ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1521–1527

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 544.32

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДЫ ЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2023 г. О. А. Федяева[a,*], Е. Г. Пошелюжная[a]

[a] *Омский государственный технический университет, Омск, Россия*

**e-mail: kosatine@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.
После доработки 21.12.2022 г.
Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методами измерения электродвижущих сил и газометрии изучена реакция фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия с добавками муравьиной и уксусной кислот. Установлено, что на электроде в суспензиях протекают реакции с выделением водорода, окисления кислот и сульфит-ионов. В составе продуктов фотохимической реакции обнаружен пероксид водорода, который вступает во взаимодействие с кислотами и уменьшает количество образовавшегося водорода.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотокатализатор, электродвижущие силы, водород

DOI: 10.31857/S0044453723100114, **EDN:** GRWOZB

Солнечная энергия и вода являются неисчерпаемыми ресурсами на Земле, и поэтому фотокаталитическое восстановление воды для получения молекулярного водорода как универсального экологически чистого топлива имеет большое практическое значение. В настоящее время известно около 130 материалов с полупроводниковыми свойствами, которые способны к осуществлению такого процесса [1–15]. Однако из-за недостаточной каталитической активности и низкого фотоотклика ни один из изученных материалов не был доведен до уровня практического применения [5]. Известно, что для эффективного фотокаталитического разложения воды на водород и кислород катализатор должен иметь ширину запрещенной зоны не менее 2 эВ, подходящее положение дна зоны проводимости относительно восстановительного потенциала H^+/H_2 и потолка валентной зоны относительно окислительного потенциала O_2/H_2O.

Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия является одним из наиболее изученных материалов. Он мало растворим в воде (произведение растворимости $>1.6 \times 10^{-28}$ при 25°C), ширина запрещенной зоны его составляет 2.4 эВ, что соответствует энергии кванта света с $\lambda = 520$ нм. Недостатком данного материала, как и большинства сульфидов металлов, является быстрая рекомбинация фотогенерированных электронно-дырочных пар, фотокоррозия и агрегация наночастиц. Для уменьшения фотокоррозии и повышения фотокаталитической активности CdS используют жертвенные реагенты, такие как смесь S^{2-}–SO_3^{2-} [16–21], глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота, триэтаноламин, карбоновые кислоты, хлор- и фосфорорганические соединения, азокрасители [3, 22–26]. Эти вещества являются донорами электронов, необратимо поглощают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов. Для улучшения фотокатализаторов на основе сульфида кадмия в настоящее время наметились такие тенденции как модификация сокатализатора, контроль структуры и морфологии, создание гетеропереходов [15, 22, 27–30] и др.

Для оценки эффективности преобразования световой энергии в химическую определяют квантовый выход реакции [31] или коэффициент фотоконверсии [32]. В настоящей работе для изучения фотокаталитической реакции в водных суспензиях нами был использован метод измерения электродвижущих сил.

Целью нашей работы явилось изучение реакции фотохимического восстановления воды суспензией сульфида кадмия методом измерения

электродвижущих сил. В качестве жертвенных реагентов – доноров электронов были использованы муравьиная и уксусная кислоты.

Частицы сульфида кадмия получали химическим осаждением из 0.1 М растворов солей Na_2S и $CdCl_2$ с последующей фильтрацией осадка через фильтр “красная лента”, его промывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивании в вакуумном шкафу при давлении 0.01 МПа и температуре 423 K в течение 6 ч. Согласно нашим работам [33, 34], синтезированные частицы содержат включения молекулярной серы, их состав в мольных долях отвечает формуле $Cd_{0.1183}S_{0.8817}$. Размеры и ширина запрещенной зоны частиц составляют соответственно 5.8–6.1 нм и 2.96–2.92 эВ.

Каталитические свойства частиц сульфида кадмия изучали газометрическим методом с хроматографическим анализом продуктов реакции. Для разделения газообразных продуктов использовали двухметровую колонку с активным углем АГ-3. Источником излучения служила ртутная лампа с максимумом излучения 253.7 нм. Навеску CdS (0.1 г) помещали в кварцевую колбу, добавляли 37 мл дистиллированной воды и 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной или уксусной кислоты. Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновый термодатчик и магнитная мешалка [35]. За ходом реакции наблюдали по изменению объема выделившегося газа через различные промежутки времени от начала реакции. В газометре с помощью уравнительного сосуда поддерживали давление, равное атмосферному. Согласно данным хроматографического анализа, в продуктах реакции фотокаталитического восстановления воды в растворе уксусной кислоты были обнаружены (в об. %): H_2 – 40.65, CO – 3.72, CH_4 – 12.42, CO_2 – 18.97, C_2H_6 – 2.03. Продуктами реакции в растворе муравьиной кислоты оказались (в об. %): H_2 – 3.71 и CO_2 – 2.40.

Экспериментальный объем газа, приведенный к нормальным условиям, рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{газа}}(\text{н.у.}) = \frac{V_{\text{опыт}_{\text{газа}}}(P_{\text{бар}} - P_{H_2O}) \times 273}{101\,325 \times (273 + t_{\text{опыт}})},$$

$V_{\text{опыт}_{\text{газа}}}$ – экспериментальный объем газа, мл; $P_{\text{бар}}$ – барометрическое давление, Па; P_{H_2O} – давление насыщенных паров воды при температуре опыта, Па; $t_{\text{опыт}}$ – температура опыта.

Об изменениях, происходящих в растворах суспензий катализатора при облучении, судили по результатам измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и водородного показателя полуэлементов. При этом предполагалось, что в полуэлементе с суспензией CdS в растворе кислот количество выделенных газов и изменение pH будет отличаться от этих показателей в полуэлементе с дистиллированной водой. Это приведет к возникновению ЭДС в гальваническом элементе. Регистрацию ЭДС выполняли на компьютеризированном комплексе “Химия”. Гальванический элемент составляли из двух медных электродов, опущенных в стаканы с дистиллированной водой (по 37 мл), соединенных солевым мостиком. В первый стакан помещали 0.1 г CdS и добавляли 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной или уксусной кислот. В оба стакана погружали комбинированные электроды для измерения pH. Перемешивание растворов в стаканах осуществляли магнитными мешалками.

Для установления влияния муравьиной и уксусной кислот на изучаемую реакцию были выполнены описанные выше эксперименты в водных суспензиях CdS с добавками 1.0 и 1.5 мл 0.1 н. растворов этих кислот и без добавок.

Результаты газометрических исследований, представленные на рис. 1, показали, что выделение газов из дистиллированной воды начинается сразу после включения облучения и через 18 мин полностью прекращается. При этом образуется водород и кислород в соотношении 2 : 1, их парциальные давления составили $P_{H_2} = 0.0061$ атм. и $P_{O_2} = 0.0031$ атм. Выделение газов из дистиллированной воды происходит в большей степени, чем из суспензий CdS. Максимальное давление газов в реакторе с суспензией CdS в воде составило 0.0052 атм., а через 40 мин от начала реакции – 0.0043 атм. В суспензии с добавлением уксусной кислоты эти параметры оказались равными 0.0078 атм. и 0.0055 атм., а в суспензии с муравьиной кислотой – 0.0015 атм. и 0.0002 атм. Добавление в суспензию 1.0 или 1.5 мл растворов кислот значительно уменьшает выход газообразных продуктов. По-видимому, избыточное количество этих реагентов в суспензии блокирует активные центры фотокатализатора.

На основании результатов газометрических измерений нами было сделано предположение, что при появлении в растворе продуктов фотокоррозии сульфида кадмия прекращается выделение кислорода из воды, а содержание молекулярного водорода в реакционном объеме снижа-

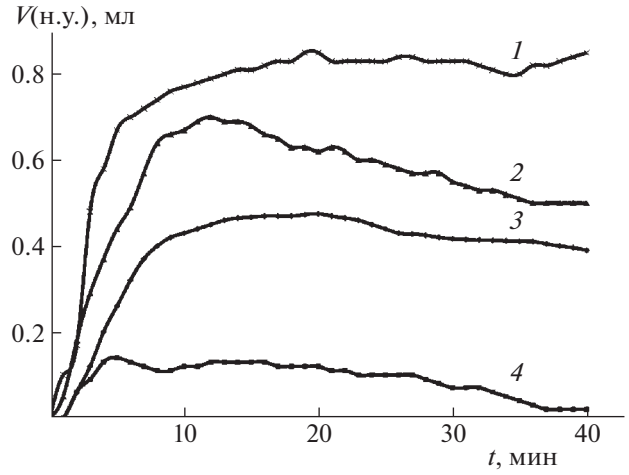

Рис. 1. Кривые выделения газообразных продуктов из дистиллированной воды (*1*), суспензии с добавлением CH_3COOH (*2*), водной суспензии CdS (*3*), суспензии с добавлением HCOOH (*4*) от времени облучения.

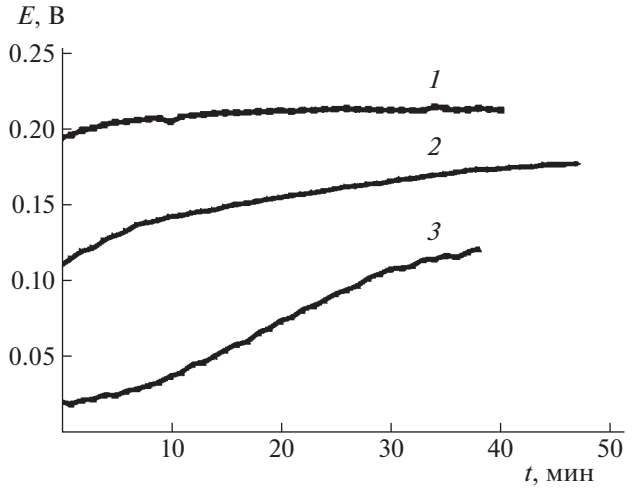

Рис. 2. Кривые изменения ЭДС гальванического элемента в реакции фотовосстановления воды в суспензии CdS (*1*) и суспензии с добавлением растворов HCOOH (*2*) и CH_3COOH (*3*) от времени облучения.

ется за счет его разрушения радикалами $OH^{\bullet}$, образующимися при радиолизе воды [36].

Результаты газометрических измерений оказались в соответствии с результатами измерения электродвижущих сил и pH полуэлементов (рис. 2, 3). Исследования показали, что одновременно с уменьшением количества газа в реакционной колбе ЭДС цепи, водородные показатели в суспензиях и в дистиллированной воде продолжают увеличиваться.

Схему гальванического элемента, роль анода в котором выполняет полуэлемент с суспензией CdS, можно записать следующим образом:

$$(-)\text{Cu, CdS, кислота}, H_2\,|\,OH^-(C_1)\,|\,H_2O\,|\,H_2\,|\,O_2,$$
$$OH^-(C_2),\ \text{Cu}(+).$$

Рассмотрим возможные реакции, протекающие на электродах в гальванических элементах.

Потенциал электродов для реакции $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ при $pH \geq 7$, согласно [37], определяется уравнением:

$$\varphi_{OH^-/H_2O/H_2} = \varphi^0_{OH^-/H_2O/H_2} - \frac{0.059}{1}\left(\lg a_{OH^-} - \frac{1}{2}\lg P_{H_2}\right),$$

$$\varphi^0_{OH^-/H_2O/H_2} = -0.828\ \text{В}.$$

Для значения $pH < 7$ электродный потенциал реакции $2H^+ + 2e = H_2$ рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi^0_{2H^+/H_2} + \frac{0.059}{1}\left(\lg a_{H^+} - \frac{1}{2}\lg P_{H_2}\right).$$

Потенциал реакции $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ определяется по уравнению:

$$\varphi_{O_2/H_2O} = \varphi^0_{O_2/H_2O} + \frac{0.059}{4}\left(4\lg a_{H^+} + \lg P_{O_2}\right),$$

$$\varphi^0_{O_2/H_2O} = 1.23\ \text{В}.$$

Потенциал реакции $O_2 + H_2O + 2e = HO_2^- + OH^-$ рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = \varphi^0_{O_2/OH^-} +$$
$$+ \frac{0.059}{2}\left(\lg P_{O_2} - \lg a_{HO_2^-} - \lg a_{OH^-}\right),$$

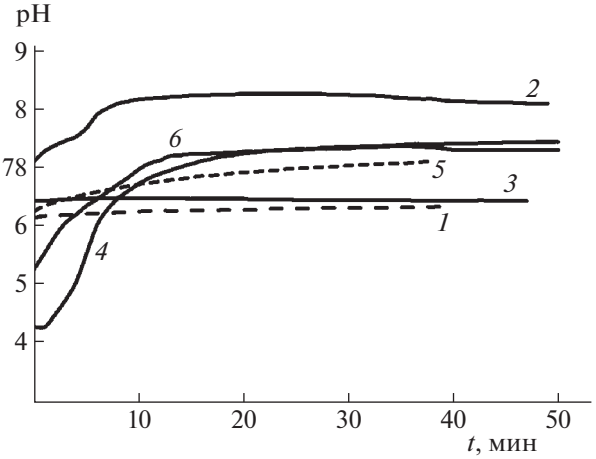

Рис. 3. Изменения pH среды полуэлементов гальванической цепи в реакции фотовосстановления воды: вода (*1*) – суспензия CdS (*2*), вода (*3*) – суспензия CdS в HCOOH (*4*), вода (*5*) – суспензия CdS в CH_3COOH (*6*) от времени облучения.

$$\varphi^0_{O_2/OH^-} = -0.427 \text{ В}.$$

Потенциал реакции $HCOOH - 2e = CO_2 + 2H^+$ определяется по уравнению:

$$\varphi_{CO_2/HCOOH} = \varphi^0_{CO_2/HCOOH} + \frac{0.059}{2}\left(\lg P_{CO_2} + 2\lg a_{H^+} - \lg a_{HCOOH}\right),$$

$$\varphi^0_{CO_2/HCOOH} = -0.14 \text{ В}.$$

При облучении раствора уксусной кислоты образуются оксиды углерода, поэтому не исключена реакция:

$$CO + H_2O - 2e = CO_2 + 2H^+$$

$$\varphi_{CO_2/CO} = \varphi^0_{CO_2/CO} + \frac{0.059}{2}\left(\lg P_{CO_2} + 2\lg a_{H^+} - \lg P_{CO}\right),$$

$$\varphi^0_{CO_2/CO} = -0.12 \text{ В}.$$

При вычислении электродных потенциалов учтем парциальные давления газов и активности ионов, находящихся в растворе. По стандартным методикам в суспензиях CdS, подвергнутых облучению в течение 40 мин, были определены ионы SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^- [38]. Ионы Cd^{+2} определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Квант-2а. Содержание пероксида водорода в суспензиях CdS определяли методом люминесценции на приборе “Флюорат 02-3М” по разработанной нами методике [33]. Результаты химического анализа фильтратов суспензий представлены в табл. 1. Согласно полученным данным, пероксид водорода в фильтратах суспензий с добавками кислот не был обнаружен. Его содержание в суспензии с дистиллированной водой составило 0.053 моль/л. Изменение pH суспензий, появление в ней ионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-} позволяет предположить, что на аноде при облучении воды наряду с реакцией образования водорода протекает побочная реакция:

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SO_4^{2-} + H_2O$$

$$\varphi^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.93 \text{ В [37]}.$$

$$\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = \varphi^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} + \frac{0.059}{2}\left(\lg a_{SO_4^{2-}} - \lg a_{SO_3^{2-}} - 2\lg a_{OH^-}\right).$$

На ее протекание при облучении суспензий сульфида кадмия указывали также авторы [19–21]. Результаты расчета потенциалов электродов гальванических элементов и их ЭДС также представлены в табл. 1.

Сравнение экспериментальных (табл. 2) и теоретических значений ЭДС, рассчитанных по электродным потенциалам катода и анода показало, что в гальваническом элементе на каждом из электродов могут протекать несколько реакций: на аноде – выделение водорода, окисление SO_3^{2-} и карбоновых кислот; на катоде – восстановление протонов и двухэлектронное восстановление кислорода.

Рассмотрим процесс фотохимического восстановления воды суспензией CdS в присутствии муравьиной и уксусной кислот. Под действием УФ-излучения в объеме полупроводника образуется свободный электрон (e) и свободная дырка (h^+), которые мигрируют по кристаллической решетке, локализуются на структурных дефектах или рекомбинируют [1, 2, 39]:

$$CdS + h\nu \rightarrow e + h^+.$$

Адсорбированные на координационно-ненасыщенных атомах поверхности полупроводника молекулы воды, муравьиной и уксусной кислот образуют донорно-акцепторные комплексы [40, 41], которые служат ловушками для фотогенерированных дырок:

$$H_2O^{+\delta} - Me^{-\delta},$$

$$CH_3COOH^{+\delta} - Me^{-\delta},$$

$$HCOOH^{+\delta} - Me^{-\delta}.$$

При участии дырок и электронов решетки на поверхности фотокатализатора в водных растворах могут развиваться следующие процессы:

$$H_2O^{+\delta} - Me^{-\delta} + h^+ \rightarrow HO^{\bullet}_{(адс)} + H^+_{(адс)},$$

$$OH^-_{(адс)} + h^+ \rightarrow HO^{\bullet}_{(адс)},$$

$$2H^+_{(адс)} + 2e \rightarrow H_2,$$

$$H_2 + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + H^{\bullet} \text{ [36]}.$$

Рекомбинация гидроксильных радикалов приводит к образованию пероксида водорода, который может связывать фотогенерируемые электроны:

$$HO^{\bullet}_{(адс)}(HO^{\bullet}) \rightarrow H_2O_{2(адс)},$$

$$H_2O_{2(адс)} + e \rightarrow H_2O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^-_{(адс)} + HO^{\bullet}_{(адс)} \text{ [2]}.$$

Добавление в водные суспензии CdS муравьиной кислоты приводит к появлению в составе газообразных продуктов водорода и углекислого газа, а в составе раствора – гидрокарбонат – анионов. Это позволяет считать, что муравьиная кислота при облучении подвергается декарбоксилированию за счет окисления ее молекул и фор-

Таблица 1. Результаты химического анализа фильтратов суспензий сульфида кадмия, подвергнутых облучению в течение 40 мин, расчетные значения потенциалов электродов и ЭДС гальванических элементов

Характеристика	I		II		III	
	Анод	Катод	Анод	Катод	Анод	Катод
pH	8.3	6.36	7.42	6.45	7.33	7.13
			Содержание в фильтрате			
Cd^{+2}, мг	1.2715	–	1.0585	–	1.0720	–
SO_4^{2-}, мг	4.2	–	1.2	–	1.1	–
SO_3^{2-}, мг	0.2	–	1.9	–	1.6	–
HCO_3^-, мг	0.00	–	3.27	–	0.00	–
			Парциальные давления			
H_2, атм.	0.00430	0.00610	7.4×10^{-6}	0.00610	0.00226	0.00610
CO, атм.	–	–	–	–	0.00020	–
CO_2, атм.	–	–	4.8×10^{-6}	–	0.00105	–
φ, В	$\varphi_{OH^-/H_2O/H_2} = -0.5615$ $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.5593$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.4457$ $\varphi_{O_2/H_2O} = 0.8177$ $\varphi_{O_2/OH^-} = -0.2756$	$\varphi_{OH^-/H_2O/H_2} = -0.5911$ $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.5498$ $\varphi_{HCOOH/CO_2} = -0.5960$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.4479$ $\varphi_{O_2/H_2O} = 0.8124$ $\varphi_{O_2/OH^-} = -0.2783$	$\varphi_{OH^-/H_2O/H_2} = -0.5125$ $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.5431$ $\varphi_{CO_2/CO} = -0.5316$	$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.4880$ $\varphi_{O_2/H_2O} = 0.7723$ $\varphi_{O_2/OH^-} = -0.2983$
$E_{теор}$, В	0.1158–0.2859		0.1019–0.3177		0.0245–0.2448	

Обозначения: I – суспензия CdS в воде, II – суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора HCOOH, III – суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора CH_3COOH, φ – электродные потенциалы, $E_{теор}$ – теоретическое значение.

Таблица 2. ЭДС гальванических элементов в реакции фотокаталитического расщепления воды в суспензии сульфида кадмия

Суспензия CdS	В воде		В воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора HCOOH		В воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора CH_3COOH	
Выделение газа	максимальное	через 40 мин	максимальное	через 40 мин	максимальное	через 40 мин
Экспериментальное значение *E*, В	0.2120	0.2143	0.1269	0.1734	0.0507	0.1212

миат-анионов гидроксильными радикалами и дырками полупроводника. Анион-радикалы окисляются с образованием гидрокарбонат-анионов и углекислого газа [42–45]:

$$HCOO^- + HO^\bullet \rightarrow H_2O + CO_2^{\bullet -},$$

$$HCOO^- + h^+ \rightarrow H^+ + CO_2^{\bullet -},$$

$$HCOOH^{+\delta} - Me^{-\delta} + h^+ \rightarrow CO_2 + H_2,$$

$$CO_2^{\bullet -} + HO^\bullet \rightarrow HCO_3^-,$$

$$CO_2^{\bullet -} + h^+ \rightarrow CO_2.$$

Уксусная кислота, в отличие от муравьиной кислоты, разлагается в суспензии CdS с образованием только газообразных продуктов (метана, оксидов углерода и этана). Ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- в ее растворах не обнаружены. Возможные реакции с участием адсорбированных молекул кислоты и ацетат-анионов раствора имеют вид:

$$CH_3COOH^{+\delta} - Me^{-\delta} + h^+ \rightarrow CO_2 + CH_4,$$

$$CH_3COO^- + h^+ \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 \text{ [46]},$$

$$2CH_3^\bullet \rightarrow CH_3{-}CH_3.$$

Появление оксида углерода (II) в составе газообразных продуктов может быть в результате протекания реакции:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O.$$

Отсутствие пероксида водорода в составе кислотных фильтратов суспензий катализатора может быть связано с его взаимодействием с молекулами муравьиной и уксусной кислот. Образующиеся пермуравьиная и перуксусная кислоты разлагаются с выделением кислорода:

$$HCOOH + H_2O_2 \rightarrow HCOOOH + H_2O,$$

$$CH_3COOH + H_2O_2 \rightarrow CH_3COOOH + H_2O,$$

$$HCOOOH \rightarrow HCOOH + 0.5O_2,$$

$$CH_3COOOH \rightarrow CH_3COOH + 0.5O_2.$$

Поскольку константа диссоциации уксусной кислоты ($k = 1.74 \times 10^{-5}$) меньше константы диссоциации муравьиной кислоты ($k = 1.77 \times 10^{-4}$), то большее количество недиссоциированных молекул уксусной кислоты может вступить во взаимодействие с пероксидом водорода. В результате этой реакции в суспензии с добавкой уксусной кислоты в газовую фазу будет выделяться большее количество кислорода, чем в суспензии с добавкой муравьиной кислоты. Кислород может вступать во взаимодействие с водородом с образованием воды, поэтому выделение газов из суспензий с добавками кислот оказывается меньше, чем из суспензии в дистиллированной воде.

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что добавление в суспензию CdS муравьиной кислоты снижает фотокоррозию частиц на 26%, а добавление уксусной кислоты уменьшает ее на 33%. При облучении суспензий образуется пероксид водорода, который участвует в превращении молекулярной серы, содержащейся в составе частиц сульфида кадмия, в сероводород, а затем в сульфит- и сульфат-ионы [34]:

$$S + H_2O_2 \leftrightarrow H_2S + O_2,$$

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O,$$

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3 \leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-},$$

$$H_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2H_2SO_4.$$

Сероводород и сульфит-ионы полностью связывают кислород, образующийся при фоторазложении воды. Добавки кислот в суспензии приводят к удалению пероксида водорода и появлению кислорода в составе газообразных продуктов. Накопление кислорода в реакционном объеме и взаимодействие его с водородом снижает общую эффективность реакции фотохимического восстановления воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саката Т., Каваи Т.* Фотосинтез и фотокатализ на полупроводниковых порошках. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М.: Мир, 1986. С. 361.

2. *Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 2. С. 125.
3. *Козлова Е.А., Пармон В.Н.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 870.
4. *Kozlova E.A., Vorontsov A.V.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7337.
5. *Protti. S., Albini A., Serpone N.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. V. 16. P. 19790.
6. *Jing D., Guo L., Zhao L. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7087.
7. *Hao X.H., Guo L.J., Mao X. et al.* // Ibid. 2003. V. 28. P. 55.
8. *Zhu J., Zach M.* // Current Opinion in Colloid Interface Science.2009. V. 14. P. 260.
9. *Alexander B.D., Kulesza P.J., Rutkowska L. et al.* // J. of Materials Chemistry. 2008. V. 18. P. 2298.
10. *Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 991.
11. *Choi W.* // Catalysis Surveys from Asia. 2006. V. 10. № 1. P. 16.
12. *Zou Y., Guo C., Cao X. et al.* // J. of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 6. P. 106270.
13. *Wei L., Zeng D., Xie Z. et al.* // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 15. April.
14. *Zhang M., Chen Y., Chang J. et al.* // JACS Au. 2021. V. 1. P. 212.
15. *Mamaiyev Z., Balayeva N.O.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1316.
16. *Пармон В.Н.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 1703.
17. *Preethi V., Kanmani S.* // Mater. Science Semiconductors Processing. 2013. V. 16. P. 561.
18. *Buehler N., Meier K., Reber J.F.* // J. of Phys. Chemistry. 1984. V. 88. P. 3261.
19. *Zhang G., Zhang W., Crittenden J., Minakata D., Chen Y., Wang P.* // J. of Renewable and Sustainable Energy. 2014. V. 6. P. 033131.
20. *Yan H., Yang J., Ma G. et al.* // J. Catal. 2009. V. 266. P. 165.
21. *Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al.* // Small. 2012. V. 8. P. 291.
22. *Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al.* // J. of Mater. Chemistry A. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
23. *Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1312.
24. *Li Y., Du J., Peng S. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 8. P. 2007.
25. *Kumaravel V., Imam M.D., Badreldin A. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. P. 276.
26. *Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. P. 115.
27. *Lv F., Hung W.* // Cell Reports Physical Science. 2021. V. 2. № 12. P. 100652.
28. *Zhang C., Chu S., Liu B. et al.* // Applied Surface Science. 2021. V. 569. P. 150987.
29. *Chen Y., Yang D., Gao Y. et al.* // AAAS Research. 2021. P. 9798564.
30. *Liu X., Sayed M., Bie C. et al.* // J. of Materiomics. 2021. V. 7. № 3. P. 419.
31. *Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E. et al.* // Pure. Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 913.
32. *Аракелян В.М., Арутюнян В.М., Шахназарян Г.Э., Степанян Г.М., Оганесян А.Р.* // Альтернативная энергетика и экология. 2006. Т. 43. № 11. С. 78.
33. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
34. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G., Trenikhin M.V.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
35. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высшая школа, 1986. 495 с.
36. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. М.: Высш. школа, 1988. 383 с.
37. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. СПб.: “Иван Фёдоров”, 2003. 240 с.
38. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Высш. школа, 1991. 318 с.
39. *Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф.* Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. 288 с.
40. *Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П.* Действие излучений на полупроводники. М.: Наука, 1998. 192 с.
41. *Федяева О.А.* // Вестн. Иркутского гос. технического университета. 2011. Т. 52. № 5. С. 134.
42. *Bideau M., Claudel B., Faure L.* // J. Photochem. 1987. V. 39. № 1. P. 107.
43. *Harada H., Sacata T., Ueda T.* // J. American Chemical Society. 1985. V. 107. P. 1773.
44. *Sacata T., Kawai T., Hashimoto K.* // J. Physical Chemistry. 1984. V. 88. P. 2344.
45. *Bideau M., Claudel B., Otterbein M.* // J. Photochemistry. 1980. V. 14. P. 291.
46. *Carraway E.R., Hoffman A.J., Hoffman M.R.* // Environmental Science and Technology. 1991. V. 25. P. 786.