

ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.145

ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ  
ВОДОРОДА И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТ ПРИРОДЫ  
И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

© 2022 г. Д. В. Марковская<sup>а,\*</sup>, А. В. Журенок<sup>а</sup>, Е. А. Козлова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБЦН ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: madiva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 10.08.2021 г.

После доработки 10.08.2021 г.

Принята к публикации 24.11.2021 г.

В ходе данной работы рассмотрено влияние природы электролита (растворы NaOH, NaCl, Na<sub>2</sub>S<sub>n</sub> + NaCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa, Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) на скорость выделения водорода и плотность тока короткого замыкания, получаемых в присутствии фотокатализаторов Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S и 1% CuS/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S. Ненулевые значения целевых характеристик фотокаталитических и фотоэлектрохимических экспериментов получены в водно-спиртовом растворе щелочи и растворах сульфида и сульфита натрия. Для системы Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> изучены изменения целевых характеристик, возникающих при варьировании концентрации отдельных солей. Показано качественное сходство между изменениями скорости фотокаталитического выделения водорода и плотности тока короткого замыкания. Впервые предложено математическое уравнение, описывающее зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида и сульфита натрия.

*Ключевые слова:* фотокатализ, выделение водорода, плотность тока короткого замыкания, корреляции, математическое уравнение, видимое излучение

DOI: 10.31857/S004445372205020X

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к изучению процессов, лежащих в основе альтернативной энергетики. В первую очередь, это связано с ежегодным ростом потребления энергии человеком и ограничению запасов топливных ресурсов органического происхождения. Среди альтернативных методов получения энергии следует выделить солнечную энергетику [1, 2]. Энергия, излучаемая Солнцем, на несколько порядков превышает ежегодные потребности человечества. Кроме этого, является общедоступной и не загрязняет окружающую среду.

Развитие солнечной энергетики протекает, главным образом, в двух направлениях [3]: преобразовании энергии Солнца в электричество (фотовольтаика) и в энергию химических связей (фотокатализ), протекающих на поверхности полупроводников. Для решения энергетических проблем особое внимание следует обратить на получение водорода фотокаталитическим методом [2, 4]. Водород является перспективным энергоносителем из-за высокой теплоты сгорания и отсутствия негативного воздействия на окружающую среду при выделении в атмосферу продукта сгорания – воды.

Исторически два упомянутых направления – фотокатализ и фотовольтаика – развивались независимо друг от друга. Следует отметить, что при освещении полупроводников в случае проведения фотокаталитических реакций и генерирования фототоков происходит ряд одинаковых процессов, включающих образование экситона, формирование электрон-дырочных пар, разделение в пространстве носителей зарядов, их рекомбинацию [5]. Можно предположить, что благодаря схожести природы явлений фотокатализа и фотовольтаики, вероятно наличие корреляций между количественными показателями их эффективности. Установление подобных зависимостей открывает широкие перспективы для использования опыта, накопленного при изучении фотокаталитических процессов, для генерирования фототоков. Возможно, интересным покажется и применение материалов, активных в получении фототоков, для решения задач, возникающих в области фотокатализа.

На сегодняшний день частично изучено влияние химического состава полупроводника на скорость фотокаталитических процессов и получение фототока [6–9]. Высокие значения времен жизни носителей зарядов способствуют эффек-

тивному преобразованию световой энергии [7]. Однако дополнительно было показано, что в случае получения фототока важную роль играют концентрация носителей зарядов и их подвижность, в случае фотокаталитических реакций следует учитывать и окислительно-восстановительный потенциал полупроводников [8, 9]. Полученные наблюдения показывают, что не во всех случаях можно сформулировать четкие корреляции между целевыми показателями фотокаталитических и фотовольтаических процессов и стимулируют к дальнейшему изучению данных явлений.

Эффективностью преобразования солнечной энергии можно управлять не только за счет изменения химической природы материала, но и путем варьирования природы и концентрации реагентов в растворах. В настоящее время в литературе отсутствуют как информация о невозможности установления корреляций между скоростью реакции и плотностью фототока для процессов, изучаемых при различном химическом составе электролитов, так и какие-либо упомянутые закономерности. В связи с этим целью данной работы является изучение зависимостей изменения скорости реакции и плотности тока короткого замыкания при варьировании состава электролитов и нахождение математических уравнений, позволяющих описать наблюдаемые закономерности, в присутствии фотокатализаторов  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  и 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ . Фотоэлектроды на основе  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  демонстрируют наибольшую плотность тока короткого замыкания, фотокатализатор данного состава – высокие значения каталитической активности [8]. Дополнительное нанесение 1% сульфида меди позволяет увеличить целевые характеристики материалов [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотокатализатор  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  готовили по следующей методике [8]: к смеси 80 мл 0.1 М раствора нитрата кадмия и 20 мл 0.1 М раствора нитрата цинка добавили 100 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия. Полученную взвесь перемешивали в течение 20 мин, после чего добавили 200 мл 0.1 М раствора сульфида натрия и перемешивали в течение часа. Полученный осадок промыли несколько раз дистиллированной водой и высушили при 80°C в течение 4 ч. Фотокатализатор 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  готовили аналогичным образом, за исключением того, что исходная смесь растворов солей состояла из 80 мл 0.1 М раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 20 мл 0.1 М раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и 1 мл 0.1 М раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Фотоэлектроды готовили методом капельного нанесения [7]. 25 мг фотокатализатора соответствующего состава добавили к 600 мкл этилового

спирта и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 6 мин. Полученную взвесь по каплям наносили на токопроводящее стекло FTO до полного покрытия раствором поверхности стекла и сушили при 80°C. Полученные образцы обозначены в тексте статьи как  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{FTO}$  и 1%  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{FTO}$  соответственно.

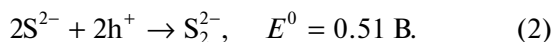
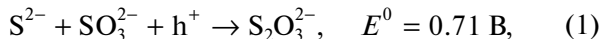
Измерение каталитической активности приготовленных фотокатализаторов проводили в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ . К 100 мл раствора смеси солей заданной концентрации добавляли 50 мг исследуемого фотокатализатора и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение одной минуты. После этого реактор продували аргоном до полного удаления кислорода и включали освещение (светодиод 450-LED). Количество выделяющегося водорода измеряли на газовом хроматографе “Хромос 1000” (Россия). Дополнительно были проведены эксперименты по выделению водорода из водных растворов 0.1 М  $\text{NaOH}$ , 0.1 М  $\text{NaCl}$ , 1 М  $\text{Na}_2\text{S}$  + 1 М  $\text{S}$  (1 М  $\text{Na}_2\text{S}_n$ ) + 0.1 М  $\text{NaCl}$ , 20 об. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 0.1 М  $\text{NaOH}$ .

Фотоэлектрохимические характеристики образцов изучали в двухэлектродной ячейке [8]. В качестве рабочего электрода выступал исследуемый фотоэлектрод, в качестве противоиэлектрода – латунь с предварительно нанесенным слоем сульфида меди (I). Противоелектрод получали путем тридцатиминутной обработки латуни концентрированной соляной кислотой при 70°C, промывании дистиллированной водой и опускании на пятнадцать минут в 1 М водный раствор сульфида натрия [11]. В качестве электролитов использовали те же растворы, что и для измерения каталитической активности фотокатализаторов. Электроды сжимали для оптимизации контакта. Фотогальванические характеристики измеряли на потенциостате-гальваностате P-45X (Россия) в диапазоне напряжений от –0.8 до +0.8 В, скорость развертки потенциала составила 0.02 В/с. В качестве источника освещения использовали светодиод с длиной волны 450 нм и мощностью излучения 19.2 мВт/см<sup>2</sup>. Площадь освещаемой поверхности в элементе составила 1 см<sup>2</sup>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Природа электролита.** Для проведения исследований были выбраны водно-спиртовой раствор гидроксида натрия и водные растворы различных электролитов: хлорида натрия, гидроксида натрия, сульфида натрия, смеси сульфида и сульфида натрия, смеси полисульфида натрия и хлорида натрия. В табл. 1 приведены результаты фотоэлектрохимических и фотокаталитических экспериментов. В качестве целевого параметра, отражающего эффективность фотоэлектрохимиче-

ских экспериментов, была выбрана плотность тока короткого замыкания (плотность тока в отсутствие внешнего потенциала). Все изученные растворы электролитов позволяют генерировать электрический ток под действием излучения видимого диапазона. При этом использование воды в качестве растворителя более предпочтительно, чем водно-спиртового раствора: в случае водного раствора щелочи плотность тока короткого замыкания  $J_{sc}$  выше для электродов  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$  и 1%  $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$ . Вероятно, это связано с более полной диссоциацией щелочи в водной среде, что облегчает диффузию электронов в растворе. Как видно из данных, представленных в табл. 1, среди однокомпонентных растворов электролитов наибольшие значения плотности генерируемого тока удалось достигнуть в растворе хлорида натрия. Добавление к раствору сульфиды натрия дополнительных веществ приводит к росту целевых характеристик. Известно, что присутствие сульфата натрия или полисульфида натрия позволяет вовлекать фотогенерированные дырки в окислительно-восстановительные превращения (1) и (2) [12], что увеличивает степень пространственного разделения носителей зарядов и их количество, переносимое в единицу времени. Наибольшие значения плотности тока короткого замыкания наблюдали в растворе  $0.1 M Na_2S + 0.1 M Na_2SO_3$



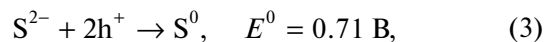
Следует отметить, что для всех растворов электролитов плотность тока короткого замыкания выше в ячейках, где в качестве фотоэлектрода использовали 1%  $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$ . Нанесение сульфида меди на поверхность  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$  приводит к переносу электронной плотности между компонентами фотоэлектрода, что количественно отражается на значениях  $J_{sc}$  и позволяет улучшить эффективность разделения электрон-дырочных пар в пространстве. Дополнительно возможен перенос зарядов, связанных с взаимными превращениями между сульфидом меди (II) на рабочем электроде и сульфидом меди (I) на противоэлектроде. В пользу этих превращений свидетельствует пик около  $-0.28 \text{ В}$  на циклической вольтамперограмме (рис. 1).

В растворах всех электролитов была измерена скорость фотокалатитического выделения водорода. Как показано в табл. 1, ненулевые значения были достигнуты в водных растворах сульфида натрия, смеси сульфида и сульфата натрия и водно-щелочном растворе этанола. Известно, что в случае фотокалатитического окисления этанола, сопровождающегося выделением водорода, наблюдается высокий активационный барьер,

**Таблица 1.** Значения плотностей тока короткого замыкания и скоростей фотокалатитического выделения водорода, измеренных в растворах различных электролитов

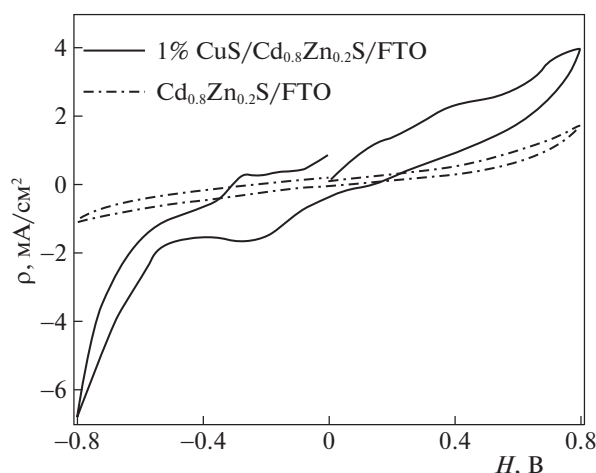
Образец	$J_{sc}$ , $mA/cm^2$	$W_0(H_2)$ , $\mu\text{кмоль/мин}$
20 об. % $C_2H_5OH$ , 0.1 M NaOH		
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.008	0.04
1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.015	0.01
0.1 M NaOH		
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.038	0
1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.227	0
0.1 M NaCl		
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.158	0
1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.222	0
0.1 M $Na_2S$		
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.082	0.10
1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.100	0.35
0.1 M $Na_2S + 0.1 M Na_2SO_3$		
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.259	0.59
1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.837	0.79
1 M $Na_2S + 1 M S + 0.1 M NaCl$		
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.327	0
1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	0.397	0

вследствие чего скорости реакции в отсутствие благородных металлов достаточно низки [13, 14]. Энергия разрушения связи S—H на  $66 \text{ кДж/моль}$  меньше, чем C—H [15], и в водных растворах сульфида натрия получение водорода протекает гораздо легче и эффективнее, чем в растворах органических веществ. Добавление сульфата натрия позволяет увеличить скорость фотокалатитической реакции из-за вовлечения фотогенерированных дырок в дополнительные химические превращения (1). Однако в водных растворах полисульфида натрия пики водорода не удалось зарегистрировать. Одной из возможных причин данного результата является вероятное осаждение серы на поверхности фотокалатизатора в соответствии с уравнением



которое может снижать количество поглощаемых квантов света. В случае фотоэлектрохимических испытаний данного эффекта не наблюдается, вероятно, по причине того, что измерения вольтамперных кривых проводятся в течение нескольких минут, а скорость фотокалатитического выделения водорода измеряли в течение полутора часов.

Для последующих экспериментов по варьированию концентрации электролитов и их влиянию



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма фотоэлектродов  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$  и  $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$ , полученная в растворе  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S}/0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ . Условия проведения фотоэлектрохимических экспериментов: противозлектрод  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{латунь}$ , скорость развертки потенциала  $0.02 \text{ В/с}$ , источник освещения светодиод ( $\lambda = 450 \text{ нм}$ ), мощность излучения  $19.2 \text{ мВт/см}^2$ ;  $\rho$  – плотность тока,  $H$  – напряжение.

на эффективность преобразования энергии света в энергию химических связей или электричество был выбран электролит  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ .

**Зависимости скорости фотокаталитического выделения водорода от концентраций  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .** Ранее для сульфидных фотокатализаторов, модифицированных сульфидом меди, была предложена математическая модель, описывающая зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от концентрации солей [10]:

$$W = \frac{\alpha C_{\text{Na}_2\text{S}} + \beta C_{\text{Na}_2\text{S}} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{(1 + K_{\text{Na}_2\text{S}} C_{\text{Na}_2\text{S}} + K_{\text{Na}_2\text{SO}_3} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3})^2}, \quad (4)$$

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации целевых характеристик фотокаталитических и фотоэлектрохимических экспериментов уравнениями (4) и (7)

Параметр	Образец			
	$\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$	$1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$	$\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$	$1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$
$\alpha$ , мкл мин <sup>-1</sup> *, $\text{mA M}^{-1} \text{cm}^{-2**}$	$2.0 \pm 0.4$	$16 \pm 4$	$2.7 \pm 0.9$	$3.4 \pm 0.6$
$\beta$ , мкл М <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup> *, $\text{mA M}^{-2} \text{cm}^{-2**}$	$469 \pm 62$	$1151 \pm 294$	$167 \pm 40$	$955 \pm 138$
$K(\text{Na}_2\text{S})$ , М <sup>-1</sup>	$4.2 \pm 0.4$	$13 \pm 3$	$5 \pm 1$	$15 \pm 4$
$K(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ , М <sup>-1</sup>	$15 \pm 1$	$20 \pm 5$	$11 \pm 4$	$14 \pm 4$
$R^2$	0.991	0.847	0.810	0.875
Уровень значимости	0.01	0.01	0.01	0.01
$F_{\text{факт}}$	1101	55.3	42.6	70.0
$F_{\text{крит}}$	4.74	4.74	4.74	4.74

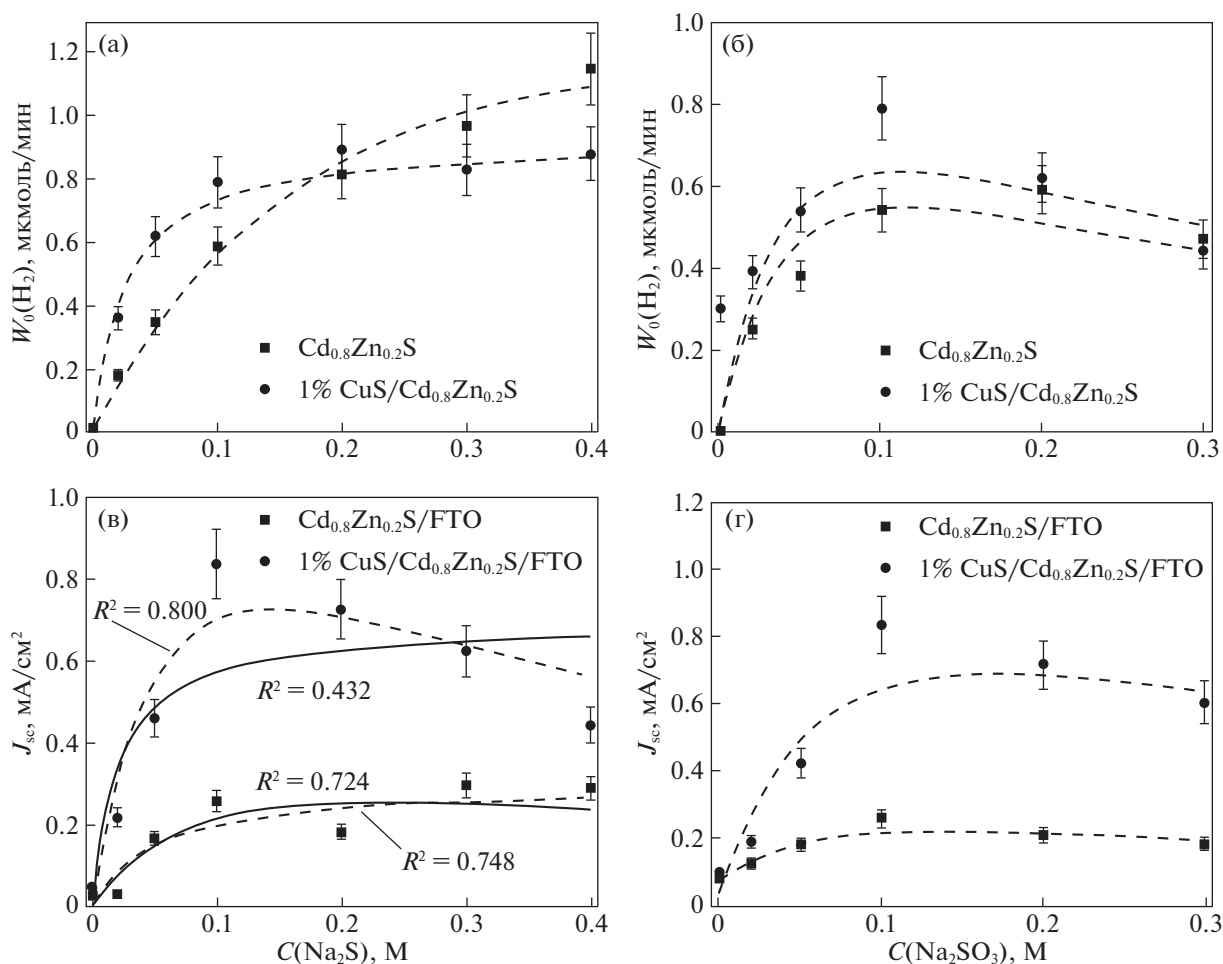
\* Размерность в случае аппроксимации кинетических данных уравнением (4).

\*\* Размерность в случае аппроксимации данных фотоэлектрохимических экспериментов уравнением (7).

где  $C_i$  – начальная концентрация  $i$ -й соли,  $K_i$  – константа адсорбции  $i$ -й соли,  $\alpha$  и  $\beta$  – эффективные константы скорости выделения водорода. Данное уравнение позволяет учитывать вклад в скорость реакции диссоциации гидросульфид-иона на поверхности катализатора и взаимодействие адсорбированной серы и сульфит-иона [10].

Кинетические данные, полученные на фотокатализаторах  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  и  $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ , приведены на рис. 2а и б. Эти данные были аппроксимированы уравнением (4), параметры аппроксимации приведены в табл. 2. Видно, что предложенная модель описывает полученные кинетические данные с высокой точностью и является статистически значимой. Хотелось бы отметить, что в случае фотокатализатора  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  с увеличением концентрации сульфида натрия скорость реакции стремится к некому постоянному значению, а для образца  $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  эта зависимость проходит через максимум (рис. 2а). На рис. 2б показано, что для обоих фотокатализаторов зависимость скорости выделения водорода от концентрации сульфита натрия имеет куполообразный характер.

**Зависимости плотности тока короткого замыкания от концентраций  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .** На рис. 2в и г приведены величины плотностей токов короткого замыкания, полученных при разных концентрациях солей. Следует отметить, что для образцов одинакового состава наблюдается схожее поведение в изменении целевых характеристик при варьировании концентраций  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Как показано на рис. 2в, в случае образца  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  с ростом концентрации сульфида натрия плотность тока короткого замыкания стремится к некому постоянному значению, а для образца  $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  эта зависимость носит куполообразный характер. Принимая во внимание вероят-



**Рис. 2.** а) Зависимости скорости выделения водорода от концентрации сульфида натрия (концентрация сульфита натрия равна 0.1 М); б) зависимости скорости выделения водорода от концентрации сульфида натрия (концентрация сульфида натрия равна 0.1 М); в) зависимости плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида натрия (концентрация сульфита натрия равна 0.1 М); г) зависимости плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида натрия (концентрация сульфида натрия равна 0.1 М). Точками отмечены экспериментальные данные, сплошной линией – аппроксимация данных в предположении протекания мономолекулярной реакции на поверхности материала (уравнение (5)), пунктирной линией – аппроксимация данных в предположении протекания бимолекулярной реакции на поверхности материала (уравнения (4), (6) и (7)).

ное протекание реакции диссоциации гидросульфид-иона на поверхности и пропорциональность силы тока концентрации реагентов [16], полученные количественные данные были аппроксимированы уравнениями:

$$J_{sc} = \frac{AC_{Na_2S}}{1 + K_{Na_2S}C_{Na_2S}}, \quad (5)$$

$$J_{sc} = \frac{AC_{Na_2S}}{(1 + K_{Na_2S}C_{Na_2S})^2}, \quad (6)$$

(где  $A$  – параметр аппроксимации,  $K_{Na_2S}$  – константа адсорбции сульфида натрия,  $C_{Na_2S}$  – начальная концентрация  $Na_2S$ ) по аналогии с уравнениями, используемыми для математического описания аналогичных зависимостей для фото-

каталитического выделения водорода. Коэффициент детерминации в случае использования уравнения (6) для обоих фотоэлектродов выше, следовательно, данное уравнение более точно отражает полученные закономерности.

Зависимости плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфита натрия показаны на рис. 2г. Как и в случае фотокаталитического выделения водорода, данные зависимости проходят через максимум для обоих фотоэлектродов. Поскольку качественный вид зависимостей изменения целевых характеристик при варьировании концентраций солей для фотокаталитических и фотоэлектрохимических экспериментов совпадает и плотность тока прямо пропорциональна концентрации реагентов, то для описания фотоэлектрохимических данных было использо-

вано уравнение, предложенное по аналогии с уравнением (4):

$$J_{sc} = \frac{\alpha C_{Na_2S} + \beta C_{Na_2S} C_{Na_2SO_3}}{(1 + K_{Na_2S} C_{Na_2S} + K_{Na_2SO_3} C_{Na_2SO_3})^2}, \quad (7)$$

где  $J_{sc}$  — плотность тока короткого замыкания,  $C_i$  — начальная концентрация  $i$ -й соли,  $K_i$  — константа адсорбции  $i$ -й соли,  $\alpha$  и  $\beta$  — эффективные константы скорости выделения водорода.

Параметры аппроксимации приведены в табл. 2, вид аппроксимирующих кривых показан на рис. 2в и г пунктирной линией. Предложенная модель описывает полученные фотоэлектрохимические данные с приемлемой точностью и, в соответствии с критерием Фишера, является статистически значимой.

**Сопоставление результатов фотокаatalитических и фотоэлектрохимических экспериментов.** Детальный анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что качественный вид изменений скорости выделения водорода и плотности тока короткого замыкания совпадают при варьировании концентрации солей. Вероятнее всего, это связано со значительным вкладом фотохимических реакций в изменение концентрации носителей зарядов. Однако следует отметить, что доля этого вклада может меняться при различном составе электролитов: отношение  $J_{sc}/W_0(H_2)$  составляет 0.20–0.45 для образца  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ , для фотокаatalизатора 1%  $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  эта величина изменяется в пределах от 0.13 до 1.4. Такой широкий разброс в случае образца 1%  $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  можно объяснить вкладом в плотность силы тока короткого замыкания превращений, протекающих на поверхности сокаatalизатора, и дополнительным процессом переноса зарядов между двухвалентной медью сокаatalизатора и одновалентной медью на противоэлектрод. Таким образом, однозначно можно утверждать только о сохранении качественных закономерностей изменения целевых характеристик фотокаatalитических и фотоэлектрохимических измерений при варьировании концентрации солей, входящих в состав электролита.

Анализ количественных данных, представленных в табл. 2, подтверждает данный вывод: отсутствует четкая взаимосвязь между изменениями параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , по физическому смыслу являющихся константами скоростей реакций, при переходе от образцов  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  к  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$  или 1%  $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  к 1%  $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$ . В то же время константы адсорбции солей на фотокаatalизаторах и фотоэлектродах одного состава не различаются в пределах ошибки измерения.

В заключение хотелось бы отметить, что в ходе данной работы рассмотрено влияние природы электролита на скорость выделения водорода и плотность тока короткого замыкания, получаемых в присутствии фотокаatalизаторов  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  и 1%  $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ . Ненулевые значения целевых характеристик фотокаatalитических и фотоэлектрохимических экспериментов получены в водно-спиртовом растворе щелочи и растворах сульфида и сульфита натрия. Для системы  $Na_2S + Na_2SO_3$  изменения плотности тока короткого замыкания и скорости выделения водорода при варьировании состава электролита качественно носят одинаковый характер. Это связано со значительным вкладом скорости фотокаatalитических процессов в изменение концентрации носителей зарядов. Впервые предложено статистически значимое математическое уравнение, аппроксимирующее с высокой точностью зависимости плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида и сульфита натрия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. I. 5686. P. 972.
2. Li X., Yu J., Low J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. I. 6. P. 2485.
3. Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Prog. Solid St. Ch. 2004. V. 32. P. 33.
4. Chen X., Shen S., Guo L. et al. // Chem. Rev. 2010. V. 110. I. 11. P. 6503.
5. Крюков А.И., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я. и др. Нано-фотокаatalиз. К.: Академперіодика, 2013. 618 с.
6. Stratakis N., Antoniadou M., Dracopoulos V. et al. // Catal. Today. 2010. V. 151. I. 1–2. P. 53.
7. Markovskaya D.V., Gribov E.N., Kozlova E.A. et al. // Renew. Energy. 2020. V. 151. P. 286.
8. Markovskaya D.V., Zhurenok A.V., Cherepanova S.V. et al. // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. V. 4. P. 100076:1.
9. Liu Y., Xie C., Li J. // Appl. Catal. J.: Gen. 2012. V. 433–434. P. 81.
10. Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Saraev A.A. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 262. P. 146.
11. Kataja C.K., Devarapalli R.R., Dave Y. et al. // J. Power Sources. 2016. V. 315. P. 277.
12. Xu B., Kong W., Li Q. et al. // Metals. 2017. V. 7. I. 6. P. 222.
13. Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al. // J. Photoch. Photobio. A. 2010. V. 216. I. 2–3. P. 115.
14. Puga A.V. // Coordin. Chem. Rev. 2016. V. 315. P. 1.
15. Zumdahl S.S., Zumdahl S.A. Chemistry. New York: Houghton Mifflin Company, 2007. 1172 p.
16. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. СПб.: Изд-во “Лань”, 2015. 672 с.