

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ДЕГРАДАЦИИ РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

© Л. Н. Скворцова¹, В. Н. Баталова¹, К. А. Болгару², И. А. Артюх¹, А. А. Регер¹

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет

² Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, Томск

E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в Редакцию 19 июля 2018 г.

После доработки 1 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Исследованы фазовый состав и морфологические особенности металлокерамических композитов, синтезированных методом самораспространяющегося синтеза из ферросиликоалюминия с добавками модификаторов (шунгит, металлический титан). Изучены оптические свойства композитов, из электронных спектров поглощения определены значения ширины запрещенной зоны полупроводников, входящих в состав керамической матрицы. Проведена оценка эффективности процесса генерирования водорода из растворов «жертвенных» реагентов (карбоновые кислоты, гидразин, сахароза) в зависимости от их концентрации и концентрации H_2O_2 , добавки красителя, фазового состава композитов. Показано, что генерирование водорода из «жертвенных» реагентов происходит в результате совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа. Наибольшая производительность выделения водорода ($\sim 830 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) достигнута из растворов щавелевой и яблочной кислот.

Ключевые слова: металлокерамические композиты, полупроводники, гетерогенный фотокатализ, гомогенный фотокатализ, генерирование водорода, «жертвенные» реагенты.

DOI: 10.1134/S0044461819010171

Одной из основных технологических проблем современности является недостаток энергетических ресурсов. Мировое потребление энергии выросло экспоненциально, что привело к истощению запасов ископаемых видов топлива и отрицательно сказывается на экологической обстановке. Это диктует необходимость развития технологий производства энергии на основе возобновляемых ресурсов.

Использование водородного топлива в энергетической сфере открывает широкие перспективы развития экологических технологий, однако существенной проблемой является неэкономичность его промышленного производства. Перспективный вариант ее решения — фотокаталитическое разложение воды [1, 2] или водно-органических систем для получения водорода под действием солнечной энергии. С учетом экономических и экологических факторов в качестве «расходных» органических реагентов для получения водорода предпочтительно использовать загрязните-

ли воды или компоненты, входящие в состав сточных вод различных производств.

С целью более эффективного использования солнечной энергии в процессах генерирования водорода применяют различные подходы к сдвигу активности фотокатализатора в область видимого света [3]. Предложены композиционные фотокатализаторы, состоящие из двух полупроводников для улучшения разделения зарядов и расширения диапазона действующего света, например $CdS-TiO_2$, SnO_2-TiO_2 . На поверхности TiO_2 осаждают нанокристаллы $Cu-Ga-In-S$ [4], графитовый нитрид углерода модифицируют платиной [5] или сополимерами сульфидов кадмия и никеля [6].

Особый интерес для фотокаталитического генерирования водорода представляет создание недорогих и эффективных Fe-содержащих гетерогенных катализаторов. К ним можно отнести металлокерамические композиты, полученные из отходов металлургического производства в режиме автоволнового горения с

использованием в качестве реагентов ферросплавов и газообразного азота. Нами показано, что Fe-содержащие композиты на основе нитрида кремния и сialона проявляют фотокаталитическую активность в процессах окислительной деструкции органических поллютантов и генерирования молекулярного водорода [7, 8]. Эффективность таких композиций обусловлена как оптическими свойствами керамической матрицы, так и частичным растворением фазы металлического железа и возникновением в растворе в присутствии реагентов-активаторов (H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) фотоактивных систем. В гомогенном фотокатализе растущий интерес проявляется к системе фото-Фентона ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФ}$) [9], высокая эффективность которой связана с циклическим генерированием супероксид-лигатора — гидроксил-радикалов.

В настоящей работе для повышения фотокаталитической активности композитов на основе нитрида кремния и сialона, полученных методом самораспространяющегося синтеза (СВС), модифицировали керамическую матрицу путем введения в ее состав полупроводниковых соединений (карбиды металлов и неметаллов, нитриды металлов). Для этого в исходную шихту, содержащую ферросилиций и ферросиликоалюминий (ФСА), вносили различные модификаторы — природный материал шунгит и металлический титан. Шунгит является инертной добавкой, включает 53–58% SiO_2 , около 30% углерода и может увеличить глубину протекания реакции, т. е. выход сialона/нитрида кремния и железа. Значительное содержание углерода в шунгите может приводить к образованию карбидов. Нитрид титана, согласно литературным данным [10], относится к перспективным широкозонным материалам.

Экспериментальная часть

Синтез модифицированных композитов осуществляли в Отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония). Морфологические особенности и размер частиц исследуемых материалов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Hitachi TM 3000 с приставкой Quantax 70 для микро-рентгеновского анализа. Оптические свойства материалов исследовали на приборе UV-Visible Spectrophotometer Evolution 600, в качестве базового эталона использовали MgO . Источник УФ излучения — ртутная лампа высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм.

В качестве «жертвенных» реагентов для генерирования водорода использовали водные растворы карбоновых кислот (HCOOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и гидразина, которые проявили себя как перспективные при исследовании композитов на основе нитрида бора [8]. Представляло интерес исследовать растворы карбоновых оксикислот (лимонная, яблочная) и сахарозы.

Сбор генерированного водорода в газовой смеси реакционных систем осуществляли по методике, описанной в работе [8]. Контроль газовой смеси и количества молекулярного водорода проводили методом газовой хроматографии на приборе Кристалл 5000-1 (ЗАО СКБ Хроматэк, 2007).

Обсуждение результатов

Для введения в керамическую матрицу композитов карбидов металлов и неметаллов азотирование ФСА осуществляли с добавками шунгита, долю которого в шихте варьировали в интервале 0–30%, для введения нитрида титана исходную шихту ФСА разбавляли металлическим титаном на 5–70%. Показано, что увеличение доли шунгита более чем на 10% позволяет перевести нестационарный режим горения в стационарный, а продукт горения — в однородный пористый материал. При 30%-ном разбавлении шихты шунгитом горение не происходит.

Установлено, что фазовый состав продуктов горения зависит от количества модификатора. При разбавлении ФСА шунгитом в интервале 0–10% в композите преобладает фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, а в интервале 15–25% — фаза $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. Разбавление ФСА металлическим титаном в интервале 5–15% способствует доминированию в конечном продукте фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, а при увеличении добавки более 15% — фазы TiN.

В табл. 1 представлены результаты исследования фазового состава и элементного микроанализа исследуемых композитов. Видно, что композиты на основе нитрида кремния и сialона (№ 1 и 2), полученные из ФСА с добавкой шунгита (№ 1 — 10%, № 2 — 25%), содержат наибольшее количество углерода, что позволяет предполагать образование карбида кремния SiC, характеризующегося полупроводниковыми свойствами. Кроме того, увеличение количества кислорода и меньший интервал массовых долей азота и железа при большем разбавлении шихты шунгитом свидетельствуют о большем выходе сialона и более равномерном протекании процесса. Образцы № 3 и 4 на основе нитридов кремния и титана различаются соотношением основных фаз: в композите № 3 (15% Ti) преобладает

Таблица 1

Фазовый состав и результаты микрорентгеноспектрального анализа исследуемых Fe-содержащих металлокерамических композитов

Показатель	Композит				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	сиалон [8]
Фазовый состав	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, SiC , Fe_xSi_y	$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, SiC , Fe_xSi_y	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, TiN , $\alpha\text{-Fe}$, Fe_xSi_y	TiN , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_xSi_y	$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\alpha\text{-Fe}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Fe_xSi_y
Содержание, %:					
N	24–30	28–30	43–48	35–52	26–28
Si	17–21	19–24	28–32	28–31	16–22
Al	5.1–6.6	5.3–6.8	13–14	8.2–11	7.1–7.4
C	31–40	30–32	—	—	17–22
Ti	0.1–0.2	0.1–0.2	6.5–8.2	9.0–18	0.1–0.3
Fe	1.8–2.6	2.6–2.7	2.9–4.1	2.0–4.7	1.6–2.5
O	8.0–9.4	10–13	—	—	11–14

фаза нитрида кремния, в композите № 4 (20% Ti) — доминирует нитрид титана.

Для оценки оптических свойств исследуемых композитов получены спектры диффузного отражения. Для сравнения исследовали образец (сиалон), который синтезировали ранее путем азотирования ФСА без добавки шунгита [11]. Сравнение оптических свойств фотокатализаторов проводили по значению функции Кубелка–Мунка [$F = (1 - R)^2/2R$, где R — коэффициент диффузного отражения] в зависимости от длины волны (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что разбавление шихты шунгитом приводит к увеличению степени поглощения и расширению области спектра в сторону дальнего УФ

в диапазоне длин волн 250–400 нм (образцы № 1 и 2) по сравнению со спектром образца сиалона. Это можно связать с образованием фазы карбида кремния, что согласуется с исследованиями авторов [12], наблюдавших полосу поглощения мелкодисперсного порошка SiC в области 300–400 нм. При этом высокая степень разбавления шихты шунгитом (25%) способствует синтезу композита (№ 2), проявляющего оптическую активность и в видимой области спектра. Более высокую светопоглощающую способность в УФ и видимой области 250–800 нм имеют образцы на основе нитридов кремния и титана (№ 3 и 4). Согласно литературным данным [13] образование связи Ti–N способствует поглощению видимого излучения. Это объясняет наибольшую оптическую активность композитов № 3 и 4, содержащих фазу нитрида титана, в видимой области.

Одним из важных параметров, характеризующих фотоактивность полупроводниковых материалов в гетерогенном катализе, является ширина запрещенной зоны E_g . Ширину запрещенной зоны определяли по краю основной полосы оптического поглощения. Электронные спектры поглощения преобразовывали в координатах коэффициент поглощения $F(R)$ –энергия фотона $h\nu$.

Оптические исследования основных политипов карбида кремния показали [14], что для основных полупроводниковых соединений, содержащихся в исследуемых композитах, характерны прямые переходы электрона из валентной зоны в зону проводимости. Соответственно для них характерна зависимость $F(R)^2 = f(\lambda)$. На рис. 2 представлена зависимость ко-

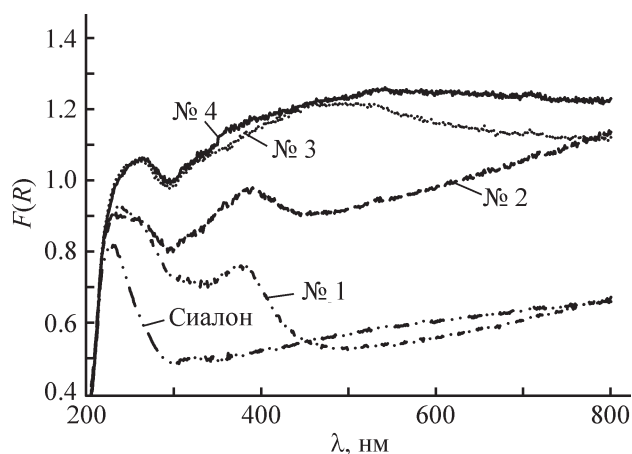


Рис. 1. Электронные спектры поглощения железосодержащих металлокерамических композитов.

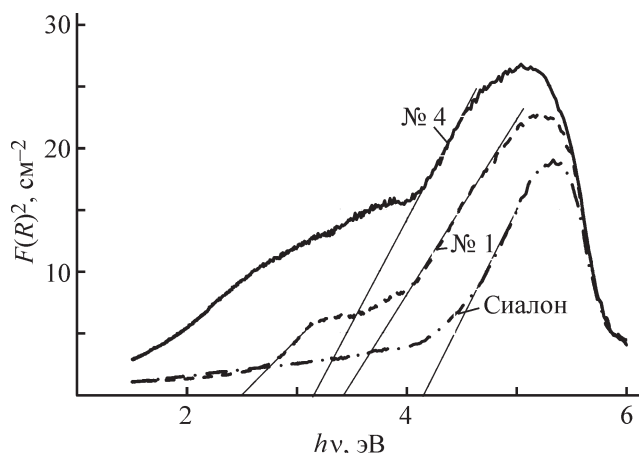


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона.

эффекта поглощения от энергии фотона для силалона и композитов № 1 и 4.

Экстраполируя линейный участок зависимости $F(R)^2 = f(\lambda)$ до пересечения с осью $h\nu$, определяли E_g . Полученные значения ширины запрещенной зоны представлены в табл. 2, где они сопоставлены с литературными значениями E_g полупроводников, входящих в состав керамической матрицы.

Видно (табл. 2), что E_g силалона согласуется с данными, представленными в литературе для твердого раствора силалона переменного состава $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, из чего следует зависимость E_g от стехиометрии полупроводника. Композит № 4 имеет полосу поглощения с $E_g = 3.2$ эВ, соответствующую полупроводнику TiN. Композит № 1 имеет более низкое значение ширины запрещенной зоны, чем чистый нитрид кремния, вероятно, вследствие присутствия в составе матрицы полупроводникового соединения SiC, являющегося более узкозонным полупроводником.

Из результатов исследования (табл. 2) видно, что E_g полупроводников, входящих в состав керамической матрицы композитов, меньше энергии фотонов излучающего света (4.5–5.0 эВ), что свидетельствует

о возможности поглощения света и перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Данное заключение позволяет предполагать возможность участия керамической матрицы в гетерогенном катализе.

Методом РЭМ исследованы морфологические особенности композитов (рис. 3, а–г). Гранулы образцов № 1 и 2 (рис. 3, а, б), синтезированных с добавками шунгита, имеют округлую форму и представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна (1–5 мкм). Фаза металлического железа распределена более равномерно в образце № 2 с большей добавкой шунгита (25%), что говорит о более равномерном протекании процесса горения. Гранулы композита № 3 (рис. 3, в) неправильной формы размером 2–7 мкм с наличием частиц в форме граненых трубочек. Композит № 4 (рис. 3, г) преимущественно состоит из частиц в форме пластин, крупных и мелких граненых трубочек размером 2–11 мкм. По распределению элементов по поверхности образцов № 3, 4 сделано заключение, что форму граненых трубочек имеет фаза TiN. Металлическая фаза железа более равномерно распределена по поверхности композита № 3.

Эффективность железосодержащих металлокерамических композитов в фотокаталитических процессах с переносом электронов связана с совмещением гетерогенного и гомогенного катализа. Гомогенные каталитические процессы в растворе образуются при частичном растворении фазы металлического железа и добавлении реагентов-активаторов. Так, в присутствии H_2O_2 в растворе образуется фотокаталитическая система фото-Фентона, генерирующая гидроксил-радикалы. Гетерогенные каталитические процессы происходят на поверхности катализатора при участии присутствующих в составе керамической матрицы широкозонных полупроводников, проявляющих активность в условиях УФ излучения. При действии УФ излучения полупроводниковые соединения поглощают энергию, достаточную для преодоления ширины запрещенной зоны. При этом возбужденные

Таблица 2

Оптические свойства исследуемых композитов и отдельных полупроводников

Композит	Фазовый состав	E_g , эВ (эксперимент)	Полупроводник	E_g , эВ
Силалон	$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_xSi_y	4.2	$\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$	2.3–5.3 [14]
№ 1	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, SiC, Fe_xSi_y	3.4 2.4	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ SiC	4.0–4.5 [14] 2.4–3.0 [15]
№ 4	TiN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_xSi_y	3.2	TiN	3.4 [16]

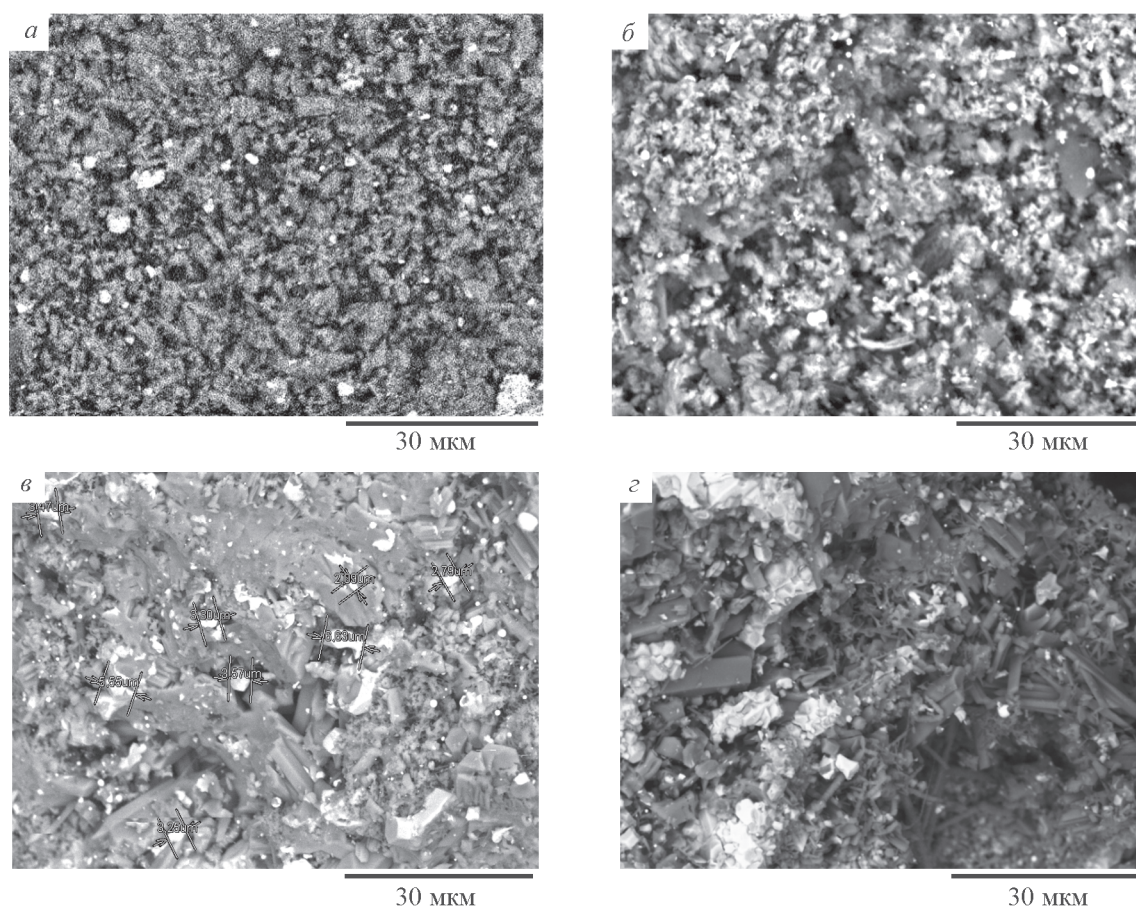


Рис. 3. Микрофотографии композитов № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в), № 4 (з).

электроны переходят в зону проводимости (e), образуя валентную зону (дырки, h). Карбоновые кислоты являются донорами электронов, способны окисляться до CO_2 с потреблением фотогенерированных дырок, уменьшая возможность рекомбинации носителей заряда и способствуя тем самым повышению эффективности образования водорода.

О роли гетерогенного катализа свидетельствует сопоставление производительности процессов генерирования H_2 из «жертвенных» реагентов при использовании композитов, синтезированных с добавками шунгита и металлического титана и без добавок модификаторов (композит на основе Si_3N_4). Видно (рис. 4), что активность модифицированных полупроводниковыми соединениями (SiC , TiN) композитов в процессе генерирования H_2 из щавелевой кислоты (рис. 4, а) и гидразина (рис. 4, б) значительно выше, что свидетельствует об участии в каталитическом процессе фаз SiC ($E_g = 2.4$ эВ) и TiN ($E_g = 3.2$ эВ), имеющих меньшую ширину запрещенной зоны E_g , чем нитрид кремния ($E_g = 4.0\text{--}4.5$ эВ). Каталитическая активность композита на основе Si_3N_4 сопоставима с активностью образца № 3 с преобладающей

фазой Si_3N_4 , что может быть следствием преобладающей роли гомогенной системы фото-Фентона.

В табл. 3 представлены результаты оценки эффективности процесса генерирования H_2 из растворов «жертвенных» реагентов в зависимости от их концентрации и концентрации H_2O_2 , фазового состава композитов.

Добавление H_2O_2 в раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приводит (табл. 3) к совмещению систем фото-Фентона/ферриоксалатная, усиливающему синтез $\cdot\text{OH}$ -радикалов и окислительное фоторазложение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с выделением H_2 . В пользу этого свидетельствует присутствие в газовой фазе CO_2 , концентрация которого возрастает с увеличением количества выделенного H_2 . При этом большей активностью обладают композиты № 1, 2 и 4, имеющие в своем составе полупроводниковые соединения, обуславливающие оптическую активность матрицы в условиях УФ излучения. Показано, что увеличение $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ в 10 раз ($10^{-3}\text{--}10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) приводит к повышению производительности генерирования H_2 практически в 2 раза в присутствии композитов № 1, 2 и 4 (системы № 1 и 2), что можно объяснить более благоприятными условиями для

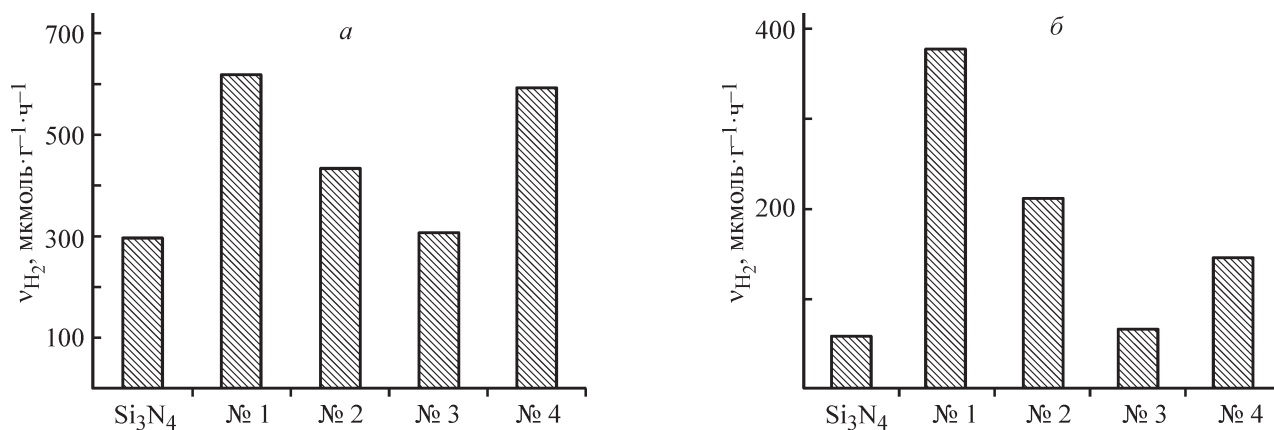


Рис. 4. Сравнительная производительность генерирования H_2 в присутствии железокерамических композитов из растворов «жертвенных реагентов».

a — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, *б* — $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2$.

циклического ион-радикального механизма с участием $\cdot\text{OH}$ -радикалов.

Эффективность процесса получения H_2 из карбоновых кислот возрастает и с увеличением концентрации «жертвенного» реагента. Так, увеличение $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ в 10 раз (системы № 1 и 3) и $c(\text{НСООН})$ в 5 раз (системы № 7 и 8) приводит к повышению про-

изводительности процесса почти в 3 раза. При этом деградация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и НСООН близка к 100%.

Добавки красителей эозина и метиленового синего способствуют генерированию H_2 вследствие сенсibilизации фотокаталитического процесса. Эозин повышает производительность выделения H_2 из гидразина в присутствии композитов № 1 и 2 (системы № 9 и

Таблица 3

Производительность генерирования H_2 из растворов «жертвенных» реагентов в условиях различных фотокаталитических систем ($m_{\text{kt}}^* = 200$ мг, $V_{\text{р-ра}} = 20$ мл, $\tau_{\text{УФ}}^* = 20$ мин)

№ системы	Система, моль $\cdot$ л $^{-1}$	Производительность, $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, для композита			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1	$0.05\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.001\text{H}_2\text{O}_2$	331	397	—	266
2	$0.05\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.01\text{H}_2\text{O}_2$	620	433	216	592
3	$0.5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.001\text{H}_2\text{O}_2$	755	815	—	644
4	$0.05\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.001\text{H}_2\text{O}_2 + \text{МС}^{**}$	—	—	281	829
5	$0.01\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (лимонная кислота) + $0.001\text{H}_2\text{O}_2$	257	295	127	438
6	$0.5\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ (яблочная кислота) + $0.001\text{H}_2\text{O}_2$	821	923	413	716
7	$0.1\text{НСООН} + 0.001\text{H}_2\text{O}_2$	180	59	20	84
8	$0.5\text{НСООН} + 0.001\text{H}_2\text{O}_2$	541	—	—	—
9	$0.2\text{N}_2\text{H}_4 + 0.001\text{H}_2\text{O}_2$	331	397	216	592
10	$0.2\text{N}_2\text{H}_4 + 0.001\text{H}_2\text{O}_2 + \text{эозин}$ (100 мг $\cdot$ л $^{-1}$)	595	462	—	—
11	1% $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (сахароза), pH 2 (HCl)	276	327	166	342

* m_{kt} — масса катализатора, $\tau_{\text{УФ}}$ — время УФ излучения.

** МС — метиленовый синий.

10), а метиленовый синий — из щавелевой кислоты в присутствии композита № 4 (системы № 3 и 4). Максимальная производительность генерирования H_2 достигнута из 0.5 М раствора яблочной кислоты ($923 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) в присутствии композита № 2 (система № 6).

Следует подчеркнуть, что в системе с применением в качестве «жертвенного» реагента сахарозы (система № 11) отсутствовал H_2O_2 , т. е. не было условий для возникновения системы фото-Фентона. Достаточно высокая производительность генерирования H_2 из сахарозы в присутствии композитов № 2 и 4, видимо, обусловлена большим количеством гидроксильных групп в молекуле $C_{12}H_{22}O_{11}$ и подчеркивает основную роль гетерогенного катализа. Гомогенный катализ процессов окисления не может обеспечить такой показатель производительности в отсутствие пероксида водорода.

Таким образом, железосодержащие металлокерамические композиты, содержащие фазы полупроводниковых соединений, перспективны для процессов генерирования водорода из «жертвенных» реагентов в присутствии пероксида водорода.

Выводы

1. Железосодержащие металлокерамические композиты, полученные методом самораспространяющегося синтеза из отходов металлургического производства, являются перспективными фотокатализаторами для совмещенных процессов генерирования водорода и окислительной деструкции органических поллютантов.

2. Разбавление исходной шихты ферросиликоалюминия шунгитом и металлическим титаном приводит к введению в состав керамической матрицы полупроводниковых соединений (SiC , TiN), расширяющих диапазон действующего света в видимую область.

3. Изучены оптические свойства исследуемых композитов методом спектроскопии диффузного отражения, определена ширина запрещенной зоны E_g полупроводников, входящих в состав керамической матрицы. Показано, что исследуемые композиты способны поглощать электромагнитное излучение в диапазоне длин волн 240–480 нм.

4. Показано, что генерирование водорода из «жертвенных» реагентов в присутствии модифицированных полупроводниковыми соединениями композитов происходит благодаря совмещению гетерогенного и гомогенного фотокатализа.

5. Повышению производительности композитов в процессе генерирования H_2 способствует увеличение концентрации «жертвенного» реагента, реагента-ак-

тиватора (H_2O_2), внесение в раствор красителя-фотосенсибилизатора.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ № 16-03-00635 а.

Список литературы

- [1] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, Sumathy K. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2007. V. 11. P. 401–425.
- [2] Cheng P., Yang Z., Wang H., Cheng W., Chen M. X., Shangguan W. F. // *Int. J. Energy Res.* 2012. V. 37. P. 2224–2230.
- [3] Acar C., Dincer I., Naterer G. F. // *Int. J. Energy Res.* 2016. V. 40. N 11. P. 1449–1473.
- [4] Kandiel T.A., Takanabe K. // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2016. V. 184. P. 264–269.
- [5] Zhang G., Lan Z.-A., Lin L., Lin S., Wang X. // *Chem. Sci.* 2016. N 7. P. 3062–3066.
- [6] Yue X., Yi S., Wang R., Zhang Z., Qiu S. // *Sci. Rep.* 2016. N 6. P. 22268–22276.
- [7] Скворцова Л. Н., Чухломина Л. Н., Баталова В. Н. // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 11. С. 1686–1692 [Skvortsova L. N., Chuklomini L. N., Batalova V. N. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 11. P. 1649–1655].
- [8] Скворцова Л. Н., Баталова В. Н., Чухломина Л. Н., Мокроусов Г. М. // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 5. С. 569–575 [Skvortsova L. N., Batalova V. N., Chuklomini L. N., Mokrousov G. M. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 5. P. 561–566].
- [9] Соловьева А. А., Пашина М. А., Лебедева О. Е. // *ЖПХ.* 2007. Т. 80. № 2. С. 276–279 [Solov'eva A. A., Pashina M. A., Lebedeva O. E. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 2. P. 275–279].
- [10] Солован М. Н., Брус В. В., Майструк Э. В., Марьянчук П. Д. // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 1. С. 46–51 [Solovan M. N., Brus V. V., Maistruk E. V., Maryanchuk P. D. // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. N 1. P. 40–45].
- [11] Чухломина Л. Н., Болгару К. А., Аврамчик А. Н. // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2013. № 1–2. С. 15–19.
- [12] Гусев А. С., Рындя С. М., Каргин Н. И., Бондаренко Е. А. // *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования.* 2010. № 5. С. 18–22 [Gusev A. S., Ryndya S. M., Kargin N. I., Bondarenko E. A. // *J. Surface Investigation.* 2010. N 4. P. 374–378].
- [13] Chen Y., Cao X., Lin B., Gao B. // *Appl. Surface Sci.* 2013. V. 264. P. 845–852.
- [14] Рыжков М. В., Ивановский А. Л. // *ЖСХ.* 2002. Т. 43. № 1. С. 21–27.
- [15] Jia Y., Chen X., Han H., Li C. // *Chem. Rev.* 2014. N 114. P. 9987–10043.
- [16] Solovan M. M., Brus V. V., Maryanchuk P. D., Ila-shchuk M. I., Abashin S. L., Kovalyuk Z. D. // *Semicond. Sci. Technol.* 2015. V. 30. 075006 (6 p.).