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  – увеличивает стабильность ФК, наиболее вероятно, за счет возникновения гетеропереходов. В случае получения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  возможно использование различных стратегий для увеличения стабильности ФК, таких как создание материалов с гетеропереходами полупроводник/металл или полупроводник/полупроводник, а также нанесение наночастиц сульфида на материалы с развитой пористой структурой. Это стабилизирует размер частиц  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  в процессе получения водорода под действием видимого света.

## ГЛАВА 8. Исследование механизмов образования водорода из водных растворов органических и неорганических доноров электронов под действием видимого света в присутствии сульфидных ФК

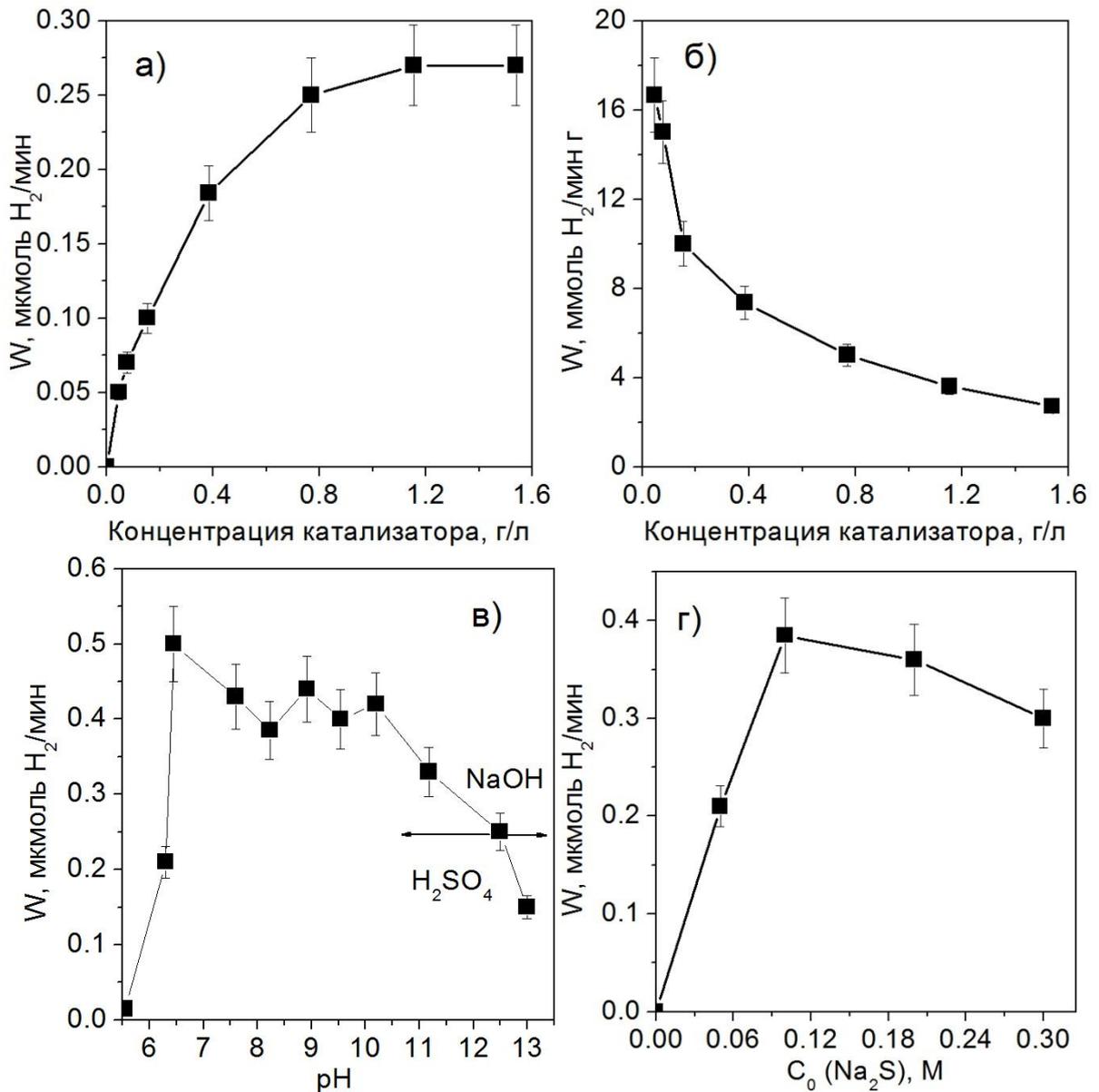
Известно, что принципиальную роль в случае органических и неорганических доноров электронов играет выбор условий проведения процесса, таких как pH реакционной суспензии, концентрация субстрата и ФК [17]. В данной работе исследовали зависимости скорости образования  $H_2$  из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  и глицерина от таких параметров, как pH и концентрации субстрата и ФК. Следует отметить, что большинство работ по изучению получения  $H_2$  выполнены при достаточно постоянной (комнатной) температуре в суспензиях ФК в водном растворе жертвенного субстрата, поэтому влияние температуры обычно не исследуют.

### 8.1. Исследование механизма ФК получения водорода из водных растворов $Na_2S$ и $Na_2SO_3$

#### 8.1.1. Исследование получения водорода из водных растворов $Na_2S/Na_2SO_3$ в присутствии ФК $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$

В разделе 5.1 диссертационной работы был описан синтез твердых растворов  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Показано, что наибольшую активность в образовании водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  проявляет ФК  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . Для данного ФК были получены зависимости скорости получения водорода от начальной концентрации сульфида натрия, концентрации ФК и кислотности среды. Полученные зависимости представлены на рисунке 8.1а-г [48].

*Зависимость скорости образования водорода от содержания катализатора.* В экспериментах по определению наиболее активного ФК содержание  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  составляло 0.77 г/л. В дальнейших опытах концентрацию катализатора варьировали в пределах от 0 до 1.54 г/л. На рисунке 8.1а показана зависимость скорости образования водорода от концентрации ФК, а на рисунке 8б – скорость получения водорода, отнесенная к единице веса ФК. При повышении концентрации ФК от 0 до 0.38 г/л скорость образования водорода увеличивается практически линейно (рисунок 8.1а), а далее, по мере роста концентрации ФК до 1.15 г/л, выходит на плато [48].



**Рисунок 8.1 – Зависимости скорости получения  $\text{H}_2$  от концентрации  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  (а, б), начального значения pH (в) и  $C_0(\text{Na}_2\text{S})$  (г). Условия реакции:  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  моль/л (а–в),  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02$  моль/л (а–г), объем суспензии 65 мл (а–г),  $C(\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}) = 1.15$  г/л (в, г), pH 12.5 (а, б) и 8.3 (г). Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11) [48].**

Ранее было показано, что максимальная скорость ФК получения водорода в расчете на грамм катализатора при использовании CdS достигается при концентрации 0.25–0.75 г/л [241, 242], что значительно больше соответствующей величины 0.046 г/л, полученной в настоящей работе. Это можно объяснить тем, что в предыдущих работах использовались источники света с более высокой интенсивностью излучения [241, 242]. Характер зависимостей на рисунке 8.1а,б обусловлен тем, что при малых концентрациях

ФК поглощение света происходит пропорционально количеству частиц  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , а с повышением концентрации поглощающих частиц суспензия становится непрозрачной, затрудняется проникновение света в раствор, и скорость ФК реакции перестает расти [243]. Для дальнейших экспериментов была выбрана концентрация катализатора 1.15 г/л, так как она обеспечивает достижение максимальной абсолютной скорости ФК образования водорода и эффективное поглощение света [48].

*Зависимость скорости выделения водорода от pH раствора.* В экспериментах с ФК  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  начальную величину pH варьировали в пределах от 5.5 до 13 путем добавления 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0.1 М  $\text{NaOH}$ . При добавлении щелочи скорость образования водорода падает (рисунок 8.1в). При уменьшении pH раствора путем добавления серной кислоты вплоть до pH 6.5 скорость ФК образования водорода монотонно увеличивается, а после pH 6.5 резко падает. Это обусловлено тем, что в кислой среде происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием из сульфида элементарной серы:



Образование элементарной серы доказывается окрашиванием раствора в желтый цвет при добавлении избытка 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим выпадением белого осадка [48].

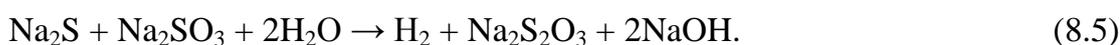
Чтобы понять, почему при переходе от щелочного pH к нейтральному происходит увеличение скорости реакции, был рассмотрен механизм ФК получения водорода в водных растворах  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ . В отсутствие сульфита натрия протекают основные реакции [130, 242]



и получение водорода по реакции (1.2). При добавлении сульфита натрия в системе происходит реакция



Суммарную реакцию можно описать уравнением:



Таким образом, в соответствии с реакцией (1.2) увеличение концентрации гидроксил-ионов термодинамически затрудняет реакцию получения водорода [130, 242], тогда как уменьшение pH, наоборот, приводит к увеличению скорости. Следует

отметить, что в работе [48] было впервые показано положительное влияние добавления серной кислоты на скорость образования водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света в присутствии сульфидных ФК.

*Влияние концентрации субстрата на скорость выделения водорода.* Следующей задачей было исследование зависимости скорости ФК получения водорода от начальной концентрации донора электронов – сульфида натрия. При этом исследуемый параметр варьировали без изменения других параметров системы, например pH, поэтому начальное значение pH во всех опытах составляло 8.3. На рисунке 8.1г показана зависимость скорости образования водорода от начальной концентрации сульфида натрия.

Скорость ФК получения водорода достигает максимума при концентрации сульфида натрия 0.1 моль/л. В большинстве работ по получению водорода в системе сульфид/сульфит с ФК на основе CdS начальная концентрация сульфида натрия составляет от 0.1 до 0.3 моль/л [130, 242]. Из данных рисунка 8.1г видно, что с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  скорость образования водорода сначала возрастает, а выше 0.1 моль/л начинает медленно снижаться. Считается, что при увеличении концентрации сульфида натрия происходит изменение потенциала зоны проводимости сульфида кадмия в суспензии, что ведет к уменьшению скорости ФК получения водорода [242]. На поверхности ФК адсорбируются отрицательно заряженные анионы сульфида натрия, вследствие чего электрону для выхода на поверхность требуется больше энергии, что снижает эффективность процесса [48].

В оптимальных условиях проведения ФК реакции ( $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  моль/л, катализатор  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  в концентрации 1.15 г/л) квантовая эффективность составляет 6.5% (Таблица 5.1). Это очень высокое значение для ФК на основе сульфида кадмия и цинка без добавок благородных металлов. Проведенные эксперименты показали, что путем варьирования различных параметров процесса получения  $\text{H}_2$  можно увеличить скорость целевого процесса и, соответственно, кажущуюся квантовую эффективность в два раза. При этом определяющее влияние на скорость образование  $\text{H}_2$  оказывает кислотность среды [48].

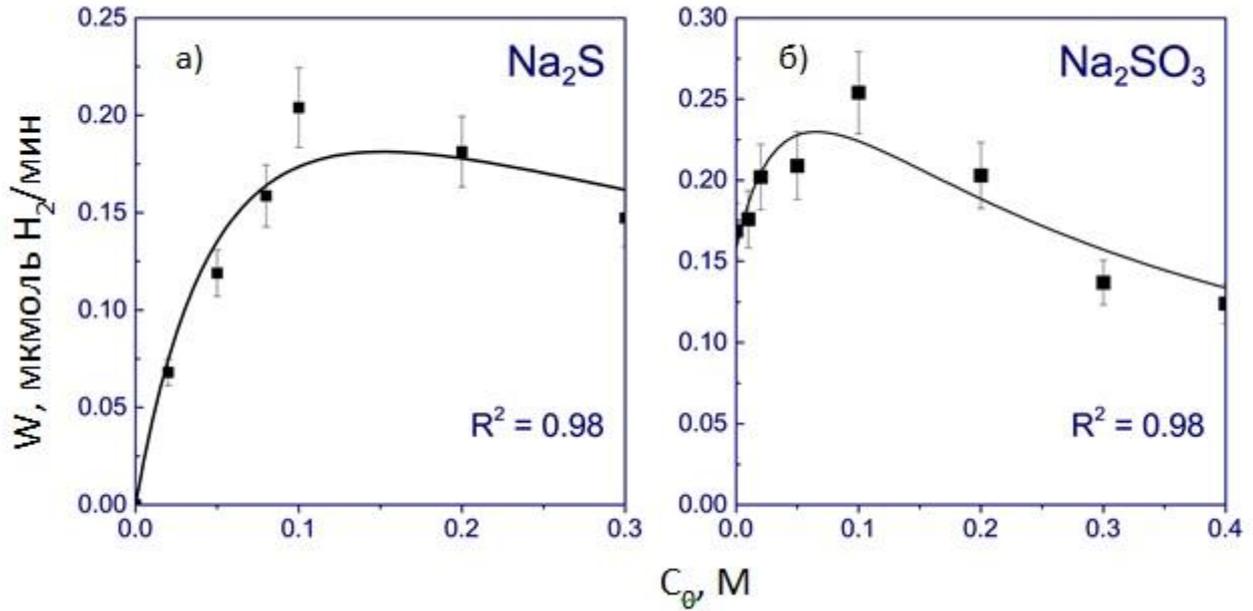
**8.1.2. Исследование получения водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  в присутствии ФК 1%  $CuS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$**

Как было показано в разделе 5.6, нанесение на поверхность  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  со-катализатора сульфида меди повышает скорость образования водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  под действием видимого света, при этом максимальное повышение активности наблюдается при мольной доле сульфида меди, равной 1% [290]. Для данного ФК были получены зависимости скорости получения водорода от начальной концентрации сульфида и сульфита натрия, концентрации ФК и кислотности среды [290].

На рисунке 8.2а показана зависимость скорости образования водорода от начальной концентрации сульфида натрия в присутствии ФК 1%  $CuS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . Как и в случае получения водорода из сульфид-сульфитных смесей в присутствии  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (Рисунок 8.1г), зависимость скорости образования водорода от концентрации сульфид-анионов проходит через максимум. Подобные зависимости с максимумом часто описываются моделью Ленгмюра-Хиншельвуда с конкурентной адсорбцией субстратов двух типов на одних и тех же адсорбционных центрах [335]. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 8.2, были аппроксимированы уравнением:

$$W = \frac{A \times C_0(Na_2S)}{(1 + B \times C_0(Na_2S) + D \times C_0(Na_2SO_3))^2}, \quad (8.6)$$

где  $A$  – эффективная константа скорости, а  $B$  и  $D$  – константы адсорбции  $S^{2-}$  и  $SO_3^{2-}$  на поверхности ФК. Начальная концентрация сульфит-ионов была в 5 раз меньше начальной концентрации сульфид-ионов, поэтому при первой аппроксимации пренебрегли третьим слагаемым в знаменателе формулы (8.6) и получили следующие параметры:  $A = 4.8 \pm 0.5$  мкл/мин и  $B = 6.6 \pm 0.7$   $M^{-1}$ .



**Рисунок 8.2 – Зависимость скорости получения  $H_2$  от начальной концентрации сульфид- (а) и сульфит-анионов (б). Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл,  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М (б),  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02$  М (а),  $C_{\text{кат}} = 0.77$  г/л, ФК 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11).**

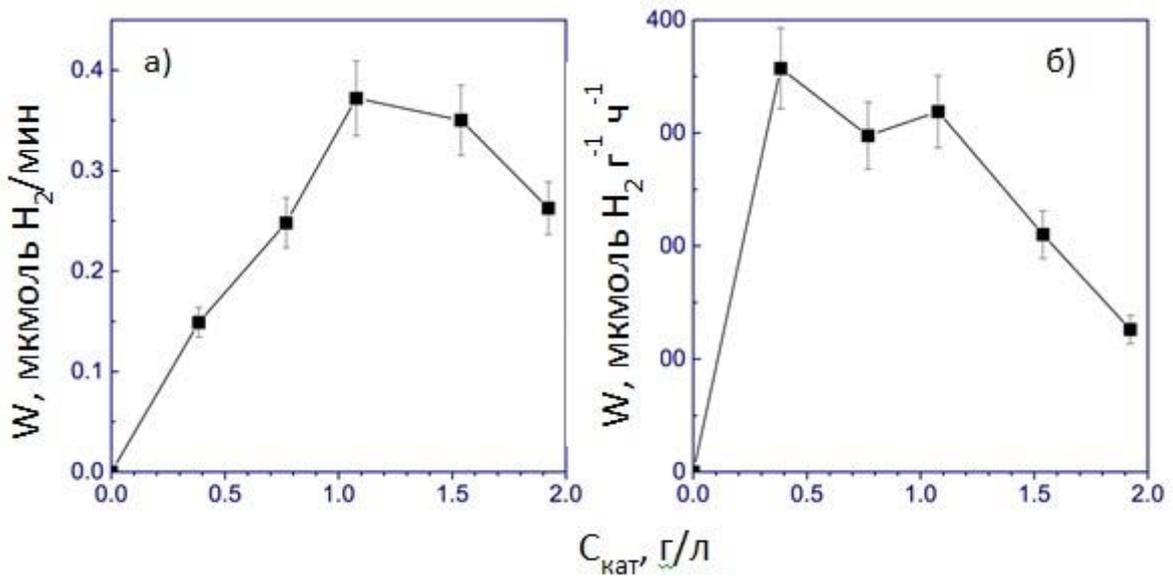
Далее была построена зависимость скорости образования водорода от начальной концентрации сульфита натрия в присутствии ФК 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Sabate с соавт. [241] предложили уравнение, описывающее зависимость скорости образования водорода от начальной концентрации сульфид-аниона, с константой в числителе и знаменателем, аналогичном числителю уравнения (8.6). Однако предложенное уравнение описывает лишь нисходящую ветвь экспериментальной зависимости (рисунок 8.2б). Для описания восходящей ветви графика было решено ввести новое слагаемое, содержащее начальную концентрацию сульфит-ионов. Было предложено уравнение:

$$W = \frac{E + F \times C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{(1 + B \times C_0(\text{Na}_2\text{S}) + D \times C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3))^2}, \quad (8.7)$$

где  $B$  и  $D$  – константы адсорбции  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  на поверхности ФК. Значение параметров  $F$  и  $E$  будет дано в тексте позже. При аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 8.2б) уравнением (8.7) были получены следующие значения:  $D = 14 \pm 2 \text{ М}^{-1}$ ,  $E = 0.44 \pm 0.03$  мкмоль/мин и  $F = 17 \pm 4$  мкл/мин. Параметр  $B$  был рассчитан ранее и

принимался равным  $6.6 \text{ M}^{-1}$ . Рассчитанный параметр  $D$  необходим для более точного расчета параметров  $A$  и  $B$  (уравнение 8.6). После подстановки в уравнение (8.6)  $D = 14 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ , аппроксимация экспериментальных точек (рисунок 8.2б) дает следующие значения уточненных параметров  $A$  и  $B - 8.8 \pm 0.6 \text{ мкл/мин}$  и  $8.4 \pm 0.9 \text{ M}^{-1}$ . Как показано на рисунке 8.2, аппроксимация данных рисунков 8.2а и 8.2б уравнениями 8.6 и 8.7 дала хороший результат.

На следующем этапе было изучено влияние концентрации ФК и pH реакционной суспензии на скорость образования водорода. На рисунке 8.3а показана зависимость скорости образования водорода от концентрации ФК  $1\% \text{CuS/Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , а на рисунке 8.3б скорость получения водорода отнесена к единице веса ФК.

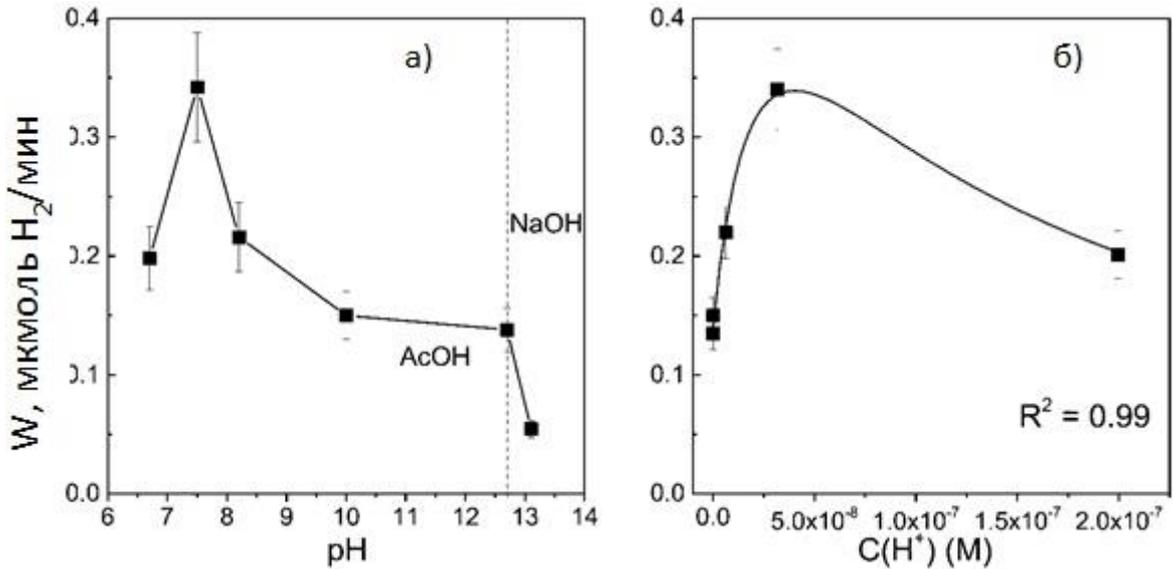


**Рисунок 8.3 – Зависимость скорости образования  $\text{H}_2$  от концентрации ФК  $1\% \text{CuS/Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . Условия реакции:  $V_{\text{сусп}} = 65 \text{ мл}$ ,  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1 \text{ М}$ ,  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1 \text{ М}$ , Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11).**

При повышении концентрации ФК от 0 до 1.15 г/л скорость образования водорода увеличивается практически линейно (рисунок 8.3а), а далее начинает падать. Считается, что при увеличении концентрации ФК выше 1 г/л происходит агрегация частиц суспензии, уменьшается степень проникновения света в раствор, и скорость реакции перестает расти [17, 243].

Дальнейшие эксперименты были посвящены изучению зависимости скорости получения водорода от pH среды. Данные, представленные на рисунке 8.4а, показывают, что при добавлении серной кислоты скорость образования водорода растет,

достигая максимума при  $\text{pH} = 7.5$ , и при дальнейшем добавлении кислоты падает. При добавлении щелочи наблюдается падение скорости образования водорода. В соответствии с суммарным уравнением реакции (1.18) ясно, что повышение концентрации гидроксид-анионов термодинамически затрудняет образование водорода. Добавление избыточного количества кислоты в систему вызывает образование элементарной серы согласно реакции (7.1), поэтому при  $\text{pH} = 6.5$  скорость реакции довольно низкая.



**Рисунок 8.4 – Зависимость скорости образования  $\text{H}_2$  от  $\text{pH}$  (а) и аппроксимация экспериментальных точек (б) уравнением (7.8). Условия реакции:  $V_{\text{суп}} = 65$  мл,  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М,  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1$  М,  $C_{\text{кат}} = 0.77$  г/л, ФК 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  л.**

**Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11).**

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что наивысшая скорость образования водорода под действием видимого света с длиной волны более 420 нм в присутствии ФК 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , равная  $0.34 \pm 0.04$  мкмоль  $\text{H}_2/\text{мин}$ , достигается при следующих условиях:  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1$  М,  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.1$  М,  $C_{\text{кат}} = 0.77$  г/л и  $\text{pH} = 7.5$ .

Для описания зависимости скорости получения водорода от начальной концентрации протонов была предложена эмпирическая модель:

$$W = \frac{G + I \times C_0(\text{H}^+)}{(1 + B \times C_0(\text{Na}_2\text{S}) + D \times C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) + J \times C_0(\text{H}^+))^2}. \quad (8.8)$$

Как показано на рисунке 8.4б, уравнение (8.8) с высокой точностью аппроксимирует экспериментальные точки зависимости скорости получения водорода от начальной концентрации протонов. Полученные при аппроксимации параметры уравнения 7.8:  $G = 0.52 \pm 0.02$  мкмоль/мин,  $I = (8.4 \pm 0.5) \times 10^7$  мкл/мин, и  $J = (3.6 \pm 0.2) \times 10^7$  М<sup>-1</sup>. Согласно литературным данным, механизм ФК образования водорода из водных растворов  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  довольно сложный и состоит из нескольких стадий.

На поверхности ФК происходят процессы адсорбции реагентов:



В то же время на поверхности ФК происходит гидролиз сульфид-анионов:



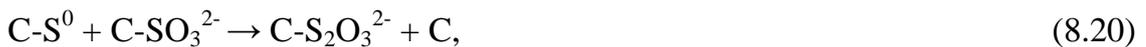
Затем в системе протекают реакции с фотогенерированными электронами и дырками. Электроны реагируют с водой, образуя гидроксид-анионы и атомы водорода:



Также электроны могут реагировать с адсорбированными гидросульфид-анионами с образованием атомов водорода, которые десорбируются с поверхности ФК в виде молекулярного водорода [45, 241]:



Ниже представлены превращения фотогенерированных дырок, приводящие к образованию дисульфид- и тиосульфат-анионов [45, 241]:



**Таблица 8.1. Выражения скоростей исследуемой реакции в случае лимитирования различных стадий предполагаемого механизма**

Номер лимитирующей стадии	скорость-	Выражение для скорости реакции
8.14		$W = \frac{k_2 * K_{H^+} * K_{S_2^{2-}} * [H^+] * [S^{2-}]}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])^2}$
8.15		$W = \frac{k_4 * K_{H_2O} * [H_2O]}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])^2}$
8.16		$W = \frac{k_5 * K_{HS^-} * [HS^-]}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])^2}$
8.18		$W = \frac{k_7 * K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}]}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])}$
8.19		$W = \frac{k_7 * k_8 * K_{S_2^{2-}}^2 * [S^{2-}]^2}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])}$
8.20		$W = \frac{k_7 * k_9 * K_{S_2^{2-}} * K_{SO_3^{2-}} * [S^{2-}] * [SO_3^{2-}]}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])^2}$
8.21		$W = \frac{k_{10} * K_{HS^-} * K_{OH^-} * [HS^-] * [OH^-]}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])^2}$
8.25		$W = \frac{k_{14} * k_{10}^2 * K_1 * K_{11} * K_{HS^-}^2 * K_{OH^-}^2 * [HS^-]^2 * [OH^-]^2}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S_2^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])^2}$

Конечным продуктом данных превращений являются дисульфид-анионы, которые затем десорбируются с поверхности ФК и реагируют с сульфит-анионами:



Для того чтобы понять, какие стадии являются скорость-определяющими, были найдены выражения для скорости общей реакции при различных вариантах необратимости стадий процесса. При этом все стадии, предшествующие скорость-необратимой (лимитирующей) стадии, считались равновесными. Результаты

вычислений представлены в таблице 8.1 данного приложения. В таблице константы адсорбции обозначены  $K_i$ , константы скорости -  $k_i$ , где  $i$  – номер соответствующей стадии в механизме, показанном на схеме.

Поделив и умножив оба слагаемых числителя формулы (8.7) и (8.8) на  $C_{Na_2S}$ , введя новые обозначения  $\alpha = \frac{E}{C_0(Na_2S)}$ ,  $\beta = \frac{F}{C_0(Na_2S)}$  и  $\gamma = \frac{I}{C_0(Na_2S)}$  и комбинируя уравнения (8.7) и (8.8), можно получить выражение для зависимости скорости реакции от начальной концентрации обоих жертвенных реагентов и протонов:

$$W = \frac{\alpha \times C_0(Na_2S) + \beta \times C_0(Na_2S) \times C_0(Na_2SO_3) + \gamma \times C_0(H^+) \times C_0(Na_2S)}{(1 + K_{H^+} \times C_0(H^+) + K_{общ} \times C_0(Na_2S) + K_{SO_3} \times C_0(Na_2SO_3))^2}, \quad (8.26)$$

где  $K_{общ}$  (8.26) – обобщенная константа адсорбции сульфид- и гидросульфид-анионов. Согласно аппроксимации экспериментальных данных, представленных на рисунках 8.2 и 8.4б, коэффициенты  $\alpha = 4.4 \pm 0.5$  мкл/мин,  $\beta = 170 \pm 43$  мкл  $M^{-1}$  мин $^{-1}$  и  $\gamma = (8.4 \pm 0.5) \times 10^8$  мкл  $M^{-1}$  мин $^{-1}$ . Ранее подобное уравнение, но только с первым слагаемым  $\alpha \times C_0(Na_2S)$  в знаменателе было предложено в работе [241].

Выражение для скорости (8.26) можно привести к виду.

$$W = \frac{\alpha * [HS^-] + \beta * [S^{2-}] * [SO_3^{2-}] + \gamma * [H^+] * [S^{2-}]}{(1 + K_{H^+} * [H^+] + K_{HS^-} * [HS^-] + K_{S^{2-}} * [S^{2-}] + K_{SO_3^{2-}} * [SO_3^{2-}])^2}. \quad (8.27)$$

Три слагаемых в знаменателе соответствуют лимитированию процесса стадиями (8.16), (8.20) и (8.14). Можно сделать заключение, что в уравнении (8.26) слагаемое  $\alpha \times C_0(Na_2S)$  описывает скорость диссоциации адсорбированного гидросульфид-иона с образованием сульфид-иона,  $\beta \times C_0(Na_2S) \times C_0(Na_2SO_3)$  учитывает вклад в суммарную скорость процесса взаимодействия сульфид- и сульфит-анионов, а  $\gamma \times C(H^+) \times C_0(Na_2S)$  показывает скорость образования  $HS^-$ . Вклад последнего слагаемого становится значительным при низких значениях pH.

Знаменатель уравнения (8.27) показывает, какие субстраты адсорбированы на поверхности ФК. Очевидно, что для полного описания знаменателя выражения 8.26 необходимо ввести слагаемые, описывающие адсорбцию гидроксид-ионов и тиосульфат-ионов. Однако ранее было показано, что константа адсорбции гидроксид-ионов очень мала [241], а концентрация тиосульфат-ионов, образующихся в результате реакции, на 6 порядков меньше концентрации исходных реагентов, поэтому данными

слагаемыми при моделировании скорости получения водорода при малых превращениях субстрата из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  можно пренебречь.

С помощью уравнений (8.6) и (8.7) была проведена аппроксимация данных, описанных в литературе; с помощью уравнения (8.6) аппроксимировали экспериментальные данные, представленные на рисунке 8.1г. Как показано в таблице 8.2, предложенные уравнения с высокой точностью аппроксимируют как собственные экспериментальные данные [290], так и концентрационные зависимости, описанные в литературе.

**Таблица 8.2. Параметры, рассчитанные путем аппроксимации литературных данных и данных, представленных на рисунке 8.1г, уравнениями (8.6) и (8.7)**

ФК	W(Na <sub>2</sub> S)		W(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )			α, мкл/мин	β, мкл/М <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	Ссылка	R <sup>2</sup>
	А, мкл/мин	В, М <sup>-1</sup>	Д, М <sup>-1</sup>	Е, мкл/мин	Ф, мкл/мин				
CdS/полимер	0.021 ± 0.007	1.26 ± 0.04	Не изучалось					[96]	0.99
Cd <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> S	9 ± 1	6.1 ± 0.9	Не изучалось					рисунок 7.1г	0.98
CuS-ZnO	2.6 ± 0.1	2.6 ± 0.2	4 ± 1	0.56 ± 0.07	6 ± 2	1.4 ± 0.2	15 ± 5	[336]	0.98
CdS	208 ± 9	9.9 ± 0.4	6.6 ± 0.6	6 ± 1	282 ± 33	60 ± 12	2820 ± 434	[241]	0.98
CdS-Pt/TiO <sub>2</sub>	0.58 ± 0.14	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	Не изучалось		1.25 ± 0.02	0.81 ± 0.01	[337]	0.99

## 8.2. Исследование механизма ФК получения водорода из водных растворов глицерина и этанола

### 8.2.1. Исследование механизма ФК получения водорода из водных растворов глицерина

Для исследования процесса получения водорода из водных растворов глицерина был использован ФК 1% Pt/Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> (образец В, таблица 6.3). Для выбранного ФК была измерена скорость получения водорода из водных растворов глицерина при различной концентрации гидроксида натрия. Как было указано в разделе 6.1, в нейтральной среде скорость образования водорода близка к нулю, но она растет с добавлением в реакционную смесь раствора щелочи (гидроксида натрия), при этом оптимальной является концентрация 0.05-0.20 М (Рисунок 8.5а) [310].

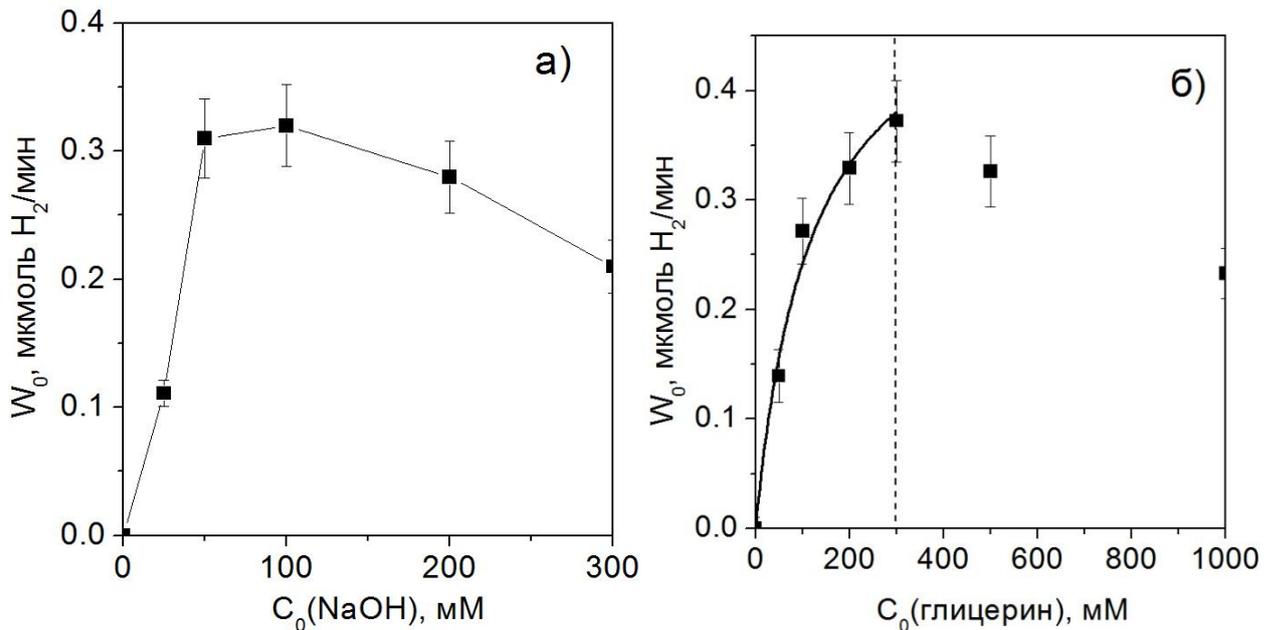


Рисунок 8.5 – Зависимость скорости образования H<sub>2</sub> на ФК

1%Pt/Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> от C<sub>0</sub> (NaOH) (а) и глицерина (б) Условия реакции:

C<sub>кат</sub> = 0.77 г/л; C<sub>0</sub> (глицерин) = 0.2 М (а), C<sub>0</sub> (NaOH) = 0.1 М (б); V<sub>сусп</sub> = 65 мл.

Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11).

Данное наблюдение можно объяснить влиянием кислотности среды на состояние поверхности ФК. Можно полагать [17], что в водных суспензиях на поверхности сульфида кадмия в равновесии находятся различные формы кадмия согласно уравнениям:





Значение изоэлектрической точки, рI (т.е. значение рН, при котором определённая молекула или поверхность не несёт электрического заряда) для сульфида кадмия составляет примерно 6.5. Соответственно, при низких и нейтральных рН преобладают формы  $>\text{CdSH}_2^+$  (рН 4.1-4.3) и  $>\text{CdOH}_2^+$  (рН 5.8-7.7), а в щелочной среде – отрицательно заряженные формы  $>\text{CdS}^-$  (рН 7.3-7.7) и  $>\text{CdO}^-$  (рН 8.9-9.9) [338]. Значение рI для ZnS находится в диапазоне 3.0-8.5, в зависимости от кристаллической структуры сульфида [305]. Таким образом, в щелочной среде поверхность сульфидов кадмия и цинка заряжена отрицательно, причем имеет место замещение поверхностного  $\text{S}^{2-}$  гидроксильными ионами. Гидроксид цинка и гидроксид кадмия имеют значения рI в диапазоне 9.6-11.5 [306]. Следовательно, в данных условиях на поверхности ФК  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}/\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  существуют в основном формы Zn-OH или Zn-O<sup>-</sup> и Cd-OH или Cd-O<sup>-</sup> [215]. При рН ~ 13 глицерин может образовывать анионы  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3^-$ , которые могут конкурировать с гидроксильными группами за места на поверхности твердого раствора сульфидов кадмия и цинка, поэтому добавление NaOH увеличивает адсорбцию органических субстратов на ФК CdS/ZnS [215], что приводит к увеличению скорости ФК получения водорода. При этом дальнейшее добавление в реакционную суспензию щелочи до рН больше 13.5 приводит к термодинамическим затруднениям в ФК образовании водорода в соответствии с уравнением (1.2) [17].

Рисунок 8.5б показывает влияние начальной концентрации глицерина на скорость образования водорода, которая линейно возрастает с увеличением начальной концентрации глицерина в диапазоне низких концентраций (0-100 мМ), затем медленно возрастает до максимума в 300 мМ (2.8% по объему) и начинает падать при более высоких концентрациях [310].

Представленная на рисунке 8.5б зависимость на начальных участках хорошо аппроксимируется моделью Ленгмюра-Хиншельвуда, согласно которой скорость реакции прямо пропорциональна количеству адсорбированных частиц субстрата; при этом при насыщении поверхности ФК частицами субстрата скорость образования

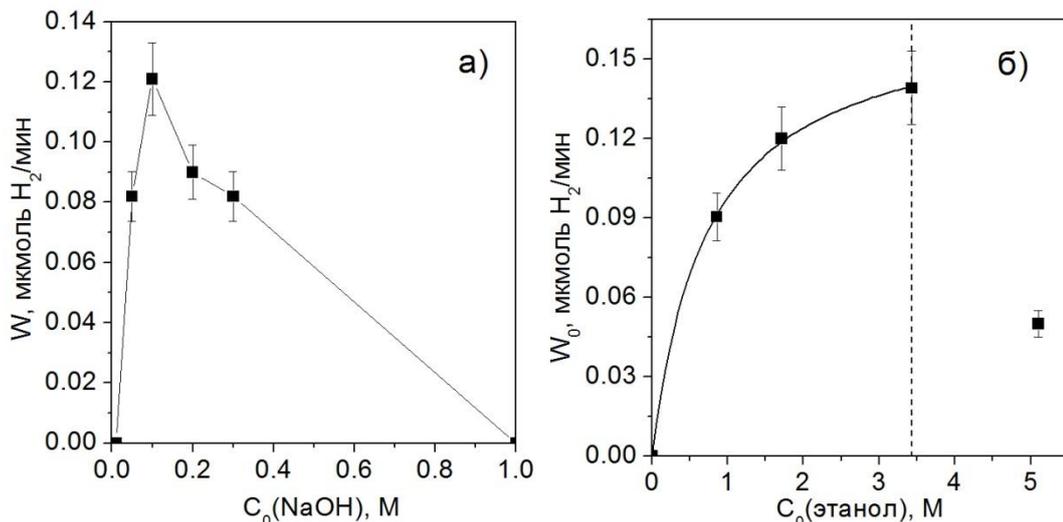
водорода достигает предельного значения. Уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда описывается формулой:

$$W = k \times \frac{K \times C_0}{1 + K \times C_0}, \quad (8.28)$$

где  $W$  – скорость образования  $H_2$  (мкмоль/мин),  $k$  – кажущаяся константа скорости (мкмоль/мин),  $K$  – константа адсорбции субстрата ( $mM^{-1}$ ),  $C_0$  – начальная концентрация глицерина (мМ). Как показано на рисунке 7.5а, экспериментальные данные для малых концентраций глицерина хорошо аппроксимируется уравнением (8.28) при следующих параметрах:  $k = 0.53 \pm 0.05$  мкмоль/мин,  $K = 0.008 \pm 0.002$   $mM^{-1}$  [310].

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что наивысшая скорость образования водорода под действием видимого света с длиной волны более 420 нм в присутствии ФК 1% Pt/Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> –  $0.37 \pm 0.04$  мкмоль  $H_2$ /мин достигается при следующих условиях:  $C_0$  (глицерин) = 0.3 М,  $C_0$  (NaOH) = 0.1 М,  $C_{кат}$  = 0.77 г/л. Данному значению скорости получения водорода соответствует величина  $\Phi = 4.8\%$  (в пересчете на один перенесенный электрон).

### 8.2.2. Исследование механизма ФК получения водорода из водных растворов этанола



**Рисунок 8.6 – Зависимость начальной скорости образования  $H_2$  на ФК 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> от  $C_0$  (NaOH) (а) и этанола (б). Условия реакции:  $C_{кат}$  = 0.77 г/л;  $C_0$  (этанол) = 1.7 М (а),  $C_0$  (NaOH) = 100 мМ (б);  $V_{суп}$  = 65 мл. Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11).**

Для подбора оптимальных условий проведения ФК процесса было изучено влияние рН среды, концентрации органического субстрата и массы катализатора на скорость получения водорода под действием видимого света. Для экспериментов использовали ФК 1%Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/ε-Zn(OH)<sub>2</sub>/2D β-Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO (С80, таблица 6.6). Из данных, представленных на рисунке 7.6а, видно, что с ростом рН скорость реакции увеличивается, достигает максимального значения (0.12 мкмоль/мин, рН = 13.0), а затем снижается до нулевого значения (рН = 14.0). Полученную зависимость можно объяснить следующим образом [314].

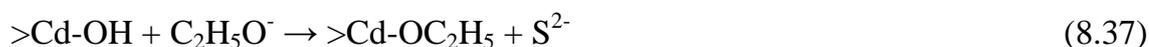
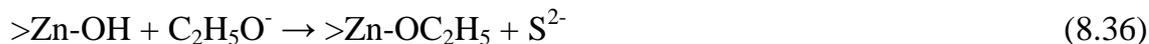
В щелочной среде на поверхности ФК происходят следующие реакции [215]:



Одновременно с этим в водном растворе этанола при высоких значениях рН образуется этилат-анион.



Далее в результате реакции обмена происходит адсорбция этилат-аниона на поверхность ФК:



Значения концентрации этилат-анионов в растворе при различных рН, рассчитанные исходя из кислотно-основного равновесия, представлены в таблице 8.3.

**Таблица 8.3 – Влияние рН реакционной среды на концентрацию этилат-анионов в водном растворе**

рН	Концентрация NaOH, М	Концентрация C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> , М
12.0	0.01	0.007
12.7	0.05	0.022
13.0	0.10	0.033
13.3	0.20	0.050
13.5	0.30	0.062
14.0	1.00	0.118

В случае  $\text{pH} = 12.0$  в растворе этилат-анионы практически отсутствуют (их доля составляет 0.4%), а при  $\text{pH} = 12.7$  концентрация этилат-ионов невелика (1.3%), поэтому адсорбция этанола и, следовательно, скорость реакции малы. Оптимальная концентрация щелочи для проведения ФК процесса составляет 0.1 М, дальнейший ее рост приводит к увеличению содержания этилат-анионов в растворе. Одновременно с ростом  $\text{pH}$  на поверхности ФК происходят следующие превращения:



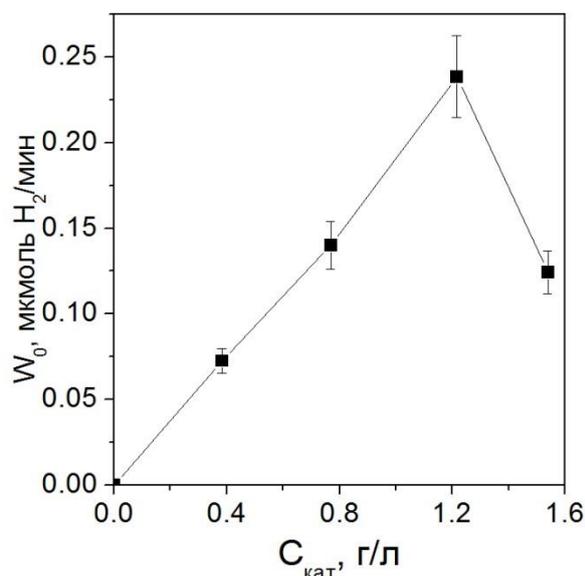
Поскольку отрицательно заряженные частицы отталкиваются друг от друга, то величина адсорбции этанола и скорость реакции уменьшаются, а при  $\text{pH} = 14.0$  прекращается фотокаталитическое образование водорода.

В следующих экспериментах изучалась зависимость скорости получения водорода от концентрации органического субстрата (см. рисунок 8.6б). Как и в случае ФК получения водорода из водных растворов глицерина, представленная зависимость при малых концентрациях субстрата с высокой точностью аппроксимируется уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда (8.28) с параметрами  $k = 1.70 \pm 0.006$  мкмоль/мин,  $K = 1.35 \pm 0.05 \text{ M}^{-1}$  или  $0.00135 \pm 0.00005 \text{ mM}^{-1}$ . Видно, что параметры аппроксимации имеют тот же порядок величин, что и для ФК образования водорода из водных растворов глицерина.

Следует отметить [17], что модель Ленгмюра-Хиншельвуда изначально применяли для описания одностадийных каталитических превращений адсорбированных частиц, тогда как процесс ФК получения водорода из водных растворов органических веществ является многостадийным. Как показано на рисунках 8.5 и 8.6, данная модель достаточно удовлетворительно описывает процесс ФК образования водорода при малых концентрациях субстрата, когда скорость процесса лимитируется диффузией и адсорбцией реагентов на поверхности ФК, а непосредственно процесс окисления субстрата на поверхности протекает с очень высокой скоростью [339, 340]. При этом фотогенерированная дырка напрямую или через образование ОН-радикала окисляет молекулу органического вещества, а электрон восстанавливает воду с образованием молекулярного водорода, а основным побочным процессом является рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок. Тем не менее, реальный механизм ФК образования водорода является более сложным. Так, при

исследовании процесса образования водорода из водных растворов метанола на ФК Pt/TiO<sub>2</sub> методом ИК-спектроскопии *in situ* было обнаружено, что субстрат быстро окисляется в метоксид-радикал, и скорость реакции фотогенерированных дырок с метоксид-радикалом значительно выше, чем скорость рекомбинации электрон-дырочных пар [341]. Данный пример показывает, что при высокой концентрации субстрата возможно быстрое образование стабильных интермедиатов на поверхности ФК. Это уменьшает число активных центров и уменьшает скорость ФК образования водорода. Также возможна конкуренция органических веществ с водой при взаимодействии с фотогенерированными дырками, что снижает вероятность образования активных окисляющих частиц – ОН-радикалов [240].

Скорость любого ФК процесса находится в прямой зависимости от количества фотонов, поглощенных ФК. Поэтому для достижения максимальной кажущейся квантовой эффективности концентрация ФК должна обеспечивать максимальное поглощение падающих фотонов.



**Рисунок 8.7 – Зависимость скорости реакции получения водорода из водных растворов этанола от концентрации ФК. Условия реакции:  $C_0$  (этанол) = 3.4 М (а),  $C_0$  (NaOH) = 0.3 М (б);  $V_{сусп}$  = 65 мл. Источник света: ртутная лампа ДРШ-100 (светофильтр ЖС-11).**

Зависимость скорости получения водорода от концентрации ФК 1% Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> показана на рисунке 8.7. С ростом концентрации ФК в суспензии линейно увеличивается скорость реакции, поскольку растет количество адсорбционных центров. При дальнейшем повышении содержания ФК суспензия

становится непрозрачной, усиливается рассеяние света и уменьшается доля поглощенного излучения, что приводит к снижению скорости реакции [243].

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что наивысшая скорость образования водорода под действием видимого света с длиной волны более 420 нм в присутствии ФК 1% Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> – 0.24±0.02 мкмоль H<sub>2</sub>/мин достигается при следующих условиях: C<sub>0</sub> (этанол) = 3.4 М, C<sub>0</sub> (NaOH) = 0.3 М, C<sub>кат</sub> = 1.2 г/л. Данному значению скорости получения водорода соответствует величина Φ = 3.9% (в пересчете на 2 электрона).

К сожалению, сложный механизм ФК образования водорода из водных растворов органических веществ не позволил предложить полные эмпирические уравнения, описывающие зависимости скорости от различных параметров, таких как концентрация субстрата и pH, как это было сделано в случае образования водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

### 8.3. Заключение

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что скорость получения водорода в водных суспензиях полупроводниковых ФК, как и ожидалось, зависит от конкретных условий проведения эксперимента, таких как pH реакционной суспензии, концентрация субстрата и ФК. Установлены кинетические зависимости ФК получения водорода при варьировании указанных параметров.

Так, для ФК образования водорода под действием видимого света с длиной волны более 420 нм из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> наивысшая скорость в присутствии ФК CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S и Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S наблюдалась при следующих условиях: C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>S) = 0.1 М, C<sub>0</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) = 0.1 М, C<sub>кат</sub> ~ 1 г/л и pH = 7-8. Определяющее влияние на скорость получения водорода оказывает понижение pH исходного раствора Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> путем добавления кислоты. Наивысшая скорость образования водорода под действием видимого света с длиной волны более 420 нм из водных растворов глицерина и этанола в присутствии 1% Pt/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> достигается при концентрации ФК ~ 1 г/л и начальной концентрации глицерина 0.1-0.5 М и этанола 0.9-3.5 М, при этом pH реакционной суспензии должен находиться в сильно щелочной области – 13.0-13.5. Получение водорода с заметной скоростью возможно лишь при добавлении в реакционную смесь значительных количеств щелочи.

Было показано, что при малых концентрациях субстрата процесс ФК получения водорода из водных растворов этанола и глицерина подчиняется механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. В случае получения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  на основании экспериментальных данных и анализа литературы были предложены уравнения, описывающие скорость ФК выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  в зависимости от начальных концентраций субстрата и pH. Предложенные модели с достаточно высокой точностью аппроксимируют как экспериментальные данные, так и концентрационные зависимости, описанные в литературе.

Следует отметить, что для выявления детальной природы и механизма ФК превращений на суспензиях полупроводников использовать стандартные кинетические приемы достаточно сложно, поскольку, необходимо учитывать особенности поглощения света и возможный скрыто-радикальный механизм элементарных стадий протекающих процессов.

## ВЫВОДЫ

1. Продемонстрирована возможность получения водорода под действием излучения УФ-диапазона из водных растворов органических и неорганических доноров электронов в присутствии ФК на основе диоксида титана. Показано, что ФК разложение фосфорорганических веществ в водных растворах в анаэробных условиях на платинированном  $\text{TiO}_2$  происходит с образованием водорода. Впервые предложено уравнение полного анаэробного разложения фосфорорганических веществ с выделением водорода. Наиболее активным ФК получения водорода оказался 1% Pt/Degussa P25, приготовленный методом фотонанесения платины на  $\text{TiO}_2$ .

2. Найдены активные ФК на основе платинированного  $\text{TiO}_2$  для получения водорода из водных растворов неорганического донора электронов  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  и кислорода из водных растворов акцептора электронов  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Скорость получения водорода из водных растворов органических доноров электронов на порядок выше, чем при использовании для этой цели ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вследствие их низкой адсорбции на поверхности диоксида титана.

3. Показано, что для эффективного выделения  $\text{H}_2$  из водных растворов этанола под действием видимого света необходимы композитные образцы, состоящие из твердых растворов сульфидов кадмия и цинка и гидроксидов переходных металлов. В таких системах возникают гетеропереходы полупроводник – полупроводник и улучшается адсорбция органических веществ. Для эффективного выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  в большей степени подходят системы на основе  $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$  с нанесенными со-катализаторами на основе сульфидов переходных металлов ( $\text{NiS}$ ,  $\text{CuS}$ ) с массовой долей до 1% и фотокатализаторы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ . Со-катализаторы при этом выступают как акцепторы электронов и переносчики заряда, что способствует разделению электрон-дырочных пар и увеличению квантовой эффективности целевого процесса.

Так, в реакции выделения  $\text{H}_2$  из водных растворов этанола высокую квантовую эффективность и активность показала система 1%Pt/ $\epsilon$ -Zn(OH) $_2$ /ZnO/ $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$  (до 3.4 ммоль  $\text{ч}^{-1}\text{г}^{-1}$  и 6%), в присутствии которой скорость выделения  $\text{H}_2$  линейно возрастает с ростом массовой доли гидроксида цинка эpsilon-модификации.

Для системы  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  наиболее перспективными являются фотокатализаторы на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка с отношением  $\text{Cd}/\text{Zn} = 3/7$  и нанесенными со-катализаторами ( $\text{CuS}$  и  $\text{NiS}$ ); активность такой системы достигала  $8 \text{ ммоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ , квантовая эффективность – 29%. Показано, что гидротермальная обработка  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , сопровождающаяся образованием  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ , повышает активность образцов в 7.5 раз, тогда как нанесение благородных металлов – в 2-3 раза. Активность фотокатализатора  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$  достигала  $8 \text{ ммоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ , а нанесение золота на поверхность данного образца обеспечило активность  $18 \text{ ммоль H}_2 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , величина  $\Phi$  при этом составила 44% в расчете на **один перенесенный электрон**, что является очень высоким значением для сульфидных фотокатализаторов.

4. Предложена новая методология изучения трансформации структуры фотокатализаторов в объеме и на поверхности, включающая циклические эксперименты по выделению  $\text{H}_2$  и изучение фотокатализатора на разных стадиях реакции комплексом физико-химических методов, включая РФА, РФЭС и ПЭМ. В ходе таких циклических экспериментов под действием видимого излучения было впервые показано, что фотокатализатор в ходе выделения  $\text{H}_2$  подвергается различным трансформациям, сопровождающимся увеличением скорости реакции, причем конечное состояние активного компонента не зависит от его начальной формы. Так, в реакции выделения  $\text{H}_2$  из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  фотокатализаторы состава  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  и  $\text{Cu}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  трансформируются в  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ; в выделении водорода из водных растворов этанола  $1\% \text{Pt}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/2\text{D}$  бета- $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $1\% \text{Pt}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ -аморфный/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  трансформируются в  $1\% \text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{эпсилон-Zn}(\text{OH})_2$ .

5. В ходе исследования дезактивации фотокатализаторов  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  из водных растворов этанола и  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  под действием видимого света показано, что в случае органических доноров электронов основной причиной дезактивации является частичное растворение сульфида кадмия с образованием его карбоната, в то время как при использовании для этой цели системы  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  дезактивация происходит за счет укрупнения наночастиц  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . Обнаружено, что скорость образования  $\text{H}_2$  при использовании этанола за 6 ч облучения снижается в 7 раз, а в случае сульфид/сульфитной системы за 12 ч – всего на 20%. Следовательно, система  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  защищает фотокатализаторы на основе  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  от фотокоррозии. Доказано, что комбинирование твердых растворов с более широкозонными полупроводниками –  $\text{TiO}_2$ ,

ZnS, Zn(OH)<sub>2</sub> – увеличивает стабильность фотокатализаторов за счет стабилизации размера частиц Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S.

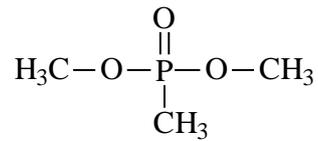
6. Установлены кинетические зависимости фотокаталитического получения H<sub>2</sub> при варьировании таких параметров, как начальная концентрация субстрата, концентрация фотокатализатора и pH. Эти зависимости позволяют выбрать оптимальные условия для достижения максимальной скорости выделения H<sub>2</sub> в присутствии различных фотокатализаторов и субстратов. Анализ экспериментальных и литературных данных позволил предложить уравнения, описывающие скорость фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола, глицерина и Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Предложенные модели с достаточно высокой точностью аппроксимируют как экспериментальные данные, так и описанные в литературе концентрационные зависимости.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

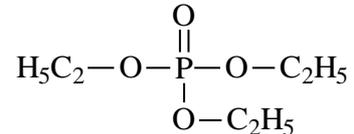
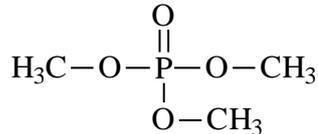
Автор выражает свою признательность В. Н. Пармону за поддержку в планировании и проведении исследований. Особую благодарность автор выражает бывшим и настоящим сотрудникам Группы фотокатализа: Д.В. Козлову, Д.В. Марковской, А.Ю. Куренковой, Т.П. Любиной, П. А. Колинко, Д. С. Селищеву, Е. Ю. Коровину, М.А. Федотенко.

Данная работа была бы невозможной без помощи сотрудников Института катализа: С.В. Черепановой (анализ образцов методом РФА), В.В. Каичева, А.А. Сараева (анализ методом РФЭС), Е.Ю. Герасимова, О.А. Стонкус (электронная микроскопия), Жданову А.А. (элементный анализ), Т.И. Ефименко (исследование текстурных характеристик), Е.В. Пархомчук, В.С. Семейкиной и Н. Саньковой (синтез диоксида титана с регулируемой пористой структурой).

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ



ДММФ – диметилметилфосфонат



ТМФ – триметилфосфат

ТЭФ – триэтилфосфат

БДДТ – изотерма адсорбции Бранауэра-Деминга-Деминга-Теллера

ДДА - додециламин

МХВ – мягкое химическое восстановление

ПАВ – поверхностно-активное вещество

РФА – рентгено-фазовый анализ

РФЛА – рентгено-флуоресцентный элементный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СДО – спектры диффузного отнажения

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия

СТ – сульфат титанила

УФ – ультрафиолет

ФН – фотонанесение

Φ – кажущаяся квантовая эффективность

ФК – фотокатализатор, фотокаталитическое/ий/ая

С – концентрация

С<sub>0</sub> – начальная концентрация

Degussa P25 – фотокатализатор, TiO<sub>2</sub>, 70% анатаз и 30% рутил, S<sub>уд</sub> 40-50 м<sup>2</sup>/г.

e – электрон

E<sub>a</sub> – энергия активации

h<sup>+</sup> – дырка

Hombikat UV-100, Hombifine N – фотокатализаторы,  $\text{TiO}_2$ , 100 % анатаз,  $S_{\text{уд}}$  340  $\text{м}^2/\text{г}$ .

$m/z$  – отношение молярной массы иона к заряду

$M_w$  – молярная масса

P25 –  $\text{TiO}_2$  Degussa P25

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/К\*моль

$S_{\text{уд}}$  – удельная площадь поверхности,  $\text{м}^2/\text{г}$

$T$  – температура, К

ТОС – общий органический углерод

$V$  – объем

$W$  – скорость реакции

$W_0$  – начальная скорость реакции

$W_{\text{ТОС}}$  – средняя скорость убыли общего органического углерода

$\theta$  – степень заполнения поверхности

**ЛИТЕРАТУРА**

- 1 Семенов, Н.Н., Наука и жизнь – 1972. – Т. 10. - N 11. – P. 25-32.
- 2 Kawai, T., Sakata, T. Photocatalytic decomposition of gaseous water over  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ - $\text{RuO}_2$  surfaces // Chem. Phys. Lett. – 1980. – V 72. – P. 87-89.
- 3 Sato, S., White, J.M. Photodecomposition of water over  $\text{Pt/TiO}_2$  catalysts// Chem. Phys. Lett. – 1980. – V 72. – P. 83-86.
4. Zamaraev, K.I., Parmon, V.N. Potential methods and perspectives of solar energy conversion via photo catalytic processes // Catal. Rev. Sci. Eng. – 1980. - V 22. – P. 261-324.
- 5 Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. – М.: Мир, 1986. – 632 с.
- 6 Turner, J.A. Sustainable Hydrogen Production // Science – 2004. – V 305. P. 972-974.
- 7 Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature – 1972. - V 238. – P. 37-38.
- 8 Савинов, Е.Н. Фотокатализ окислительно-восстановительных реакций в водных растворах с участием дисперсных металлов и полупроводников: Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.15 / Е.Н. Савинов. ИК СО РАН. – Новосибирск, 1993. – 345 с.
- 9 Груздков, Ю.А., Савинов, Е.Н., Пармон. В.Н. Фотокаталитические свойства коллоидных сульфидов металлов в реакции разложения сероводорода в водных растворах. // Химия высоких энергий. - 1986. - Т. 20. - N 5. - С. 445-448.
- 10 Махмадмуродов, А., Груздков, Ю.А., Савинов, Е.Н., Пармон, В.Н. Фотокаталитическое разложение сероводорода на иммобилизованных на катионнообменной пленке сульфидах кадмия и цинка // Кинетика и катализ - 1986. - Т.27. - N 1. - С.133-137.
- 11 Груздков. Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. Формальная кинетика гибели неосновных носителей заряда, фотогенерированных в малых полупроводниковых частицах // Химическая физика - 1988. - Т. 7. - N 1. - С. 44-50.
- 12 Li, Y.X., Lu, G.X., Li, S.B. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized  $\text{TiO}_2$  // Appl. Catal. A – 2001. – V 214. – P.179-185.
- 13 Zhu, J., Zäch, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production // Curr. Opin. Colloid. In. – 2009. – V 14. – P. 260-269.

- 14 Chen, J., Lin, Sh., Yan, G., Yang, L., Chen, X. Preparation and its photocatalysis of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  nano-sized solid solution with PAMAM as a template // *Catal. Commun.* – 2008. – V 9. – P. 65-69.
- 15 Sang, H.X., Wang, X.T., Fan, C.C., Wang, F. Enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$  production from glycerol solution over  $\text{ZnO}/\text{ZnS}$  core/shell nanorods prepared by a low temperature route // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2012. – V 37. – P. 1348-1355.
- 16 Kozlova, E.A., Vorontsov, A.V. Photocatalytic hydrogen emission from aqueous solutions of organophosphorous compounds // *Int. J. Hydrogen Energy* - 2010. - V 35. - P. 7337-7343.
- 17 Козлова, Е.А., Пармон, В.Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // *Успехи химии* – 2017. – Т. 86. – N 9. - С. 870-906.
- 18 Kudo, A., Omori, K., Kato, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline  $\text{BiVO}_4$  Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. - V 121. – P. 11459-11467.
- 19 Hitoki, G., Ishikawa, A., Takata, T., Kondo, J.N., Hara, M., Domen, K.  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  as a Novel Visible Light-Driven Photocatalyst ( $\lambda < 600 \text{ nm}$ ) // *Chem. Lett.* – 2002. - V 31. – P. 736-737.
- 20 Hitoki, G., Takata, T., Kondo, J.N., Hara, M., Kobayashi, H., Domen., K. An oxynitride,  $\text{TaON}$ , as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ( $\lambda \leq 500 \text{ nm}$ ) // *Chem. Commun.* – 2002. - V 38. – P. 1698-1699.
- 21 Maeda, K., Teramura, K., Lu, D., Takata, T., Saito, N., Inoue, Y., Domen, K. Photocatalyst releasing hydrogen from water // *Nature* – 2006. – V 440. – P. 295.
- 22 Liao, L., Zhang, Q., Su, Z., Zhao, Z., Wang, Y., Li, Y., Lu, X., Wei, D., Feng, G., Yu, Q., Cai, X., Zhao, J., Ren, Z., Fang, H., Robles-Hernandez, F., Baldelli, S., Bao, J. Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline  $\text{CoO}$  photocatalyst // *Nat. Nanotechnol.* – 2014. – V 9. – P. 69-73.
- 23 Yi, Z.G., Ye, J.H., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S.X., Stuart-Williams, H., Yang, H., Cao, J.Y., Luo, W.J., Li, Z.S., Liu, Y., Withers, R.L. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation // *Nat. Mater.* - 2010. – V 9. – P. 559-564.

- 24 Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J., Domen, K., Antonietti, M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light // *Nat. Mater.* – 2009. – V 8. – P. 76-80.
- 25 Wu, N.,L., Lee, M.,S. Enhanced TiO<sub>2</sub> photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution // *Inter J Hydrogen Energy*, – 2004. – V 29. – P. 1601–1605.
- 26 Bamwenda, G., R., Arakawa, H. The photoinduced evolution of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> from a WO<sub>3</sub> aqueous suspension in the presence of Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> // *Solar Cells.* – 2001. – V 70. – P. 1-14.
- 27 Kozlova, E.,A., Korobkina T., P., Vorontsov, A., V. Overall water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst with Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> shuttle charge transfer system // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2009. – V 34. – P. 138-146.
- 28 Kudo, A., Niishiro, R., Iwase, A., Kato, H. Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts // *Chem. Phys.* – 2007. – V 39. – P. 104–110.
- 29 Ohno, T., Fujihara, K., Saito, S. Matsumura, M., Forwarding reversible photocatalytic reactions on semiconductor particles using an oil/water boundary // *Solar Cells* – 1997. – V 45. – P. 169–174.
- 30 Abe, R., Sayama, K., Domen, K., Arakawa, H. A new type of water splitting system composed of two different TiO<sub>2</sub> photocatalysts (anatase, rutile) and a IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V 344. – P. 339–344.
- 31 He, K., Xie, J., Luo, X., Wen, J., Ma, S., Li, X., Fang, Y., Zhang, X. Enhanced visible light photocatalytic H<sub>2</sub> production over Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/WO<sub>3</sub> nanorods nanocomposites loaded with Ni(OH)<sub>x</sub> cocatalysts // *Chin. J. Catal.* – 2017. – V 38. – P. 240-252.
- 32 Bae, S.W., Ji, S.M., Hong, S.J., Jang, J.W., Lee, J.S. Photocatalytic overall water splitting with dual-bed system under visible light irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2009. – V 34. – P. 3243-3249.
- 33 Sasaki, Y., Iwase, A., Kato, H., Kudo, A. The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation // *J. Catal.* – 2008. – V 259. – P. 133-137.
- 34 Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y., Arakawa, H. A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2002. – V 148. – P. 71-77.

- 35 Kozlova, E.A., Korobkina, T.P., Vorontsov, A.V., Parmon, V.N. Enhancement of the O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> photoproduction rate in a Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>-TiO<sub>2</sub> system by the TiO<sub>2</sub> surface and structure modification // *Appl. Catal. A* – 2009. – V 367. – P. 130-137.
- 36 Nguyen, V.-H., Wu, J.C.S. Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO<sub>2</sub> reduction // *Appl. Catal. A* – 2018. – V 550. – P. 122-141.
- 37 Цидильковский, И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика. – М.: Наука, 1972. – 640 с.
- 38 Гуревич, Ю.Я., Плесков, Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
- 39 Козлов, Д.В. Изучение кинетических закономерностей фотокаталитического окисления паров органических веществ на диоксиде титана: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Д.В. Козлов. ИК СО РАН. – Новосибирск, 2002. – 163 с.
- 40 Puga, A. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V 315. – P. 1-66.
- 41 Li, X., Yu, J., Low, J., Fang, Y., Xiao, J., Chen, X. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting // *J. Mater. Chem. A* – 2015. – V 3. – P. 2485-2534.
- 42 Alexander, B.D., Kulesza, P.J., Rutkowska, L., Solarska, R., Augustynski, J. Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V 18. – P. 2298-2303.
- 43 Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., Sorrell, C.C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2002. – V 27. – P. 991-1022.
- 44 Пармон, В.Н. Сероводород как сырье для получения водорода // *Журнал общей химии.* - 1992. - Т.62. - N 8. - С.1703-1709.
- 45 Preethi, V., Kanmani, S. Photocatalytic hydrogen production // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2013. - V 16. – P. 561-575.
- 46 Li, Yu., He, F., Peng, Sh., Lu, G., Li, Sh. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from NaCl saltwater over ZnS<sub>1-x-0.5y</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-ZnO under visible light irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2011. – V 36. – P. 10565-10573.

- 47 Buehler, N., Meier, K., Reber, J.F. Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V 88. – P. 3261-3268.
- 48 Любина, Т.П., Козлова, Е.А. Новые фотокатализаторы на основе сульфидов кадмия и цинка для выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$  при облучении видимым светом // *Кинетика и катализ* – 2012. – Т. 53. – N 2. – С. 197-205.
- 49 Braslavsky, S.E., Braun, A.M., Cassano, A.E., Emeline, A.V., Litter, M.I., Palmisano, L., Parmon, V.N., Serpone, N. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011) // *Pure. Appl. Chem.* – 2011. – V 83. – P. 931-1014.
- 50 Kudo, A., Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V 38. – P. 253-278.
- 51 Domen, K., Kondo, J.N., Hara, M., Takata, T. Photo- and Mechano-Catalytic Overall Water Splitting Reactions to Form Hydrogen and Oxygen on Heterogeneous Catalysts // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. – V 73. – P. 1307-1331.
- 52 Ikeda, S., Takata, T., Komoda, M., Hara, M., Kondo, J.N., Domen, K., Tanaka, A., Hosono, H., Kawazoe, H. Mechano-catalysis – a novel method for overall water splitting // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V 1. – 4485-4491.
- 53 Patent 101623645 China. Preparation for p-n junction hollow sphere and application in photocatalytic hydrogen production by water decomposition / Zhang, Y., Li, X., Min, C., Wang, Y., Li, S.; Xi'an University of Architecture & Technology (China) – 13.01.2010, Faming Zhuanli Shenqing. – 15 pp. (Chem. Abstr. - 2010:61291).
- 54 Patent 101623644 China. Preparation for compound hollow sphere  $\text{CdS}-\text{TiO}_2^*$  and application in photocatalytic hydrogen production by water decomposition / Zhang, Y., Min, C., Li, X., Wang, Y., Li, S.; Xi'an University of Architecture & Technology (China) – 13.01.2010, Faming Zhuanli Shenqing. – 17 pp. (Chem. Abstr. - 2010:61316).
- 55 Patent 20070062620 South Korea. Novel visible light metal oxide photocatalysts for photocatalytic decomposition of hydrogen sulfide, and photohydrogen production method under visible light irradiation using the photocatalysts / Ook, B.J., Jin, M.S., Ju, C.H., Wee, L.C.; Korea Research Institute Of Chemical Technology (Korea) – 18.06.2008, Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo. (Chem. Abstr. - 2007:1374574).
- 56 Patent 2332544 Canada. CdZnMS photocatalyst including cations for water decomposition and preparation thereof and method for producing hydrogen by use of the same / Chul, P.D.,

Ook, B.J.; Korea Research Institute Of Chemical Technology (South Korea), Chonggu Co., Ltd. (South Korea) – 22.08.2001, Jpn. Kokai Tokkyo Koho. – 11 pp. (Chem. Abstr. - 2001:624006).

57 Patent 6517806 USA. Cadmium zinc sulfide photocatalyst doped with cation, manufacture of manufacture of hydrogen using the same / Chul, P.D., Ook, B.J.; Korea Research Institute Of Chemical Technology (South Korea), Chonggu Co., Ltd. (South Korea) – 11.02.2003, Jpn. Kokai Tokkyo Koho. – 8 pp. (Chem. Abstr. - 2001:624006).

58 Patent 101157044 China. Ni doping  $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$  micrometre ball photocatalyst and preparation method / Guo, L., Zhang, X., Jing, D.; Xi'an Jiaotong University (China) – 13.01.2010, Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu. - 14 pp. (Chem. Abstr. - 2008:458043).

59 Patent 4655891 USA. Process for the photochemical dehydrogenation of alcohols with semiconductor powder suspensions / Ward, M.D., Brazdil, Jr., J.F., Grasselli, R.K.; The Standard Oil Company (USA) – 07.04.1987, U.S. – 5 pp. (Chem. Abstr. - 1987:524463).

60 Пат. 2238145 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В01J 27/043, В01J 23/06, В01J 23/80, В01J 23/843, С01В 3/06. Способ приготовления CdS-фотокатализатора для получения водорода и способ получения водорода с его применением / Парк Д.-Ч., Баег Й.-О.; патентообладатели Чунггу Ко., Лтд., Кореа Рисерч Инститьют оф Кемикэл Технолоджи. – опубл. 20.10.2004, Бюл. № 29.

61 Пат. 2175888 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В01J 27/049, В01J 27/04, В01J 23/06, В01J 37/03, С01В 3/06. CdS-фотокатализатор для получения водорода, его приготовление и способ получения водорода с его применением / Парк Д.-Ч., Баег Й.-О.; патентообладатели Кореа Рисерч Инститьют оф Кемикэл Технолоджи., Чунггу Ко., Лтд. – опубл. 20.11.2001, Бюл. № 32.

62 Пат. 2199390 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В01J 27/049, В01J 27/051, В01J 27/04, В01J 23/06, В01J 37/03, С01В 3/06. Включающий катионы CdZnMS фотокатализатор для разложения воды, его приготовление и способ получения водорода с его применением / Парк Д.-Ч., Баег Й.-О.; патентообладатели Кореа Рисерч Инститьют оф Кемикэл Технолоджи., Чунггу Ко., Лтд. – опубл. 27.02.2003, Бюл. № 6.

63 Пат. 2322498 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С12N9/00, С12N11/00. Фотобиокатализатор для образования водорода, способ его приготовления и

фотохимический способ получения водорода / Никандров В.В., Надточенко В.А., Карлова М.Г., Саркисов О.М.; патентообладатели Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН), Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН. – опубл. 20.04.2008, Бюл. № 11. - 11 с.

64 Пат. 2287365 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> B01J 21/06, B01J 23/755, B01J 23/86, B01J 35/04, B01J 35/10, B01J 37/00, C01B 3/06, C02F 1/32. Катализатор фотохимических реакций на основе диоксида титана и способ его получения / Манорик П.А., Ермохина Н.И., Литвин В.И., Ильин В.Г., Кучмий С.Я., Строюк А.Л., Федоренко М.А., Коржак А.В., Бухтияров В.К., Гранчак В.М., Шульженко А.В.; патентообладатели Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной Академии наук Украины, Манорик П.А., Ермохина Н.И., Литвин В.И., Ильин В.Г., Кучмий С.Я., Строюк А.Л., Федоренко М.А., Коржак А.В., Бухтияров В.К., Гранчак В.М., Шульженко А.В. - опубл. 20.11.2006, Бюл. № 32. - 76 с.

65 Patent 20090072745 South Korea. Method to synthesize mesoporous titania for photocatalytic hydrogen production / C.W. Yong, N. Lakshminarasimhan; Postech Academy – Industry Foundation (South Korea) – 02.07.2009, Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo. – 15 pp. (Chem. Abstr. - 2009:827645).

66 Пат. 1732621 СССР, МПК<sup>7</sup> C01B 3/02. Фотокаталитическая композиция для получения молекулярного водорода / Коржак А.В., Кучмий С.Я., Тельбиз Г.М., Губа Н.Ф., Ильин В.Г., Крюков А.И., Походенко В.Д.; заявитель Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского. – опубл. 15.11.1994.

67 Patent 2004330074 Japan. Photocatalyst, its manufacturing method, and method of production of hydrogen by use of the photocatalyst / K., Yoshifumi; Kusumoto Yoshifumi (Japan) – 25.11.2004, Jpn. Kokai Tokkyo Koho. - 5 pp. (Chem. Abstr. - 2004:1013934).

68 Пат. 1550827 СССР, МПК<sup>7</sup> C01B3/00. Фотокаталитическая композиция для получения водорода / Коржак А.В., Губа Н.Ф., Кучмий С.Я., Крюков А.И., Походенко В.Д.; заявитель Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского. – опубл. 15.02.1994.

69 Patent 6248218 USA. Closed cycle photocatalytic process for decomposition of hydrogen sulfide to its constituent elements / Linkous, C.A., Muradov, N.Z.; Linkous; Clovis A., Muradov; Nazim Z. (USA) – 19.06.2001, U.S. – 8 pp. (Chem. Abstr. - 2001:446359).

- 70 Patent 7608557 USA. Highly active photocatalyst and process for producing the same / Tohji, K., Kishimoto, A., Atarashi, T.; Nittetsu Mining Co., Ltd. – 27.10.2009, PCT Int. Appl. – 29 pp. (Chem. Abstr. - 2004:2771).
- 71 Patent 4484992 USA. Process for the production of hydrogen by means of heterogeneous photoredox catalysis / Buhler, N., Reber, J.F., Meier, K., Rusek, M.; Ciba-Geigy Corporation (Switzerland) – 27.10.1984, Eur. Pat. Appl. – 30 pp. (Chem. Abstr. - 1983:74816).
- 72 Patent 4889604 USA. Process for the photocatalytic decomposition of water into hydrogen and oxygen / Khan, M.M.T., Bhardwaj, R.C.; Council of Scientific & Industrial Research (India) – 26.12.1989, Eur. Pat. Appl. – 9 pp. (Chem. Abstr. - 1989:460429).
- 73 Ye, S., Wang, R., Wu, M.-Z., Yuan, Y.-P. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction // Appl. Surf. Sci. – 2015. – V 358. – P. 15.
- 74 Савинов Е.Н., Груздков Ю.А., Пармон В.Н. Суспензии полупроводников с микрогетеропереходами - новый тип высокоэффективных фотокатализаторов получения водорода из водных растворов сероводорода или сульфид-иона // Химическая физика. - 1988. - Т.7. - N 8. - С.1070-1081.
- 75 Алферов, Ж.И. Физика и жизнь. – М.: Наука, 2000. – 255 с.
- 76 Zhang, J., Xu, Q., Feng, Z., Li, M., Li, C. Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> // Angew. Chem., Int. Ed. – 2008. – V 47. – P. 1766-1769.
- 77 Wang, X., Xu, Q., Li, M., Shen, S., Wang, X., Wang, Y., Feng, Z., Shi, J., Han, H., Li, C. Photocatalytic Overall Water Splitting Promoted by an  $\alpha$ - $\beta$  phase Junction on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Angew. Chem., Int. Ed. – 2012. – V 51. – P. 13089-13092.
- 78 Sui, Y., Liu, J., Zhang, Y., Tian, X., Chen, W. Dispersed conductive polymer nanoparticles on graphitic carbon nitride for enhanced solar-driven hydrogen evolution from pure water // Nanoscale – 2013. – V 5. – P. 9150-9155.
- 79 Zhang, J., Wang, Y., Jin, J., Zhang, J., Lin, Z., Huang, F., Yu, J. Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core/shell CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowires // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2013. - V 5. – P. 10317-10324.
- 80 Li, W., Xie, S., Li, M., Ouyang, X., Cui, G., Lu, X., Tong, Y., CdS/CeO<sub>x</sub> heterostructured nanowires for photocatalytic hydrogen production // J. Mater. Chem. A 2013. - V 1. – P. 4190-4193.

- 81 Kim, H.G., Borse, P.H., Choi, W.Y., Lee, J.S. Photocatalytic Nanodiodes for Visible-Light Photocatalysis // *Angew. Chem., Int. Ed.* - 2005. – V 44. – P. 4585-4589.
- 82 Kim, E.S., Nishimura, N., Magesh, G., Kim, J.Y., Jang, J.W., Jun, H., Kubota, J., Domen, K., Lee, J.S. Fabrication of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TaON}$  heterojunction photoanode for photoelectrochemical water oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. - V 135. – P. 5375-5383.
- 83 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
- 84 Xiang, Q., Cheng, B., Yu, J. Hierarchical porous CdS nanosheet-assembled flowers with enhanced visible-light photocatalytic  $\text{H}_2$ -production performance // *Appl. Catal. B* – 2013. - V 138-139. – P. 299-303.
- 85 Sathish, A., Viswanath, R.P. Photocatalytic generation of hydrogen over mesoporous CdS nanoparticle: Effect of particle size, noble metal and support // *Catal. Today* 2007. – V 129. – P. 421-427.
- 86 Janet, C.M., Viswanath, R.P. Large scale synthesis of CdS nanorods and its utilization in photo-catalytic  $\text{H}_2$  production // *Nanotech* – 2006. – V 17. – P. 5271-5277.
- 87 Jang, J.S., Joshi, U.A., Lee, J.S. Solvothermal synthesis of CdS nanowires for photocatalytic hydrogen and electricity production // *J. Phys. Chem. C* – 2007. - V 111. – P. 13280-13287.
- 88 Jing D., Guo L., Zhao L., Zhang X., Liu H., Li M., Shen S., Liu G., Hu X., Zhang X., Zhang K., Ma L., Guo P. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. - V 35 - P. 7087-7097.
- 89 Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H., Kudo, A. Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V 126. – P. 13406-13413.
- 90 Садовников, С.И., Гусев, А.И., Ремпель, А.А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства // *Успехи химии* – 2016. – Т. 85. – N 7. – С. 731-758.
- 91 Shen, S.H., Zhao, L., Guo, L.J. Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB)-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  as an efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2008. – V 33. – P. 4501-4510.

- 92 Shen, S.H., Zhao, L., Guo, L.J. Morphology, structure and photocatalytic performance of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  synthesized via a solvothermal/hydrothermal route in different solvents // *J. Phys. Chem. Solids* – 2008. – V 69. – P. 2426-2432.
- 93 Shen, S.H., Zhao, L., Guo, L.J. Crystallite, optical and photocatalytic properties of visible-light-driven  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method // *Mater. Res. Bull.* – 2009. – V 44. – P. 100-105.
- 94 Shen, S.H., Zhao, L., Guo, L.J. B. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Cu-doped  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  under visible light irradiation // *J. Phys. Chem. C* – 2008. – V 112. – P. 16148-16155.
- 95 Ran, J., Zhang, J., Yu, J., Qiao, S.Zh. Enhanced Visible-Light Photocatalytic  $\text{H}_2$  Production by  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  Modified with Earth-Abundant Nickel-Based Cocatalysts // *ChemSusChem* – 2014. – V 7. – P. 3426-3434.
- 96 Parmon, V.N., Gruzdkov, Yu.I., Savinov, E.N. Photocatalytic decomposition of hydrogen sulfide in the presence of polymer immobilized cadmium sulfide. Promotion by I and VIII group metals // *Int. J. Hydrogen Energy* 1987. – V 12. – P. 393-401.
- 97 Vorontsov, A.V., Savinov, E.N., Jin, Z.S., Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 1999. – V 125. – P. 113-117.
- 98 Козлова, Е.А. Фотокаталитическое разложение фосфор - и сераорганических веществ для очистки окружающей среды и получения водорода: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Е.А. Козлова. ИК СО РАН. – Новосибирск, 2008. – С.147
- 99 Savinov, E.N., Lu, G.X., Parmon, V.N. Influence of cobalt phthalocyanine deposited onto the particles of mixed  $\text{CdS}/\text{Cu}_x\text{S}$  suspensions on photocatalytic evolution of hydrogen from aqueous solutions of  $\text{Na}_2\text{S}$  // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* - 1992. - V.48. – N 2. - P.553-560.
- 100 Марковская, Д.В., Любина, Т.П., Козлова, Е.А., Черепанова, С.В., Герасимов, Е.Ю., Сараев, А.А., Каичев, В.В. Влияние допирования ионами меди твердого раствора сульфидов кадмия и цинка на его физико-химические свойства и каталитическую активность в реакции выделения водорода из водных растворов под действием видимого излучения // *Кинетика и катализ* – 2014. – Т. 55. – N 4. С. 555-560.

- 101 Nguyen, M., Tran, P.D., Pramana, S.S., Lee, R.L., Batabyal, S.K., Mathews, N., Wong, L.H., Graetzel, M. In situ photo-assisted deposition of MoS<sub>2</sub> electrocatalyst onto zinc cadmium sulphide nanoparticle surfaces to construct an efficient photocatalyst for hydrogen generation // *Nanoscale* – 2013. - V 5. – P. 1479-1482.
- 102 N. Li, B. Zhou, P. Guo, J. Zhou, D. Jing Fabrication of noble-metal-free Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/NiS hybrid photocatalyst for efficient solar hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2013. – V 38. – P. 11268-11277.
- 103 Zong, X., Wu, G., Yan, H., Ma, G., Shi, J., Wen, F., Wang, L., Li, C. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on MoS<sub>2</sub>/CdS catalyts under visible light irradiation // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – V 114. – P. 1963-1968.
- 104 Zong, X., Yan, H., Wu, G., Ma, G., Wen, F., Wang, L., Li, C. Enhancement of Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution on CdS by Loading MoS<sub>2</sub> as Cocatalyst under Visible Light Irradiation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V 130. – P. 7176-7177.
- 105 Hu, Z., Yu, J.C. Pt<sub>3</sub>Co-loaded CdS and TiO<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution from water // *J. Mater. Chem. A* – 2013. – V 1. – P. 12221-12228.
- 106 D. Recatalá, R. Llusar, A.L. Gushchin, E.A. Kozlova, Yu.A. Laricheva, P.A. Abramov, M.N. Sokolov, R.Gómez, T. Lana-Villarreal, Photogeneration of hydrogen from water starting from hybrid Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> clusters immobilized over TiO<sub>2</sub> // *ChemSusChem* – 2015. – V 8. – P. 148-157.
- 107 Xu, J., Cao, X. Characterization and mechanism of MoS<sub>2</sub>/CdS composite photocatalyst used for hydrogen production from water splitting under visible light // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V 260. – P. 642-648.
- 108 Gruzdkov, Yu.A., Savinov, E.N., Korolkov, V.V., Parmon, V.N. Mixed suspensions of semiconductors forming microheterojunctions. A new type of highly efficient photocatalysts: photocatalytic production of dihydrogen from a water solution of sulfide ions in the presence of plasence of platinized Zn<sub>y</sub>Cd<sub>1-y</sub>S/Cu<sub>x</sub>S suspension // *React. Kinet. Catal. Lett.* - 1988. - V.36. – N 2. - P. 395-400.
- 109 Федосеев, В.И., Савинов, Е.Н., Пармон, В.Н. Фотокаталитическое выделение водорода из растворов Na<sub>2</sub>S в присутствии мелкодисперсных сульфидов кадмия и меди // *Кинетика и катализ.* - 1987. - Т.28. - N 5. - С.1111-1115.

- 110 Zhang, J., Xu, Q., Qiao, S.Z., Yu, J. Enhanced Visible-Light Hydrogen-Production Activity of Copper-Modified  $Zn_xCd_{1-x}S$  // *ChemSusChem* – 2013. - V 6. – P. 2009-2015.
- 111 Zhang, W., Xu, R. Surface engineered active photocatalysts without noble metals:  $CuS-Zn_xCd_{1-x}S$  nanospheres by one-step synthesis // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2009. – V 34. – P. 8495-8503.
- 112 Yan, H., Yang, J., Ma, G., Wu, G., Zong, X., Lei, Z., Shi, J., Li, C. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt–PdS/CdS photocatalyst // *J. Catal.* – 2009. – V 266. – P. 165-168.
- 113 Yang, J., Yan, H., Wang, X., Wen, F., Wang, Z., Fan, D., Shi, J., Li, C. // Roles of cocatalysts in Pt–PdS/CdS with exceptionally high quantum efficiency for photocatalytic hydrogen production // *J. Catal.* – 2009. – V 290. – P. 151-157.
- 114 Wang, J., Li, B., Chen, J., Li, N., Zheng, J., Zhao, J., Zhu, Z. Enhanced photocatalytic  $H_2$ -production activity of  $Cd_xZn_{1-x}S$  nanocrystals by surface loading MS (M = Ni, Co, Cu) species // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V 259. – P. 118-123.
- 115 Xu, J., Zhang, L.W., Shi, R., Zhu, Y.F. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis // *J. Mater. Chem.* – 2013. - V 1. P. 14766-14772.
- 116 Zhang, Y.J., Zhang, L. Synthesis of composite material CdS/Al-HMS and hydrogen production by photocatalytic pollutant degradation under visible light irradiation // *J. Inorg. Mater.* – 2008. – V 23. – P.66-70.
- 117 Ryu, S.Y., Balcerski, W., Lee, T.K., Hoffmann, M.R. Photocatalytic production of hydrogen from water with visible light using hybrid catalysts of CdS attached to microporous and mesoporous silicas // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – V 111. – P. – 18195-18203.
- 118 Guan, G.Q., Kida, T., Kusakabe, K., Kimura, K., Fang, X.M., Ma, T.L. Photocatalytic  $H_2$  evolution under visible light irradiation on CdS/ETS-4 composite // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V 385. – P. 319-322.
- 119 Shen, S.H., Guo, L.J. Growth of quantum-confined CdS nanoparticles inside Ti-MCM-41 as a visible light photocatalyst // *Mater. Res. Bull.* – 2008. – V 43. – P. 437-446.
- 120 Peng, S., Ding, M., Yi, T., Zhan, Z., Li, Y. Photocatalytic hydrogen evolution and decomposition of glycerol over  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  solid solution under visible light irradiation // *Environ. Prog. Sustain. Energy* – 2016. – V 35. – P. 141-148.

- 121 Li, Y.X., Wang, J.X., Peng, Sh.Q., Lu, G.X., Li, S.B. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of glucose over ZnS-coated ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under visible light irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – V 35. – P. 7116-7126.
- 122 Peng, S.-Q., Peng, Y.-J., Li, Y.-X., Lu, G.-X., Li, S.-B. // Photocatalytic hydrogen generation using glucose as electron donor over Pt/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S solid solutions // *Res. Chem. Intermed.* – 2009. - V 35. – P. 739-749.
- 123 Zhensheng, J., Qinglin, L., Liangbo, F., Zhengshi, Ch., Xinhua, Zh., Chanjuan, X. Investigation of the functions of CdS surface composite layer and Pt on treated Pt/CdS for photocatalytic dehydrogenation of aqueous alcohol solutions // *J. Molec. Catal. A* – 1989. – V 50. – P. 315-332.
- 124 Jin, Z., Li, Q., Zheng, X., Xi, C., Wang, C., Zhang, H., Feng, L., Wang, H., Chen, Z., Jiang, Z. Surface properties of Pt-CdS and mechanism of photocatalytic dehydrogenation of aqueous alcohol // *J. Photochem. Photobiol. A* – 1993. – V 71. – P. 85-96.
- 125 Matsumura, M., Hiramoto, M., Iehara, T., Tsubomura, H. Photocatalytic and photoelectrochemical reactions of aqueous solutions of formic acid, formaldehyde, and methanol on platinized cadmium sulfide powder and at a cadmium sulfide electrode // *J. Phys. Chem.* – 1984. - V 88. – P. 248-250.
- 126 Chen, Y., Zhao, S., Wang, X., Peng, Q., Lin, R., Wang, Y., Shen, R., Cao, X., Zhang, L., Zhou, G., Li, J., Xia, A., Li, Y. Synergetic Integration of Cu<sub>1.94</sub>S-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Heteronanorods for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. - V 138. – P. 4286-4289.
- 127 Gaikwad, A.P., Tyagi, D., Betty, C.A., Sasikala, R. Photocatalytic and photo electrochemical properties of cadmium zinc sulfide solid solution in the presence of Pt and RuS<sub>2</sub> dual co-catalysts // *Appl. Catal. A* – 2016. – V 517. – P. 91-99.
- 128 Zhou, Y., Wang, Y., Wen, T., Zhang, S., Chang, B., Guo, Y., Yang, B. Mesoporous Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S microspheres with tunable bandgap and high specific surface areas for enhanced visible-light-driven hydrogen generation // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V 467. – P. 97-104.
- 129 Hao, L.-X., Chen, G., Yu, Y.-G., Zhou, Y.-S., Han, Z.-H., Liu, Y. Sonochemistry synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS heterostructure with enhanced performance for photocatalytic hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2014. – V 39. – P. 14479-14486.

- 130 Wang, L., Wang, W., Shang, M., Yin, W., Sun, S., Zhang, L. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  solid solution with cubic zinc blend phase // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – V 35. – P. 19-25.
- 131 Zhang, X., Du, Yu., Zhou, Zh., Guo, L. A simplified method for synthesis of band-structure-controlled  $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  solid solution photocatalysts with high activity of photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under visible-light irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – V 35. – P. 3313-3321.
- 132 Ren, L., Yang, F., Deng, Y., Yan, N., Huang, S., Lei, D., Sun, Q., Yu, Y. Synthesis of  $(\text{CuIn})_x\text{Cd}_{2(1-x)}\text{S}_2$  photocatalysts for  $\text{H}_2$  evolution under visible light by using a low-temperature hydrothermal method // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – V 35. – P. 3297-3305.
- 133 Wu, Ch., Cho, H., Chang, W., Lee, T. A simple and environmentally friendly method of preparing sulfide photocatalyst // *Chem. Eng. Sci.* – 2010. – V 65. – P. 141-147.
- 134 del Valle, F., Ishikawa, A., Domen, K., Villoria de la Mano, J.A., Sanchez-Sanchez, M.C., Gonzalez, I.D., Herreras, S., Mota, N., Rivas, M.E., Alvarez Galvan, M.C., Fierro, J.L.G., Navarro, R.M. Influence of Zn concentration in the activity of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  solid solutions for water splitting under visible light // *Catal. Today* – 2009. – V 143. – P. 51-56.
- 135 Jing, D., Guo, L. A Novel Method for the Preparation of a Highly Stable and Active CdS Photocatalyst with a Special Surface Nanostructure // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – V 110. – P. 11139-11145.
- 136 Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H., Kudo, A. Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under visible light irradiation over band structure-controlled  $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  solid solutions // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V 109. – P. 7323-7329.
- 137 Козлов, Д.В. Новые высокоактивные материалы на основе  $\text{TiO}_2$  для фотокаталитического окисления паров органических веществ и очистки воздуха: Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.15 / Д.В. Козлов. ИК СО РАН. – Новосибирск, 2014. – 329 с.
- 138 Kozlova, E.A. / Kozlova, E.A., Kozlov, D.V., Selishchev, D.S., Kolinko, P.A., Parmon, V.N. // 5<sup>th</sup> International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP5), July 27-31, 2015. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 39.
- 139 Kolobov, N.S., Svintsitskiy, D.A., Kozlova, E.A., Selishchev, D.S., Kozlov, D.V. UV-LED Photocatalytic Oxidation of Carbon Monoxide over  $\text{TiO}_2$  Supported with Noble Metal Nanoparticles // *Chem. Eng. J* – 2017. - V. 314. - P. 600-611.

- 140 Highfield, J. Advances and Recent Trends in Heterogeneous Photo(Electro)-Catalysis for Solar Fuels and Chemicals // *Molecules* – 2015. – V 20. – P. 6739-6793.
- 141 Leung, D.Y.C., Fu, X., Wang, C., Ni, M., Leung, M.K.H., Wang, X., Fu, X. Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts // *ChemSusChem* – 2010. – V 3. – P. 681-694.
- 142 Sun, T., Fan, J., Liu, E., Liu, L., Wang, Y., Dai, H., Yang, Y., Hou, W., Hu, X., Jiang, Z. Fe and Ni co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by alcohol-thermal method: Application in hydrogen evolution by water splitting under visible light irradiation // *Powder Technol.* – 2012. – V 228. – P. 210-218.
- 143 Sun, T., Liu, E., Liang, X., Hu, X., Fan, J. Enhanced hydrogen evolution from water splitting using Fe-Ni codoped and Ag deposited anatase TiO<sub>2</sub> synthesized by solvothermal method // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V 347. – P. 696-705.
- 144 Taylor, S., Mehta, M., Samokhvalov, A. Production of Hydrogen by Glycerol Photoreforming Using Binary Nitrogen–Metal-Promoted N-M-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts // *ChemPhysChem* – 2014. – V 15. – P. 942-949.
- 145 Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides // *Science* – 2001. – V 293. – P. 269-271.
- 146 Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> powders // *J. Phys. Chem. B* – 2003. – V 107. – P. 5483-5486.
- 147 Yu, J.C., Yu, J.G., Ho, W.K., Jiang, Z.T., Zhang, L.Z. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders // *Chem. Mater.* 2002. – V 14. – P. 3808-3816.
- 148 Kim, H., Choi, W., Effects of surface fluorination of TiO<sub>2</sub> on photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde // *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2007) 127-132.
- 149 Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., Matsumura, M., Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light // *Appl. Catal. A* – 2004. – V 265. – P. 115-121.
- 150 Demeestere, K., Dewulf, J., Ohno, T., Salgado, P.H., Van Langenhove, H. Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide // *Appl. Catal. B* – 2005. – V 61. – P. 140-149.

- 151 Sreethawong, T., Laehsalee, S., Chavadej, S. Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation // *Catal. Commun.* 2009. – V 10. – P. 538-543.
- 152 T. Sreethawong, S. Laehsalee, S. Chavade. Sreethawong, T., Laehsalee, S., Chavadej, S. Comparative Investigation of Mesoporous- and Non-Mesoporous-Assembled TiO<sub>2</sub> Nanocrystals for Photocatalytic H<sub>2</sub> Production over N-Doped TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2008. – V 33. – P. 5947-5957.
- 153 Li, Y., Xie, Ch., Peng, Sh., Lu, G., Li, Sh. Eosin Y-sensitized nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution // *J. Mol. Catal. A* – 2008. – V 282. – P. 117-123.
- 154 Chen, X., Liu, L., Huang, F. Black titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V 44. – P. 1861-1885.
- 155 Chen, X., Liu, L., Yu, P.Y., Mao, S.S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals // *Science* – 2011. – V 331. – P. 746-750.
- 156 Gallo, A., Montini, T., Marelli, M., Minguzzi, A., Gombac, V., Psaro, R., Fornasiero, V. Dal Santo, P. You have full text access to this content // H<sub>2</sub> Production by Renewables Photoreforming on Pt–Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts Activated by Reduction // *ChemSusChem* – 2012. – V 5. – P. 1800-1811.
- 157 Gallo, A., Marelli, M., Psaro, R., Gombac, V., Montini, T., Fornasiero, P., Pievo, R., Dal Santo, V. // *Green Chem.* – 2012. – V 14. – P. 330-333.
- 158 Yang, X., Wu, L., Du, L., Li, X. Photocatalytic Water Splitting Towards Hydrogen Production on Gold Nanoparticles (NPs) Entrapped in TiO<sub>2</sub> Nanotubes // *Catal. Lett.* – 2015. – V 145. – P. 1771-1777.
- 159 Zuo, F., Wang, L., Wu, T., Zhang, Z., Borchardt, D., Feng, P. Self-Doped Ti<sup>3+</sup> Enhanced Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible Light // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V 132. – P. 11856-11857.
- 160 Wang, Y., Wang, X.C., Antonietti, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V 51. – P. 68-89.
- 161 Gong, Y.G., Li, M.M., Wang, Y. Carbon Nitride in Energy Conversion and Storage: Recent Advances and Future Prospects // *ChemSusChem* – 2015. – V 8. – P. 931-946.

- 162 Cao, S.W., Low, J.X., Yu, J.G., Jaroniec, M. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride // *Adv. Mater.* – 2015. – V 1. – P. 2150-2176.
- 163 Martin, D.J., Reardon, P.J.T., Moniz, S.J.A., Tang, J. Visible Light-Driven Pure Water Splitting by a Nature-Inspired Organic Semiconductor-Based System // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V 136. – P. 12568-12571.
- 164 Niu, P., Zhang, L., Liu, G., Cheng, H.M. Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V 22. – P. 4763-4770.
- 165 Savinov, E.N., Gruzdkov, Yu.A., Parmon, V.N. Suspensions of semiconductors with microheterojunctions - A new type of highly efficient photocatalyst for dihydrogen production from solution of hydrogen sulfide and sulfide ions // *Int. J. Hydrogen Energy* – 1989. - V 141. – P. 1-9.
- 166 Liu, L., Qi, Y.H., Hu, J.S., Liang, Y.H., Cui, W.Q. Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core@shell  $\text{Cu}_2\text{O}@g\text{-C}_3\text{N}_4$  octahedra // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V 351. – P. 1146-1154.
- 167 Xiang, Q.J., Yu, J.G., Jaroniec, M. Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic  $\text{H}_2$ -Production Activity of Graphene/ $\text{C}_3\text{N}_4$  Composites // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – V. 115. – P. 7355-7363.
- 168 Cao, S.W., Yuan, Y.P., Fang, J., Shahjamali, M.M., Boey, F.Y.C., Barber, J., Loo, S.C.J., Xue, C. In-situ growth of CdS quantum dots on  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2013. – V 38. – P. 1258-1266.
- 169 Chai, B., Peng, T.Y., Mao, J., Li, K., Za, L. Graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )-Pt- $\text{TiO}_2$  nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation // *PhysChemChemPhys.* – 2012. – V 14. – P. 16745-16752.
- 170 Zhang, J.S., Zhang, M.W., Sun, R.Q., Wang, X.C. A Facile Band Alignment of Polymeric Carbon Nitride Semiconductors to Construct Iso-type Heterojunctions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V 51. – P. 10145-10149.
- 171 Dong, F., Zhao, Z.W., Xiong, T., Ni, Z.L., Zhang, W.D., Sun, Y.J., Ho, W.K. In Situ Construction of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$  Metal-Free Heterojunction for Enhanced Visible-Light Photocatalysis // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2013. – V 5. – P. 11392-11401.

- 172 Yu, J.G., Wang, S., Cheng, B., Lin, Z., Huang, F. Noble metal-free Ni(OH)<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V 3. – P. 1782-1789.
- 173 Kang, Y.Y., Yang, Y.Q., Yin, L.C., Kang, X.D., Liu, G., Cheng, H.M. An Amorphous Carbon Nitride Photocatalyst with Greatly Extended Visible-Light-Responsive Range for Photocatalytic Hydrogen Generation // *Adv. Mater.* – 2015. – V 27. – P. 4572-4577.
- 174 She, X., Liu, L., Ji, H., Mo, Z., Li, Y., Huang, L., Du, D., Xu, H., Li, H. Template-free synthesis of 2D porous ultrathin nonmetal-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from water under visible light // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 187. – P. 144-153.
- 175 Zou, J.-P., Wang, L.-C., Luo, J., Nie, Y.-C., Xing, Q.-J., Luo, X.-B., Du, H.-M., Luo, S.-L., Sui, S.L. Synthesis and efficient visible light photocatalytic H<sub>2</sub> evolution of a metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphene quantum dots hybrid photocatalyst // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 193. – P. 103-109.
- 176 Yan, J., Wu, H., Chen, H., Pang, L., Zhang, Y., Jiang, R., Li, L., Liu, S. One-pot hydrothermal fabrication of layered β-Ni(OH)<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano hybrids for enhanced photocatalytic water splitting // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 194. – P. 74-83.
- 177 Yu, H., Xiao, P., Wang, P., Yu, J. Amorphous molybdenum sulfide as highly efficient electron-cocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 193. – P. 217-225.
- 178 Li, Z., Wu, Y., Lu, G. Highly efficient hydrogen evolution over Co(OH)<sub>2</sub> nanoparticles modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> co-sensitized by Eosin Y and Rose Bengal under Visible Light Irradiation // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 188. – P. 56-64.
- 179 Ge, L., Han, C., Liu, J., Li, Y. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loaded with Ag nanoparticles // *Appl. Catal. A* – 2011. – V 409. – P. 215-222.
- 180 Hou, Y., Laursen, A.B., Zhang, J., Zhang, G., Zhu, Y., Wang, X.C., Dahl, S., Chorkendorff, I. Layered Nanojunctions for Hydrogen-Evolution Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V 52. – P. 3621-3625.

- 181 Hong, J., Wang, Y., Zhang, W., Xu, R. Noble-Metal-Free NiS/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water // *ChemSusChem* – 2013. - V 6. – P. 2263-2268.
- 182 Higashimoto, Sh., Kitao, N., Yoshida, N., Sakura, T., Azuma, M., Ohue, H., Sakata, Y. J. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation // *J. Catal.* – 2009. – V 266. – P. 279-285.
- 183 Keller, V., Bernhardt, P., Garin, F. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts // *J. Catal.* – 2003. – V 215. – P. 129-138.
- 184 Yu, Zh., Chuang, S.S.C. In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub> // *J. Catal.* – 2007. – V 246. – P. 118-126.
- 185 Salazar, C., Nanny, M.A. Influence of hydrogen bonding upon the TiO<sub>2</sub> photooxidation of isopropanol and acetone in aqueous solution // *J. Catal.* – 2010. – V 269. – P. 404-410.
- 186 Wu, L., Yu, J.C., Fu, X. J. Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO<sub>2</sub> nanocrystals under visible light irradiation // *Molec. Catal. A* – 2006. – V 244. – P. 25-32.
- 187 Rempel, A.A., Kozlova, E.A., Gorbunova, T.I., Cherepanova, S.V., Gerasimov, E.Yu., Kozhevnikova, N.S., Valeeva, A.A., Korovin, E.Yu., Kaichev, V.V., Shchipunov, Yu.A. Synthesis and solar light catalytic properties of titania–cadmium sulfide hybrid nanostructures // *Catal. Commun.* – 2015. – V 68. – P. 61-66.
- 188 Kozlova, E.A., Kozhevnikova, N.S., Cherepanova, S.V., Lyubina, T.P., Gerasimov, E.Yu., Kaichev, V.V., Vorontsov, A.V., Tsybulya, S.V., Rempel, A.A., Parmon, V.N. Photocatalytic oxidation of ethanol vapors under visible light on CdS-TiO<sub>2</sub> nanocatalyst // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2012. – V 250. – P. 103-109.
- 189 Yao, L., Wei, D., Ni, Y., Yan, D., Hu, C. Surface localization of CdZnS quantum dots onto 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ultrathin microribbons: Highly efficient visible light-induced H<sub>2</sub>-generation // *Nano Energy* – 2016. – V 26. – P. 248-256.
- 190 Yuan, J., Wen, J., Zhong, Y., Li, X., Fang, Y., Zhang, S., Liu, W. Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over noble-metal-free NiS cocatalyst modified CdS nanorods/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions // *J. Mater. Chem. A* – 2015. – V 3. – P. 18244-18255.

- 191 Wang, X., Peng, W.-C., Li, X.-Y. Photocatalytic hydrogen generation with simultaneous organic degradation by composite CdS–ZnS nanoparticles under visible light // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2014. – V 39. – P. 13454-13461.
- 192 Lopes, P.A.L., Mascarenhas, A.J.S., Silva, L.A. Sonochemical synthesis of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  solid solutions for application in photocatalytic reforming of glycerol to produce hydrogen // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V 649. – P. 332-336.
- 193 Jia, X., Tahir, M., Pan, L., Huang, Z.-F., Zhang, X., Wang, L., Zou, J.-J. Direct Z-scheme composite of CdS and oxygen-defected  $\text{CdWO}_4$ : An efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 198. – P. 154-161.
- 194 Zhao, W., Xie, L., Zhang, M., Ai, Z., Xi, H., Li, Y., Shi, Q., Chen, J. Enhanced photocatalytic activity of all-solid-state  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{P25}$  Z-scheme system for visible-light-driven  $\text{H}_2$  evolution // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2016. – V 41. – P. 6277-6287.
- 195 Cheng, R., Zhang, L., Fan, X., Wang, M., Li, M., Shi, J. One-step construction of  $\text{FeO}_x$  modified  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for largely enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution // *Carbon* – 2016. – V 101. – P. 62-70.
- 196 Chen, L., Zhou, X., Jin, B., Luo, J., Xu, X., Zhang, L., Hong, Y. Heterojunctions in  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{B-TiO}_2$  nanosheets with exposed {001} plane and enhanced visible-light photocatalytic activities // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2016. – V 41. – P. 7292-7300.
- 197 Song, K., Xiao, F., Zhang, L., Yue, F., Liang, X., Wang, J., Su, X.  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  nanowires grown on  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  sheets with enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light // *J. Molec. Catal. A* – 2016. – V 418-419. – P. 95-102.
- 198 Roy, A., Lingampalli, S.R., Saha, S., Rao, C.N.R. Effects of morphology and surface area of the oxide nanostructures on the visible-light induced generation of hydrogen in  $\text{ZnO}(\text{TiO}_2)/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  and  $\text{ZnO}(\text{TiO}_2)/\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  heterostructures ( $x = 0.0, 0.2$ ) // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – V 637. – P. 137-142.
- 199 Liu, H., Xu, Z., Zhang, Z., Ao, D. Highly efficient photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution from water over  $\text{CdLa}_2\text{S}_4/\text{mesoporous g-C}_3\text{N}_4$  hybrids under visible light irradiation // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 192. – P. 234-241.
- 200 Cheng, F., Yin, H., Xiang, Q. Low-temperature solid-state preparation of ternary CdS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuS}$  nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic  $\text{H}_2$ -production activity // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V 391. – P. 432-439.

- 201 Roy, A., Lingampalli, S.R., Nassar, I.M., Rao, C.N.R. Effectiveness of NiO in replacing Pt in the photochemical generation of hydrogen by  $(\text{TiO}_2)_{1-x}(\text{NiO})_x/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  heterostructures // *Solid State Commun.* – 2016. – V 243. – P. 1-6.
- 202 Liu, H., Xu, Z., Zhang, Z., Ao, D. Novel visible-light driven  $\text{Mn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites: Preparation and efficient photocatalytic hydrogen production from water without noble metals // *Appl. Catal. A* – 2016. – V 518. – P. 150-157.
- 203 Yuan, Y.-J., Tu, J.-R., Ye, Z.-J., Chen, D.-Q., Hu, B., Huang, Y.-W., Chen, T.-T., Cao, D.-P., Yu, Z.-T., Zou, Z.-G.  $\text{MoS}_2$ -graphene/ $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  hierarchical microarchitectures with an electron transport bridge between light-harvesting semiconductor and cocatalyst: A highly efficient photocatalyst for solar hydrogen generation // *Appl. Catal. B* – 2016. – V 188. – P. 13-22.
- 204 Ahmad, H., Kamarudin, S.K., Minggu, L.J., Kassim, M. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2015. – V 43. – P. 599-610.
- 205 Nakamura, S. III–V nitride based light-emitting devices // *Solid State Commun.* – 1997. – V 102. – P. 237-243.
- 206 Sato, J., Saito, N., Yamada, Y., Maeda, K., Takata, T., Kondo, J.N., Hara, M., Kobayashi, H., Domen, K., Inoue, Y.  $\text{RuO}_2$ -Loaded  $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$  as a Non-Oxide Photocatalyst for Overall Water Splitting // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V 127. – P. 4150-4151.
- 207 Maeda, K., Takata, T., Hara, M., Saito, N., Inoue, Y., Kobayashi, H., Domen, K.  $\text{GaN}:\text{ZnO}$  Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. – V 127. – P. 8286-8287.
- 208 Maeda, K., Teramura, K., Domen, K. Effect of post-calcination on photocatalytic activity of  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  solid solution for overall water splitting under visible light // *J. Catal.* – 2008. – V 254. – P. 198-204.
- 209 Bamwenda, G.R., Uesigi, T., Abe, Y., Sayama, K., Arakawa, H. The photocatalytic oxidation of water to  $\text{O}_2$  over pure  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , and  $\text{TiO}_2$  using  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  as electron acceptors // *Applied Catalysis A* – 2001. – V 205. – P. 117-128.
- 210 Lo, C., Huang, C., Liao, C., Wu, J.C.S. Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – V 35. – P. 1523-1529.

- 211 Hideki, K., Mikihiro, H., Ryoko, K., Yoshiki, S., Akihiko, K. Construction of Z-scheme Type Heterogeneous Photocatalysis Systems for Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation // *Chem. Lett.* 33 (2004) 1348-1349.
- 212 Abe, R., Takata, T., Sugihara, H., Domen, K. Photocatalytic overall water splitting under visible light by TaON and WO<sub>3</sub> with an IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator // *Chem. Commun.* – 2005. – V 0. – P. 3829-3831.
- 213 Yu, S.-C., Huang, C.-W., Liao, C.-H., Wu, J.C.S., Chang, S.-T., Chen, K.-H. A novel membrane reactor for separating hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V 382. – P. 291-299.
- 214 Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2007. – V 11. – P. 401-425.
- 215 Li, Y., Gao, D., Peng, S., Lu, G., Li, S. Photocatalytic hydrogen evolution over Pt/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S from saltwater using glucose as electron donor: An investigation of the influence of electrolyte NaCl // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2011. – V 36. – P. 4291-4297.
- 216 de Oliveira Melo, M., Almeida Silva, L. Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt–CdS–TiO<sub>2</sub> photocatalysts // *J. Photochem Photobiol A.* – 2011. - V 226. – P. 36-41.
- 217 Dinh, C., Pham, M., Seo, Y., Kleitz, F., Do, T. Design of multicomponent photocatalysts for hydrogen production under visible light using water-soluble titanate nanodisks // *Nanoscale* – 2014. – V 6. – P. 4819-4829.
- 218 Gombac, V., Sordelli, L., Montini, T., Delgado, J.J., Adamski, A., Adami, G., Cargnello, M., Bernal, S., Fornasiero, P. CuO<sub>x</sub>–TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for H<sub>2</sub> Production from Ethanol and Glycerol Solutions // *J. Phys. Chem. A* – 2010. – V 114. – P. 3916-3925.
- 219 Daskalaki, V.M., Kondarides, D.I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions // *Catal. Today* – 2009. – V 144. – P. 75-80.
- 220 Jung, M., Hart, J.N., Scott, J., Ng, Y.H., Jiang, Y., Amal, R. Exploring Cu oxidation state on TiO<sub>2</sub> and its transformation during photocatalytic hydrogen evolution // *Appl. Catal. A* – 2016. – V 521. – P. 190-201.

- 221 Isimjan, T.T., Maity, P., Llorca, J., Ahmed, T., Parida, M.R., Mohammed, O.F., Idriss, H. Comprehensive Study of All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems of ZnO/Pt/CdZnS // ACS Omega – 2017. – V 2. – P. 4828-4837.
- 222 Bowker, M., Davies, P.R., Saeed Al-Mazroai, L. Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source // Catal. Lett. – 2009. – V 128. – P. 253-255.
- 223 Zhang, J., Li, W., Li, Y., Zhong, L., Xu, C. Self-optimizing bifunctional CdS/Cu<sub>2</sub>S with coexistence of light-reduced Cu<sup>0</sup> for highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> generation under visible-light irradiation // Appl. Catal. B – 2017. – V. 217 – P. 30-36.
- 224 Ou, M., Wan, S., Zhong, Q., Zhang, S., Wang, Y. Single Pt atoms deposition on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution or NO oxidation under visible light // Int. J. Hydrogen Energy – 2017. – V 42. – P. 27043-27054.
- 225 Feng, W., Wang, Y., Huang, X., Wang, K., Gao, F., Zhao, Y., Wang, B., Zhang, L., Liu, P. One-pot construction of 1D/2D Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S/D-ZnS(en)<sub>0.5</sub> composites with perfect heterojunctions and their superior visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> evolution // Appl. Catal. B – 2018. – V 220. – P. 324-336.
- 226 Hao, X., Wang, Y., Zhou, J., Cui, Z., Wang, Y., Zou, Z. Zinc vacancy-promoted photocatalytic activity and photostability of ZnS for efficient visible-light-driven hydrogen evolution // Appl. Catal. B – 2008. – V 221. – P. 302-311.
- 227 Kong, L., Li, Z., Huang, S., Jia, J., Li, L. Boosting photocatalytic performance and stability of CuInS<sub>2</sub>/ZnS-TiO<sub>2</sub> heterostructures via sol-gel processed integrate amorphous titania gel // Appl. Catal. B – 2017. – V 204. – P. 403-410.
- 228 Pichat, P., Herrmann, J.M., Disdier, J., Courbon, H., Mozzanega, M.N. Photocatalytic hydrogen production from aliphatic alcohols over a bifunctional platinum on titanium dioxide catalyst // Nouv. J. Chim. – 1981. – V 5. – P. 627-636.
- 229 Sreethawong, T., Puangpetch, T., Chavadej, S., Yoshikawa, S. Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> prepared by single-step sol-gel process with surfactant template // J. Power Sources – 2007. – V 165. – P. 861-869.

- 230 Speltini, A., Sturini, M., Dondi, D., Annovazzi, E., Maraschi, F., Caratto, V., Profumo, A., Buttafava, A. Sunlight-promoted photocatalytic hydrogen gas evolution from water-suspended cellulose: a systematic study // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2014. – V 13. – P. 1410-1419.
- 231 Speltini, A., Sturini, M., Maraschi, F., Dondi, D., Serra, A., Profumo, A., Buttafava, A., Albin, A. Swine sewage as sacrificial biomass for photocatalytic hydrogen gas production: Explorative study // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2014. – V 39. – P. 11433-11440.
- 232 Bao, D., Gao, P., Zhu, X., Sun, S., Wang, Y., Li, X., Chen, Y., Zhou, H., Wang, Y., Yang, P. ZnO/ZnS Heterostructured Nanorod Arrays and Their Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V 21. – P. 12728-12734.
- 233 Kumar, D.P., Park, H., Kim, E.H., Hong, S., Gopannagari, M., Reddy, D.A., Kim, T.K. Noble metal-free metal-organic framework-derived onion slice-type hollow cobalt sulfide nanostructures: Enhanced activity of CdS for improving photocatalytic hydrogen production // *Appl. Catal. B* – 2018. – V 224. – P. 230-238.
- 234 Ma, C., Li, Y., Zhang, H., Chen, Y., Lu, C., Wang, J. Photocatalytic hydrogen evolution with simultaneous photocatalytic reforming of biomass by  $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{Pt-TiO}_2$  membranes under visible light driving // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V 273. – P. 277-285.
- 235 Dickinson, A., James, D., Perkins, N., Cassidy, T., Bowker, M. The photocatalytic reforming of methanol // *J. Mol. Catal. A* – 1999. – V 146. – P. 211-221.
- 236 Nishimoto, S., Ohtani, B., Kagiya T. Photocatalytic dehydrogenation of aliphatic alcohols by aqueous suspensions of platinumized titanium dioxide // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1985. – V 1. – P. 2467-2474.
- 237 Zheng, X.-J., Wei, L.-F., Zhang, Zh.-H., Jiang, Q.-J., Wei, Y.-J., Xie, B., Wei, M.-B. Research on photocatalytic  $\text{H}_2$  production from acetic acid solution by Pt/TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2009. – V 34. – P. 9033-9041.
- 238 Fu, X., Long, J., Wang, X., Leung, D.Y.C., Ding, Z., Wu, L., Zhang, Z., Li, Z., Fu, X. Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2008. – V 33. – P. 6484-6491.
- 239 Li, Y.-X., Xie, Y.-Z., Peng, S.-Q., Lu, G.-X., Li, S.-B. Photocatalytic Hydrogen Generation Using Glucose and Sucrose as Electron Donors over Pt/TiO<sub>2</sub> // *Chem. J. Chin. Univ.* – 2007. – V 28. – P. 156-158.

- 240 Strataki, N., Bekiari, V., Kondarides, D.I., Lianos, P. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films // *Appl. Catal. B* – 2007. – V 77. – P. 184-189.
- 241 Sabate, J., Cervera-March, S., Simarro, R., Gimenez, J. Photocatalytic production of hydrogen from sulfide and sulfite waste streams: a kinetic model for reactions occurring in illuminated suspensions of CdS // *Chem. Eng. Sci.* – 1990 – V 45. – P. 3089-3096.
- 242 Bao, N.Z., Shen, L.M., Takata, T., Domen, K. Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light // *Chem. Mater.* – 2008. – V 20. – P. 110-117.
- 243 Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Progress Solid State Chem.* – 2004. – V 32. – P. 33-177.
- 244 Reber, J.F., Meier, K. Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V 88. – P. 5903-5913.
- 245 Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P.R., Saeed Al-Mazroai, L., Dickinson, A., Greaves, J., James, D., Millard, L., Pedrono, F. Sustainable H<sub>2</sub> gas production by photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2010. – V 216. – P. 115-118.
- 246 Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P.R., Pedrono, F. New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO<sub>2</sub> // *Appl. Catal. B* – 2011. – V 107. – P. 205-209.
- 247 Bowker, M. Photocatalytic Hydrogen Production and Oxygenate Photoreforming // *Catal. Lett.* – 2012. – V 142. – P. 923-929.
- 248 Keller, N., Barraud, E., Bosc, F., Edwards, D., Keller, V. // On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO<sub>2</sub>// *Appl. Catal. B*. – 2007. – V. 70. – P. 423-430.
- 249 Konta, R., Ishii, T., Kato, H., Kudo, A. Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion Doped SrTiO<sub>3</sub> under Visible Light Irradiation // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V 108. – P. 8992-8995.
- 250 Паркер, С., *Фотохимия растворов.* – М.: Мир, 1972. – 512 с.
- 251 Li, Y.X., Me, Y.Z., Peng, S.Q., Lu, G.X., Li, S.B. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO<sub>2</sub> // *Chemosphere* – 2006. – V 63. – P. 1312-1318.

- 252 Воронцов, А.В., Козлова, Е.А., Бесов, А.С., Козлов, Д.В., Киселев, С.А., Сафатов, А.С. Фотокатализ: преобразование энергии света для окисления, дезинфекции и разложения воды // *Кинетика и катализ* – 2010. – Т. 51. – N 6. – С. 829-836.
- 253 Vorontsov, A.V., Davydov, L., Reddy, E.P., Lion, C., Smiriotis, P.G. Routes of photocatalytic destruction of chemical warfare agent simulants // *New J. Chem.* – 2002. – V 26. – P. 732-744.
- 254 Herrmann, J. M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis // *Top. Catal.* – 2006. – V 39. – P. 3-10.
- 255 Козлова, Е.А., Воронцов, А.В. Многократное увеличение фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$  путем сочетания мезопористой структуры и наночастиц платины // *Химия высоких энергий* – 2008. – Т. 42. – N 4. – С. 84-86.
- 256 Chen, J., Ollis, D. F., Rulkens, W. H., Bruning, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native  $\text{TiO}_2$  and metallized  $\text{TiO}_2$  suspensions. Part (I): Photocatalytic activity and pH influence // *Wat. Res.* – 1999. – V 33. – P. 661-668.
- 257 Фенелонов, В.Б., Введение в супрамолекулярную структуру и физическую химию формирования адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002.
- 258 Bosc, F., Ayrat, A., Keller, N., Keller, V. Room temperature visible light oxidation of CO by high surface area rutile  $\text{TiO}_2$ -supported metal photocatalyst // *Appl. Catal. B* – 2007. – V 69. – P. 133-137.
- 259 Ambrus, Z., Mogyorosi, K., Szalai, A., Alapi, T., Demeter, K., Dombi, A., Sipos, P. Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with tailor-made rutile to anatase ratio // *Appl. Catal. A* – 2008. – V 340. – P. 153-161.
- 260 Sun, B., Vorontsov, A.V., Smiriotis, P.G. Role of Platinum Deposited on  $\text{TiO}_2$  in Phenol Photocatalytic Oxidation // *Langmuir* – 2003. – V 19. – P. 3151-3156.
- 261 Kozlov, D.V., Vorontsov, A.V. Sulphuric acid and Pt treatment of the photocatalytically active titanium dioxide // *J. Catal.* – 2008. – V 258. – P. 87-94.
- 262 Nasalevich, M.A., Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Vorontsov, A.V. Photocatalytic oxidation of ethanol and isopropanol vapors on cadmium sulfide // *J. Catal.* – 2012. – V 287. – P. 138-148.

- 263 Zhang, K., Jing, D., Liu, M., Guo, L. Efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation over Ni doped Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S microsphere photocatalysts // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9. – P. 1720-1724.
- 264 Zhang, K., Jing, D., Guo, L. Effects of anions on the photocatalytic H<sub>2</sub> production performance of hydrothermally synthesized Ni-doped Cd<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>S photocatalysts // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – V. 35. – P. 7051-7057.
- 265 Zhang, K., Jing, D., Chen, Q., Guo, L. Influence of Sr-doping on the photocatalytic activities of CdS-ZnS solid solution photocatalysts // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – V. 35. – P. 2048-2057.
- 266 Zhang, K., Jing, D., Xing, C., Guo, L. Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2007. – V. 32. – P. 4685-4691.
- 267 Козлова, Е.А., Любина, Т.П., Пармон, В.Н., Синтез новых сульфидных фотокатализаторов для выделения водорода из водных растворов органических веществ под действием видимого излучения: сборник научных трудов // *Альтернативные источники сырья и топлива.* – НАН Беларуси, Институт химии новых материалов, 2014. – С.92-101.
- 268 Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Yu., Parmon, V.N. Synthesis of Pt/Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S for the Photocatalytic Hydrogen Evolution From Aqueous Solutions of Organic and Inorganic Electron Donors Under Visible Light // *Top. Catal.* – 2016. – V. 59. – P. 1297-1304.
- 269 Chen, S., Paulose, M., Ruan, C., Mor, G.K., Varghese, O.K., Kouzoudis, D., Grimes, C.A. Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO<sub>2</sub> nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2006. – V. 177. – P. 177-184.
- 270 Li, C., Yuan, J., Han, B., Jiang, L., Shangguan, W. TiO<sub>2</sub> nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – V. 35. – P. 7073-7079.
- 271 Vogel, R., Hoyer, P., Weller, H. Quantum-Sized PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S, SbS, and BiS Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide- Bandgap Semiconductors // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 3183-3188.

- 272 Куренкова, А.Ю. Синтез и исследование композитных полупроводниковых фотокатализаторов на основе переходных металлов для фотокаталитического выделения водорода: выпускная квалификационная работа бакалавра/А.Ю. Куренкова, НГУ. – Новосибирск, 2015. – 44 с.
- 273 Cherepanova, S. X-ray scattering on one-dimensional disordered structures // *J. Struct. Chem.* – 2012. – V 53. – P. 109-132.
- 274 Kozlova, E.A., Kurenkova, A.Yu., Semeykina, V.S., Parkhomchuk, E.V., Cherepanova, S.V., Gerasimov, E.Yu., Saraev, A.A., Kaichev, V.V., Parmon, V.N. Effect of Titania Regular Macroporosity on the Photocatalytic Hydrogen Evolution on  $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$  Catalysts under Visible Light // *ChemCatChem* – 2015. – V 7. – P. 4108-4117.
- 275 Kurenkova, A.Yu., Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Kolinko, P.A. The effect of hydrothermal treatment on activities of  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  photocatalyst under visible light // *Mater. Today: Proceed.* – 2017. – V 4. – P. 11371-11374.
- 276 Куренкова, А.Ю. Синтез полупроводниковых композитных фотокатализаторов на основе твердых растворов сульфида кадмия и цинка  $Cd_{1-x}Zn_xS$  для выделения водорода под действием видимого излучения: выпускная квалификационная работа магистра/А.Ю. Куренкова, НГУ. – Новосибирск, 2017. – 53 с.
- 277 Fang, X., Zhai, T., Gautam, U.K., Li, L., Wu, L., Bando, Y., Golberg, D. ZnS nanostructures: From synthesis to applications // *Progr. Mater. Sci.* – 2011. – V 56. – P. 175-287.
- 278 Majeed, I., Nadeema, M. A., Al-Oufi, M., Nadeem, M. A., Waterhouse, G.I.N., Badshaha, A., Metsonc, J.B., Idriss, H. On the role of metal particle size and surface coverage for photocatalytic hydrogen production: A case study of the Au/CdS system // *Appl. Catal. B* – 2016 – V 182 – P. 266-276.
- 279 Matsumura, M., Furukawa, S., Saho, Y., Tsubomura, H. Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: effect of crystal structure and preparation method of the catalyst // *J. Phys. Chem.* – 1985 – V 89 – P. 1327-1329.
- 280 Silva, L. A., Ryu, S. Y., Choi, J., Choi, W., Hoffmann, M. R. Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS // *J. Phys. Chem. C* – 2008 – V 112 – P. 12069-12073.

- 281 Zhang, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Yu, J. New understanding on the different photocatalytic activity of wurtzite and zinc-blende CdS // *Appl. Catal. B* – 2016 – V 192 – P. 101-107.
- 282 Пат. 2603190 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> B01J 27/043, B01J 23/80, B01J 23/755, B01J 23/72, C01B 3/06. Катализатор, способ его приготовления и способ фотокаталитического получения водорода / Марковская Д.В., Козлова Е.А., Пармон В.Н.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – опубл. 27.11.2016, Бюл. № 33. – 8 с.
- 283 Markovskaya, D.V., Gerasimov, E.Yu., Kozlova, E.A., Parmon, V.N. New Sulfide Photocatalysts Modified by NiS and Ni(OH)<sub>2</sub> for Photocatalytic Hydrogen Production // *Mater. Today: Proceed.* – 2017. – V 4. – P. 11331-11335.
- 284 Liu, G., Zhou, Z., Guo, L. Correlation between band structures and photocatalytic activities of Cd<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>S // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V 509. – P. 43-47.
- 285 Li, C., Yang, X., Yang, B., Yan, Y., Qian, Y. Growth of microtubular complexes as precursors to synthesize nanocrystalline ZnS and CdS // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – V 291. – P. 45-51.
- 286 Ma, H., Han, J., Fu, Y., Song, Y., Yu, C., Dong, X. Synthesis of visible light responsive ZnO–ZnS/C photocatalyst by simple carbothermal reduction // *Appl. Catal. B.* 2011. V. 102. P. 417-423.
- 287 Tran, N. H., Lamb, R. N. Island Formation at the Initial Stages of Epitaxial ZnS Films Grown by Single Source Chemical Vapor Deposition // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V 106 – P. 352-355.
- 288 Hulliger, F. *Structure and Bonding*, Vol. 4. – New York: Springer, 1968. – 195 с.
- 289 Liu, G.J., Zhao, L., Guo, L.J. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on a novel Cd<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>S catalyst // *Catal. Comm.* – 2008. – V 9. – P. 126-130.
- 290 Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Yu., Kozlova, E.A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> under visible light irradiation on CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S and Ni<sub>z</sub>Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S<sub>1+z</sub> // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V 262. – P. 146-155.

- 291 Zhang, J., Yu, J., Zhang, Y., Li, Q., Gong, J.R. Visible Light Photocatalytic H<sub>2</sub>-Production Activity of CuS/ZnS Porous Nanosheets Based on Photoinduced Interfacial Charge Transfer // *Nano Lett.* – 2011. – V 11. – P. 4774-4779.
- 292 Xing, C.J., Zhang, Y.J., Yan, W., Guo, L.J. Band structure-controlled solid solution of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalyst for hydrogen production by water splitting // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2006. – V 31. – P. 2018-2024.
- 293 Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Stonkus, O.A., Saraev, A.A., Cherepanova, S.V., Parmon, V.N. Evolution of the State of Copper-Based co-Catalysts of the Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S Photocatalyst at the Photoproduction of Hydrogen under Action of Visible Light // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2017. – V 42. – P. 30067-30075.
- 294 Zhang, S., Peng, B., Yang, S., Wang, H., Yu, H., Fang, Y., Peng, F. Non-noble metal copper nanoparticles-decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2015. – V 40. – P. 303-310.
- 295 Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., Smart, R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // *Appl. Surf. Sci.* – 2010 – V 257. – P. 887-898
- 296 Markovskaya, D., Kozlova, E., Cherepanova, S., Kolinko, P., Gerasimov, E., Parmon, V. Doping or Deposition of NiS on Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S Photocatalysts: Optimising Photocatalytic Hydrogen Evolution // *ChemPhotoChem* – 2017. – V 1. – P. 575-581.
- 297 Devi, S., Korake, P., Achary, S., Guota, N. Genesis of enhanced photoactivity of CdS/Ni<sub>x</sub> nanocomposites for visible-light-driven splitting of water // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2014. – V 39. – P. 19424-19433.
- 298 Li, S., Zhang, L., Jiang, T., Chen, L., Lin, Y., Wang, D., Xie, T. Construction of Shallow Surface States through Light Ni Doping for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production of CdS Nanocrystals // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V 20. – P. 311-316.
- 299 Zhang, W., Wang, Y., Wang, Z., Zhong, Z., Xu, R. Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H<sub>2</sub> evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light // *Chem. Commun.* – 2010. – V 46. – P. 7631-7633.
- 300 Козлова, Е.А., Куренкова, А.Ю., Колинко, П.А., Сараев, А.А., Герасимов, Е.Ю., Козлов, Д.В. Фотокаталитическое выделение водорода с использованием катализаторов

- Me/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (Me = Au, Pt, Pd): трансформация металлического катализатора под действием реакционной среды // *Кинетика и Катализ* – 2017. – Т. 58. – N. 4. – С. 455-464.
- 301 Al-Azri, Z.H.N., Chen, W.T., Chan, A., Jovic, V., Ina, T., Idriss, H., Waterhouse, G.I.N. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures // *J. Catal.* – 2015. – V 329. – P. 355-367.
- 302 Bowker, M., Morton, C., Kennedy, J., Bahruji, H., Greves, J., Jones, W., Davies, P.R., Brookes, C., Wells, P.P., Dimitratos, N. Hydrogen production by photoreforming of biofuels using Au, Pd and Au–Pd/TiO<sub>2</sub> photocatalysts // *J. Catal.* – 2014. – V. 310 – P. 10-15.
- 303 Kozlova, E. A., Cherepanova, S. V, Markovskaya, D. V., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Yu., Parmon, V. N. Novel photocatalysts Pt/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>: Activation during hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol under visible light // *Appl. Cat. B* – 2016. – V 183. – P. 197-205.
- 304 Mason, M.G. Electronic structure of supported small metal clusters // *Phys. Rev. B* – 1983. – V 27. – P. 748-762.
- 305 Liu, J.C., Huang, C.P. Electrokinetic characteristics of some metal sulfide-water interfaces // *Langmuir* – 1992. – V 8. – P. 1851-1856.
- 306 Kosmulski, M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature // *Adv. Colloid. Interface. Sci.* – 2009. – V 152. – P. 14-25.
- 307 Пат. 2522605 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C01B 3/06, B01J 23/06, B01J 27/045, B01J 37/03. Фотокатализатор, способ его приготовления и способ получения водорода / Козлова Е.А., Любина Т.П., Пармон В.Н.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. – 7 с.
- 308 Kozlova, E.A. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Glycerol under Visible Light / Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Vorontsov, A.V., Parmon, V.N. // 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (ICC-15), July 01-06, 2012. – Munich, 2012. – OP-3.
- 309 Zhensheng, J., Qinglin, L., Liangbo, F., Zhengshi, Ch., Xinhua, Zh., Chanjuan, X. // *J. Molec. Catal. A* 1989. Vol. 50. P. 315.

- 310 Lyubina, T.P., Markovskaya, D.V., Kozlova, E.A., Parmon, V.N. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of glycerol under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, V.38, Issue 33, P. 14172-14179.
- 311 Xu, X., Lu, R., Zhao, X., Xu, S., Lei, X., Zhang, F., Evans, D.G. Fabrication and photocatalytic performance of a  $Zn_xCd_{1-x}S$  solid solution prepared by sulfuration of a single layered double hydroxide precursor // *Appl. Catal. B.* – 2011. – V. 102. – N 1-2. – P. 147-156.
- 312 Kozlova, E.A., Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Yu., Perevalov, T.V., Kaichev, V.V., Parmon, V.N. Novel photocatalysts based on  $Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2$  for the hydrogen evolution from water solutions of ethanol // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2014. – V 39. – P. 18758-18769.
- 313 Kozlova, E.A. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Aqueous Solution of Ethanol under Visible Light / Kozlova, E.A., Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Parmon, V.N. // 8<sup>th</sup> Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA-8), June 25-28, 2014. – Thessaloniki, 2014. – P. 83-85.
- 314 Марковская, Д.В. Изучение каталитической активности композитных сульфидных катализаторов и кинетических закономерностей фотокаталитического выделения водорода под действием видимого излучения: выпускная квалификационная работа специалиста/Д.В. Марковская, НГУ. – Новосибирск, 2014. – 47 с.
- 315 Liang, C. Shimizu, Y.; Masuda, M.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. Preparation of layered zink hydroxide/surfactant nanocomposite by pulsed-laser ablation in a liquid medium // *Chem. Mater.* – 2004. - V 16. - P. 963-965.
- 316 Nistor, S. V., Ghica, D., Stefan, M., Nistor, L. C. Sequential thermal decomposition of the shell of cubic  $ZnS/Zn(OH)_2$  core-shell quantum dots observed with  $Mn^{2+}$  probing ions // *J. Phy. Chem.* - 2013. - V. 117 - P. 22017-22029.
- 317 Zhou, H., Alves, H., Hofmann, M., Kriegseis, W., Meyer, B. K., Kaczmarczyk, G., Hofmann, A. Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots:  $ZnO/Zn(OH)_2$  core-shell structure // *J. Phy. Lett.* - 2001. - V 2. - P. 210-212.
- 318 Mohapatra, J., Mishra, D. K., Singh, S. K. Superparamagnetic behavior in chemically synthesized nanocrystalline  $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$  powders // *Mater. Lett.* - 2012. - V 75. - P. 91-94.

- 319 Stahl, R., Jung, C., Lutz, H. D., Kockelmann, W., Jacobs, H. Kristallstrukturen und Wasserstoffbrueckenbindungen bei beta-Be(OH)<sub>2</sub> und epsilon-Zn(OH)<sub>2</sub> // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1998. - V. 624. - P. 1130-1136.
- 320 Vorontsov, A.V., Stoyanova, I.V., Kozlov, D.V., Simagina, V.I., Savinov, E.N. Kinetics of the photocatalytic oxidation of gaseous acetone over platinized titanium dioxide // J. Catal. – 2000. – V 189. – P. 360-369.
- 321 Lam, S.W., Chiang, K., Lim, T.M., Amal, R., Low, G.K-C. The effect of platinum and silver deposits in the photocatalytic oxidation of resorcinol // Appl. Catal. B. – 2007. – V 72. – P. 363-372.
- 322 Iervolino, G., Vaiano, V., Sannino, D, Rizzo, L., Palma, V., Enhanced photocatalytic hydrogen production from glucose aqueous matrices on Ru-doped LaFeO<sub>3</sub> // Appl. Catal. B. – 2017. – V. 207. – P. 182-194.
- 323 Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Nasalevich, M.A., Vorontsov, A.V., Miller, A.V., Kaichev, V.V., Parmon, V.N. Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate // Catal. Commun. – 2011. – V 12. – N 7. – P. 597-601.
- 324 Kozlova, E.A. Novel Photocatalysts Based on Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Zn(OH)<sub>2</sub>: Activation during the Hydrogen Evolution from Aqueous Solutions of Ethanol / Kozlova, E.A., Cherepanova, S.V., Markovskaya, D.V., Parmon, V.N. // 12<sup>th</sup> European Congress on Catalysis: “Catalysis: Balancing the Use of Fossil and Renewable Resources”, August 30 – September 4, 2015. – Kazan’, 2015. – P. 940-941.
- 325 Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
- 326 Kozlova, E.A. Design of the Nanocrystalline CdS/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for the Ethanol Partial Oxidation / Kozlova, E.A., Kozhevnikova, N.S., Cherepanova, S.V., Lyubina, T.P., Tsybulya, S.V., Rempel, A.A., Parmon, V.N. // The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), October 13-17, 2013. – Taipei, 2013. – P. 167.
- 327 Козлова, Е.А. Активность фотокатализаторов CdS/TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>/CdS при парциальном окислении этанола под действием видимого излучения / Козлова, Е.А., Ремпель, А.А., Валеева, А.А., Горбунова, Т.И., Черепанов, С.В., Герасимов, Е.Ю., Коровин, Е.Ю., Цыбуля, С.В., Пармон, В.Н. // II Российский конгресс по катализу «РОСКТАЛИЗ», 02 - 05 октября 2014. – Самара, 2014. – Т. 1. – С. 144.

- 328 Klyushin, A.Y., Rocha, T.C.R., Havecker, M., Knop-Gericke, A., Schlogl, R. A near ambient pressure XPS study of Au oxidation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V 16. – P. 7881-7886.
- 329 Steinrück, H.-P., Pesty, F., Zhang, L., Madey, T.E. Ultrathin films of Pt on TiO<sub>2</sub>(110): Growth and chemisorption-induced surfactant effects // *Phys. Rev. B* -1995. – V 51. - P. 2427-2439.
- 330 Bancroft G.M., Adams I., Coatsworth L.L., Bennewitz C.D., Brown J.D., Westwood W.D. ESCA study of sputtered platinum films // *Anal. Chem.* - 1975. - V 47. - P. 586-588.
- 331 Ihm, S.-K., Jun, Y.-D., Kim, D.-C., Jeong, K.-E. Low-temperature deactivation and oxidation state of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for total oxidation of n-hexane // *Catal. Today.* -2004. - V 93-95. - P. 149-154.
- 332 Sadovnikov, S.I., Kozlova, E.A., Gerasimov, E.Yu., Rempel, A.A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions on nanostructured Ag<sub>2</sub>S and Ag<sub>2</sub>S/Ag // *Catal. Commun.* – 2017. – V 100. – P. 178-182.
- 333 Sadovnikov, S.I., Kozlova, E.A., Gerasimov, E.Yu., Rempel, A.A., Gusev, A.I., Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Aqueous Solutions on Ag<sub>2</sub>S/Ag Heteronanostructure // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2017. – V 42. – P. 25258-25266.
- 334 Vinokurov, V.A., Stavitskaya, A.V., Ivanov, E.V., Gushchin, P.A., Kozlov, D.V., Kurenkova, A.Yu., Kolinko, P.A., Kozlova, E.A., Lvov, Y.M. Halloysite nanoclay based CdS formulations with high catalytic activity in hydrogen evolution reaction under visible light irradiation // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2017. – V 5. – P. 11316–11323.
- 335 Kozlova, E.A., Smirniotis, P.G., Vorontsov, A.V. Comparative study on photocatalytic oxidation of four organophosphorus simulants of chemical warfare agents in aqueous suspension of titanium dioxide // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2004. – V 162. – P. 503–511.
- 336 Gomathinskar, P., Hachisuka, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Funasaka, K., Kaneco, S. Photocatalytic hydrogen production with CuS/ZnO from aqueous Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2013. – V 38. – P. 8625-8630.
- 337 Park, H., Kim, Y.K., Choi, W. Reversing CdS preparation order and its effect on photocatalytic hydrogen production of CdS/Pt-TiO<sub>2</sub> hybrids under visible light // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V 115. – P. 6141-6148.

- 
- 338 Bastos, S.A.L., Lopes, P.A.L., Santos, F.N., Almeida Silva, L. Experimental design as a tool to study the reaction parameters in hydrogen production from photoinduced reforming of glycerol over CdS photocatalyst // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2014. – V 39. – P. 14588-14595.
- 339 Ohtani, B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 1788-1797.
- 340 Ohtani, B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation // *Chem. Lett.* – 2008. – V 37. – P. 217-229.
- 341 Chen, T., Feng, Z., Wu, G., Shi, J., Ma, G., Ying, P., Li, C. Mechanistic Studies of Photocatalytic Reaction of Methanol for Hydrogen Production on Pt/TiO<sub>2</sub> by in situ Fourier Transform IR and Time-Resolved IR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – V 111. – P. 8005-8014.