


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии
Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой неорганической и
аналитической химии
к.х.н.  Ю. И. Матюшкина
(подпись)

«19» июня 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

РАЗРАБОТКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 9-ФЕНИЛ-N-
МЕТИЛАКРИДИНИЙ ЙОДИДА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

Автор бакалаврской работы  17.06.19₂ Ж. Р. Саканян
(подпись) (дата)

Обозначение бакалаврской работы БР-02069964-04.03.02-07-19

Направление подготовки 04.03.02. «Химия, физика и механика материалов»

Руководитель работы

канд. пед. наук, доц.  18.06.19₂ О. В. Глазкова
(подпись) (дата)

Нормоконтролёр

канд. хим. наук, доц.  18.06.19₂ А. А. Шабарин
(подпись) (дата)

Саранск
2019

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ И ХИМИИ

Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой неорганической и
аналитической химии

к.х.н  Ю. И. Матюшкина

(подпись)

«24» апреля 2019 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУ РАБОТУ

Студент Саканян Жанна Рустамовна

1 Тема: Разработка фотокаталитической системы на основе 9-фенил-N-метилакридиний йодида для процесса получения молекулярного водорода из воды.

2 Утверждена приказом № 10804-с от 29.12.2018

3 Срок предоставления работы к защите 27.06.2019

4 Исходные данные: литературные данные по изучению фотокаталитических систем для получения молекулярного водорода.

5 Содержание бакалаврской работы

ВВЕДЕНИЕ

4.1 Аналитический обзор

4.2 Экспериментальная часть

4.3 Обсуждение результатов

Руководитель работы

канд.пед.наук, доц.



29.12.2018

О. В. Глазкова

Задание принял к исполнению



29.12.2018

Ж. Р. Саканян

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 41 страницу, 4 таблицы, 12 рисунка, 13 использованных литературных источников.

ФОТОКАТАЛИЗ, 9-ФЕНИЛ-N-МЕТИЛАКРИДИНИЙ ЙОДИДА, ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВОДОРОД.

Объекты исследования: 9-фенил-N-метилакридиний йодида

Цель работы: разработка фотокаталитической системы на основе 9-фенил-N-метилакридиний йодида для процесса получения молекулярного водорода из воды.

Методы работы: фотокатализ.

Полученные результаты: выявлены основные закономерности протекания фотокаталитической реакции получения молекулярного водорода в водных условиях.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. Аналитический обзор	7
1.1 Фотокатализ	7
1.1.1 История развития фотокатализа	7
1.1.2 Основы фотокатализа	8
1.2 Фотокаталитические системы	9
1.2.1 Гомогенный фотокатализ	9
1.2.2 Гетерогенный фотокатализ	11
1.3 Фотокаталитические системы для генерации H ₂	15
1.3.1 Фотосенсибилизатор	15
1.3.2 Электронное реле	16
1.3.3 Жертвенный реагент	17
1.3.4 Катализатор	18
1.4 Фотокатализаторы	19
1.4.1 Каталитические системы на основе родия	21
1.4.2 Каталитические системы на основе платины и палладия	24
1.4.3 Порфирины	26
1.4.4 Устройства для фотокаталитического получения водорода	28
1.5 Буферные растворы	30
2. Экспериментальная часть	31
2.1 Исходные вещества	31
2.2 Оборудование	32
2.3 Фотокаталитические измерения	32
2.3.1 Приготовление образцов	32
2.3.2 Методика эксперимента	33
3. Обсуждение результатов	34

3.1 Фотокаталитические свойства 9-фенил-N-метилакрилиний йодида	34
3.1.1 Исследование фотокаталитических реакций 9-фенил-N-метилакрилиний йодида	34
3.1.2 Изучение фотокаталитических свойств 9-фенил-N-метилакрилиний йодида в воде	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	38
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	39

ВВЕДЕНИЕ

В начале 19 века потребность в потреблении ископаемого топлива резко возросла после промышленной революции в Великобритании, и только недавно было осознано, что атмосфера Земли не является бесконечным поглотителем для CO₂ и других загрязнителей. В ближайшем будущем будут сталкиваться серьезные глобальные катастрофические проблемы, такие как озоновая дыра и глобальное потепление. Ожидается, что глобальный спрос на энергию (в настоящее время около 15 ТВт), вызванный быстрым экономическим развитием растущего мирового населения, удвоится к 2050 году и утроится к 2100 году. Из-за резкого роста спроса на энергию по мере роста мирового населения, сокращения запасов ископаемых энергоресурсов и экологических проблем ядерной энергии, стремительно растет интерес к поиску возобновляемых и экологически чистых энергоресурсов. Важнейшим источником энергии, который может удовлетворить этот спрос, является молекулярный водород. Экологически чистым вариантом генерации молекулярного водорода является фотокаталитическое восстановление воды. При этом используются многокомпонентные системы состоящие из сенсбилизатора, медиатора, катализатора и донора электрона. Возможность совместить все компоненты в одной молекуле является крайне актуальной задачей, на решение которой направлены усилия многих научных групп, в том числе и нашей. Целесообразным представляется подход, основанный на изучение фотокаталитических систем на основе 9-фенил-N-метилакридиний йодида (PhAcrl) в реакции восстановления водорода.

Целью научно-исследовательской работы является разработка фотокаталитической системы на основе 9-фенил-N-метилакридиний йодида для процесса получения выделения молекулярного водорода из воды.

1 Аналитический обзор

1.1 Фотокатализ

1.1.1 История развития фотокатализа

Уже в 1911 году, спустя 76 лет после того, как Берцелиус придумал слово «катализ», термин фотокатализ появился в нескольких научных сообщениях. В Германии Эйбнер включил эту концепцию в свои исследования о влиянии освещения ZnO на отбеливание берлинской лазури [1]. В то же время термин фотокатализ получил дополнительную значимость, когда он был отображен в названии нескольких статей, посвященных деградации щавелевой кислоты при освещении в наличие уранила (UO^{2+}) [2,3]. Эти новаторские эксперименты, выполненные признанными учеными во Франции и Германии, исследовали необычные фотохимические свойства этого катиона актинида, и они заложили основы актинометрических измерений, которые используются даже сейчас для определения потока фотонов в фотохимических реакциях.

Однако в настоящее время этот процесс обычно не описывается как фотокаталитический, несмотря на тот факт, что он подразумевает поглощение света ионами уранила в растворе и их взаимодействие в возбужденном состоянии с органическими видами с образованием CO_2 и воды. После этих отчетов интерес к этим процессам возрос, и в литературе была опубликована следующая ссылка. В этой работе изучалось производство формальдегида в видимом свете, используя коллоидные соли урана и гидроксиды железа в качестве катализаторов [4].

Вскоре после этого группа Баура из Цюриха сообщила, что облучение суспензии ZnO способствовало восстановлению Ag^+ до Ag^0 [5]. Несколько лет спустя влияние рутила на вызванное светом старение краски ткани были признаны [6]. Следуя этой исследовательской линии, Дудив и Китченер впервые исследовали способность TiO_2 действовать как фотосенсибилизатор

для отбеливания красителей в присутствии кислорода в конце 1930-х годов [7]. В работе сообщалось, что УФ-поглощение приводит к образованию активных видов кислорода на TiO_2 , что вызывает обесцвечивание органических химикатов путем фотоокисления, хотя сам TiO_2 остается неизменным после процесса. Поэтому некоторые основные особенности фотокатализа уже были обнаружены во время этих ранних исследований. Однако в отсутствие практического применения эти процессы были столь же любопытством и, часто, раздражающим недостатком. Следовательно, интерес к этим характеристикам полупроводников почти исчез в следующие десятилетия. Фотокатализ постепенно превратился в хорошо зарекомендовавшую себя технологию, которая обещает множество экологически безопасных решений для общества. Фотокатализ в настоящее время является чрезвычайно активным и постоянно растущим в исследовательской области [8].

1.1.2 Основы фотокатализа

Фотокатализ - это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий [9].

Катализатор может ускорить фотореакцию, взаимодействуя с субстратом (субстратами) либо в основном состоянии, либо в его возбужденном состоянии, либо с первичным продуктом (катализатора) в зависимости от механизма фотореакции. Таким образом, фотокатализ является каталитическим процессом, происходящим на поверхности полупроводниковых материалов при облучении света. Фотокатализ включает

в себя три процесса: возбуждение, объемную диффузию и поверхностную передачу фотоиндуцированных носителей заряда. На эти процессы влияет объемная структура, структура поверхности и электронная структура полупроводниковых фотокатализаторов [18].

1.2 Фотокаталитические системы

Существуют 2 системы фотокатализа: гомогенный фотокатализ и гетерогенный.

1.2.1 Гомогенный фотокатализ

Гомогенный фотокатализ для получения водорода обычно проводится в водной или неводной (жидкой) фазе. Процесс включает, по крайней мере, один катализатор, растворенный в жидкой фазе. Гомогенный фотокатализ основан на взаимодействии сложных молекулярных структур и воды в растворе. Несколько молекулярных комплексов участвуют в процессе, выполняя разные функции, такие как фотосенсибилизация, разделение зарядов, перенос заряда, электрон принятия или донорство и катализирование.

Рассмотрим механизм процесса образования водорода в гомогенном фотокатализе (рисунок 1):

- События инициируются процессом 1, который является поглощением фотонов в фотосенсибилизаторе (PS), поэтому PS входит в возбужденное состояние:



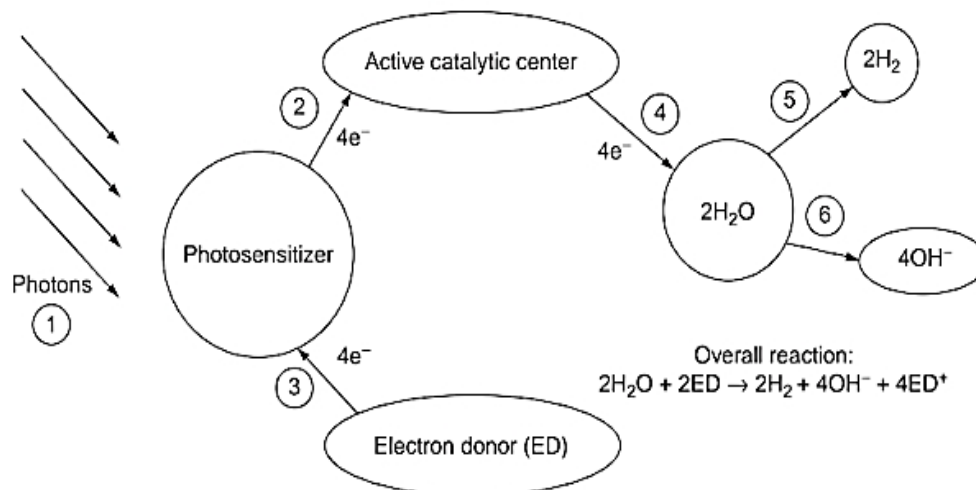
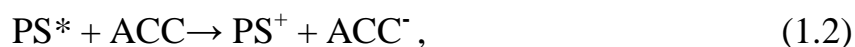


Рисунок 1 - Концептуальное описание гомогенных систем, выделяющих водород из разделения воды

- Для реакций, способствующих развитию водорода, PS взаимодействует с катализатором, а затем передает электрон в соответствии с процессом 2:



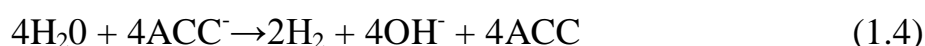
где ACC обозначает «активный каталитический центр»

- PS становится реактивным и восстанавливает электрон от донора электронов, растворенного в растворе, в соответствии с процессом 3, а именно



на этот раз PS реактивируется, а донор электронов остается стабильным в растворе. Активный центр катализирует разложение воды путем облегчения переноса электрона для полной реакции, поскольку каталитические циклы необходимы, поэтому PS должен поглощать фотоны четыре раза.

- Каталитический процесс 4 развивается в соответствии с



Многокомпонентные системы для гомогенного фотокатализа представляют собой неотъемлемый недостаток, заключающийся в том, что молекулярные компоненты, которые выполняют различные функции, такие как фотосенсибилизация, разделение заряда, перенос электронов и катализ, не связаны между собой. Таким образом, квантовая эффективность процесса уменьшается, поскольку многие процессы конкурируют друг с другом. Недавний подход, направленный на повышение эффективности диссоциации воды, заключается в разработке супрамолекулярных систем, которые выполняют несколько функций. В таких системах PS подключается к активному центру с мостиковыми лигандами и путями переноса заряда. Таким образом, когда возбужденный светом фотосенсибилизатор высвобождает электрон, который движется по разработанному пути, достигает большей вероятности в активном центре [11].

1.2.2 Гетерогенный фотокатализ

Гетерогенный фотокатализ - это дисциплина, которая включает в себя большое разнообразие реакций: умеренное или полное окисление, дегидрирование, перенос водорода, осаждение металлов, детоксикация воды, удаление газообразного загрязнителя и т. д. В соответствии с двумя последними точками это можно считать, как одна из новых «передовых технологий окисления», (AOT) для очистки воздуха и воды [12]. Гетерогенный фотокатализ был продемонстрирован как недорогая и устойчивая технология для обработки множества загрязняющих веществ в воздухе и воде, включая органические и тяжелые металлы и т. д., с Японией, США, Индией и Китаем в качестве основных пользователей этой технологии [11].

Гетерогенный фотокатализ может быть проведен в различных средах: газовая фаза, чистые органические жидкие фазы или водные растворы. Что

касается классического гетерогенного катализа, общий процесс можно разложить на пять независимых шагов:

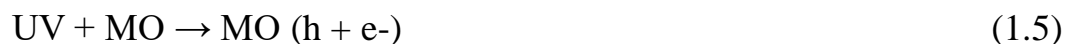
1. Перенос реагентов в жидкой фазе в поверхность
2. Адсорбция по меньшей мере одного из реагентов
3. Реакция в адсорбированной фазе
4. Десорбция продукта (ов)
5. Удаление продуктов из области интерфейса

В гетерогенном катализе, фотокатализатор обычно находится в твердой фазе, и диссоциация воды происходит в жидкой фазе. Другие вещества, которые могут образовывать водород, могут использоваться вместо воды, но гетерогенный фотокатализатор будет находиться в другой фазе, чем реакционная смесь [13].

Наиболее распространенными гетерогенными фотокатализаторами являются оксиды и полупроводники переходных металлов, которые имеют уникальные характеристики. В отличие от металлов, которые имеют континуум электронных состояний, полупроводники обладают областью энергии пустот, где нет доступных уровней энергии для содействия рекомбинации электрона и дырки, образующихся при фотоактивации в твердом теле. Область пустот, которая простирается от вершины заполненной валентной зоны до нижней части свободной зоны проводимости, называется запрещенной зоной [12]. Когда фотон с энергией, равной или большей ширины запрещенной зоны материала, поглощается полупроводником, электрон от валентной зоны возбуждается от зоны проводимости, создавая положительное отверстие в валентной зоне. Такая фотогенерированная электронно-дырочная пара называется экситоном. Возбужденный электрон и дырка могут рекомбинировать и высвободить энергию, получаемую при возбуждении электрона в виде тепла. Экситонная рекомбинация нежелательна, а более высокие уровни приводят к неэффективному фотокатализатору. По

этой причине усилия по созданию функциональных фотокатализаторов часто подчеркивают продление времени жизни экситона, улучшая электронно-дырочное разделение с использованием разнообразных подходов, которые часто опираются на структурные особенности, такие как фазовые гетеропереходы (например, интерфейсы анатаза-рутила), наночастицы благородных металлов, кремниевые нанопроволоки и замещение катионным замещением. Конечной целью конструкции фотокатализатора является облегчение реакции между возбужденными электронами с окислителями для получения восстановленных продуктов и / или реакции между генерируемыми отверстиями с восстановителями для получения окисленных продуктов. Из-за генерации положительных дырок и электронов на поверхности полупроводников происходят окислительно-восстановительные реакции. В окислительной реакции положительные отверстия реагируют с влажностью, присутствующей на поверхности, и образуют гидроксильный радикал.

Здесь MO обозначает оксид металла:



Окислительные реакции, обусловленные фотокаталитическим эффектом:



Восстановительные реакции, обусловленные фотокаталитическим эффектом:



В конечном счете, гидроксильные радикалы генерируются в обеих реакциях. Эти гидроксильные радикалы являются окислительными по своей природе и неселективными с окислительно-восстановительным потенциалом ($E_0 = +3,06 \text{ В}$) [14].

1.3 Фотокаталитические системы для генерации H_2

Фотокаталитические системы для генерации H_2 в основном включают:

- 1) фотосенсибилизатор (PS)
- 2) электронное реле (ER)
- 3) жертвенные реагенты (SR) или донор электронов
- 4) катализатор восстановления воды (WRC)

Общая реакция учитывает быть уменьшением фотона с помощью видимого света с использованием электронно – донорного реагента для генерации водорода через электронное реле [18-19].

1.3.1 Фотосенсибилизатор

Фотосенсибилизатор (PS) можно рассматривать как наиболее важную часть всей системы. Его функция в системах с видимым светом для генерации водорода представляет собой поглощение видимого света [20]. В этой области важную роль играют комплексы рутения [17], хотя есть множество соединений на основе других благородных металлов, таких как иридий и платина [15]. Сообщается, что $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ – очень известный фотосенсибилизатор, используемый в системах фотокаталитического водорода, как это видно на рисунке 2 [16].

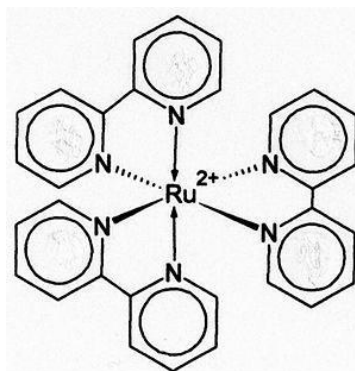


Рисунок 2 – Комплекс $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, используемый в качестве фотосенсибилизатора в фотокаталитической системе

Существует также фотосенсибилизаторы, которые не содержат благородных металлов, такие как ксантеновые красители Eosin Y и Rose Bengal (2), которые, как было показано, катализируют получение H_2 -газа из водных протонов с видимым светом, как это видно на рисунке 3 [22].

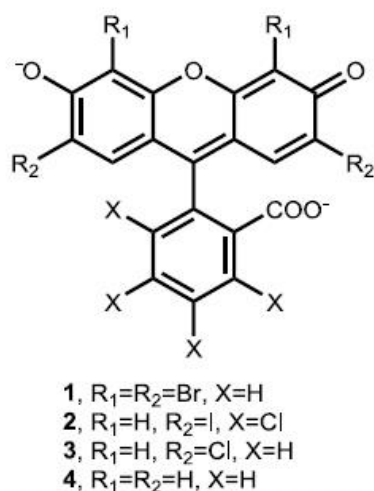


Рисунок 3 – Примеры фотосенсибилизаторов, которые не имеют благородных металлов в фотокаталитических системах для генерации водорода

1.3.2 Электронное реле

В фотокаталитической реакции расщепления воды функция электронного реле: переносить электрон на протон, который будет сведен к водороду. Когда возбуждается фотосенсибилизатор, он переносит свой электрон на молекулу, которая действует как реле к источнику протонов. В литературе метилвиологен является одним из лучших используемых электронных реле в фотокаталитической системе [21].

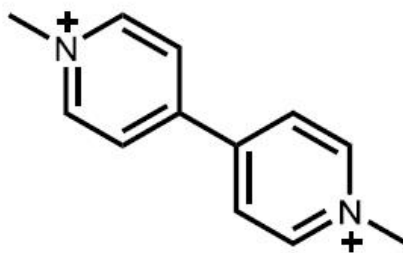


Рисунок 4 – Метилвиологен (MV^{2+}) в качестве электронного реле

1.3.3 Жертвенный реагент

Жертвенные реагенты или доноры используются в качестве восстановителей, которые легче окисляются, чем вода, например, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), триэтиламин (ТЭА) или триэтаноламин (ТЭОА) [16]. Эти жертвенные доноры обеспечивают электронное заполнение блока фотосенсибилизатора. Как правило, когда эти доноры используются в солнечном процессе, эффективность процесса увеличивается. ТЭОА является наиболее эффективным донором электронов при выделении водорода при тех же условиях, что и ТЭА, и ЭДТА, что показывает более чем 20-кратное увеличение активности [22].

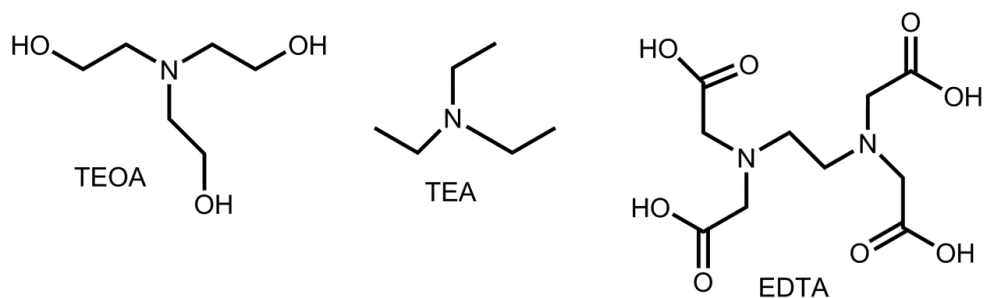


Рисунок 5 – Некоторые примеры доноров электронов в фотокаталитической системе

1.3.4 Катализатор

Катализаторы – это вещества, которые ускоряют химическую реакцию, но впоследствии не входят в состав продуктов реакции.

Существует два типа катализаторов: гомогенных катализаторов и гетерогенных катализаторов. В гетерогенной реакции катализатор и реагенты находятся в разной фазе, тогда как в гомогенной реакции катализатор и реагенты находятся в одной фазе. В литературе развито много гомогенных и гетерогенных катализаторов из благородных металлов, таких как рутений, иридий и родий. Однако эти катализаторы из благородного металла увеличивают стоимость. Для редукции воды платина использовалась очень часто в качестве катализатора восстановления воды. Поскольку платина очень дорогая и имеет низкое содержание земли, ее следует заменить более дешевыми материалами. Поэтому улучшение катализаторов окисления воды (WOC) и катализаторов восстановления воды (WRC), выполненных из дешевых и содержащихся в почве элементов, очень важно для преобразования солнечной энергии[19].

В фотокаталитической системе функция фотокатализатора состоит в том, чтобы собирать электроны для электрохимического потенциала и сокращения воды и служить в качестве стороны выделения газа, что означает получение H_2 -газа [20]. Фотокатализатор должен обладать подходящим термодинамическим потенциалом для разделения воды и достаточный узкополосный зазор для сбора фотонов. Он также должен быть устойчивым к фотокоррозии [20-22].

1.4 Фотокатализаторы

В последние десятилетия были разработаны различные катализаторы для фотокатализа, который традиционно можно разделить на два разные категории - гомогенные фотокатализаторы и гетерогенные фотокатализаторы. Однородные фотокатализаторы обычно молекулярные комплексы, которые содержат четко определенные моноатомных металлических центров и формируются путем координации химии. Для сравнения, гетерогенные фотокатализаторы, как правило, разработаны на основе исследований поверхности и твердого тела химия полупроводников, поверхностные атомы которых служат как места для реакций. Определенные по их формам и рабочим механизмам, гомогенные и гетерогенные катализаторы отчетливо проявляют их сильные и слабые стороны. Поглощение света, окислительно-восстановительных потенциалов и электронных структур однородных катализаторы могут быть легко модулированы путем изменения координации центральных атомов металла с различными органическими лигандами, настраивая их фотокаталитическую активность и селективность. Более того, активные участки гомогенных катализаторов химически лучше, что облегчает определение реакционных механизмов теоретическими расчетами в сторону рационального развития катализаторов. Однако гомогенные катализаторы с относительно высоким издержки трудно извлекать и перерабатывать для

долгосрочного использования. ограничения однородных катализаторов оказываются сильными гетерогенных катализаторов - более легкое отделение катализаторов от продуктов реакции и применимость к непрерывной химической промышленности и рециркулируемость. Тем не менее, типичная критика неоднородных катализаторами являются их относительно низкая реакционная способность, недостаточная солнечная сбора урожая и неудовлетворительного понимания истинных активных участков.

Наибольший интерес представляют гомогенные фотокатализаторы. Гомогенные фотокаталитические системы для получения водорода обычно состоят из 1) фотосенсибилизатора, часто на основе трис (диимино) рутениевого фрагмента, 2) каталитического центра на основе металлокомплекса, и, в некоторых случаях, 3) дополнительного медиатора окислительно-восстановительного процесса. Их эффективность может быть улучшена увеличением числа оборотов катализатора (стабильности) и частоты этих оборотов, и требуется, чтобы эти системы использовали дешевые катализаторы на основе переходных металлов первого ряда вместо таковых на основе дорогих благородных металлов платиновой группы. В частности, кобалоксимы являются очень эффективными и дешевыми электрокатализаторами для получения водорода и их полиядерной системы с трис(дииминными) рутениевыми фрагментами перспективными для фотохимического получения молекулярного водорода. В таком молекулярном устройстве внутримолекулярный перенос электрона от фотоактивируемого фрагмента к каталитически-активному центру может контролироваться тонкой настройкой как расстояния между металлоцентрами, так и природы мостикового фрагмента, а процессы рекомбинации заряда ограничены в большей степени, чем в межмолекулярных системах. Такой многоцентровой молекулярный ансамбль был обнаружен в продуцирующих водород зеленых водорослях, где фотосистема I тесно связана с гидрогеназами [18].

1.4.1 Каталитические системы на основе родия

Комплекс родия(III) $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ в сочетании с $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ восстанавливает ионы H^+ из водных растворов при облучении видимым светом с образованием комплекса родия(I) и водорода. На основе данных флэш-фотолиза, был предложен механизм этого процесса и обнаружено, что квантовые выходы выделения водорода (до 0,11) зависят от pH и концентрации родиевого и рутениевого комплексов.

Системы, состоящие из циклометаллированных комплексов иридия(III), как фотосенсибилизаторов и трис-2,2'-бипиридилных комплексов родия(III) (рисунок 6), как катализаторов эффективны для получения водорода из воды. Эффективность этих систем достаточно высока: может быть достигнуто число оборотов более 5000 при квантовых выходах до 34%. Условия фотореакции, такие как природа растворителя и донора электронов, существенно влияют на производительность каталитических систем. Было установлено, что триэтиламин является наиболее эффективным донором электронов, а смесь вода – ТГФ (80%) оптимальна в качестве реакционной среды.

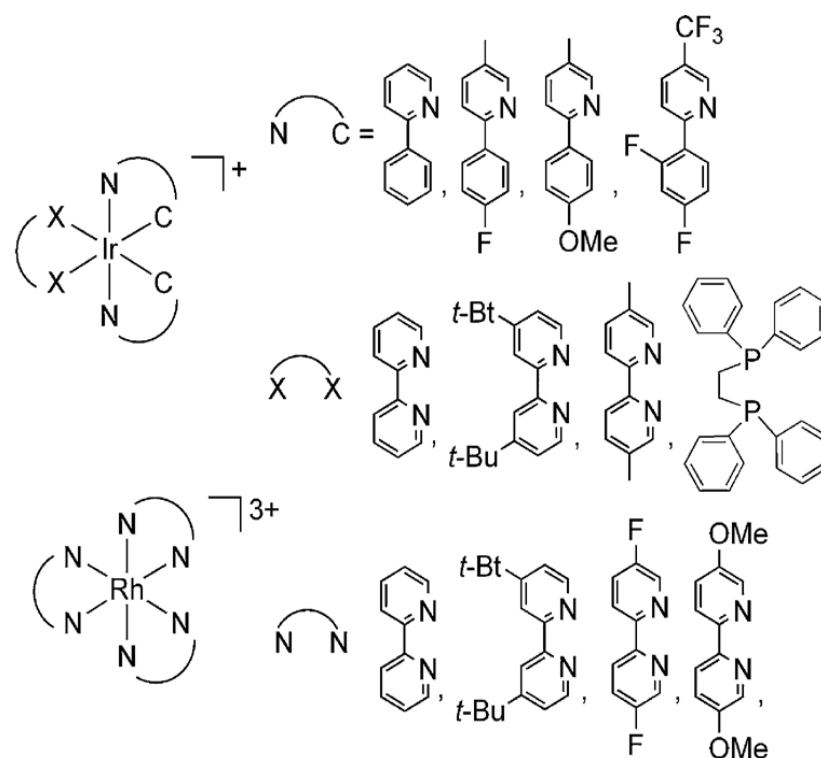


Рисунок 6 – Системы, состоящие из циклометаллированных комплексов иридия(III) и трис-2,2'-бипиридилных комплексов родия(III)

Был описан гомогенный фотокатализатор на основе трехъядерного рутений-родиевого комплекса. В полиядерном комплексе $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ ион родия(III) играет роль коллектора электронов, а благодаря переносу заряда $Ru \rightarrow dpp$ и $Ru \rightarrow bpy$ этот комплекс способен поглощать свет в видимой области. Водород был обнаружен при облучении светом в видимом диапазоне раствора этого комплекса и N,N-диметиланилина в смеси вода – ацетонитрил; каталитически активной формой является комплекс родия(I) $[(bpy)_2Ru(dpp)-RhI(dpp)Ru(bpy)_2]^{4+}$, а число оборотов составило 30. Монометаллические компоненты трехъядерного комплекса $[(bpy)_2Ru(dpp)](PF_6)_2 - [Rh(dpp)_2Cl_2](PF_6)$ также продуцируют водород, но с гораздо более низким выходом. Бромид-содержащий комплекс $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhBr_2]^{5+}$ оказался более эффективным, чем аналогичный

хлорид-содержащий фотокатализатор (10,9 против 8,2 ммоль H_2 при фотолизе в течении 4 ч). Такие трехъядерные Ru_2,Rh , Ru_2,Ir – и Os_2,Rh – гетероядерные комплексы с рядом мостиковых и терминальных лигандов были получены и изучены в качестве фотокатализаторов в присутствии N,N -диметиланилина и триэтиламина в качестве доноров электронов. Ru_2,Rh -содержащие комплексы продемонстрировали более высокую фотокаталитическую активность (до $7,2 \pm 0,8$ ммоль H_2).

Перспективный подход к фотогенерации водорода основан на использовании двухэлектронных координационных комплексов смешанной валентности общей формулы $Mn^I Mn^{II}$. Rh_2 - (рисунок 7) и Ir_2 -содержащие комплексы с различными мостиковыми лигандами способны генерировать водород из HCl или HBr при облучении; было обнаружено, что Rh_2 -содержащие соединения могут также выступать как фотокатализаторы. Таким образом, фотокаталитическое получение водорода из раствора в ТГФ– HCl наблюдалось при облучении УФ и светом видимом диапазоне, активация связи $Rh-Cl$ и фотохимическая нестабильность $Rh^0 Rh^{II}$ интермедиатов, участвующих в каталитическом цикле, играют ключевую роль в этой фотокаталитической системе [15].

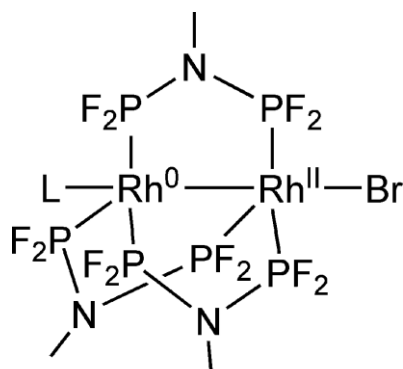


Рисунок 7 – Rh_2 -содержащие комплексы с различными мостиковыми лигандами

1.4.2 Каталитические системы на основе платины и палладия

Описан гетеробиядерный Ru, Pt – содержащий комплекс, представленный на рисунке 8, при облучении водного раствора светом в видимом диапазоне, которого в присутствии ЭДТА в качестве донора электронов было обнаружено выделение водорода с числом оборотов 4.8.

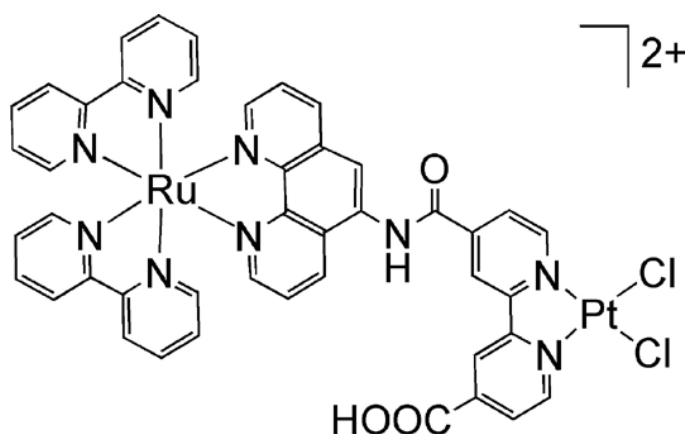


Рисунок 8 – Гетеробиядерный Ru, Pt – содержащий комплекс

Описаны синтез и каталитические свойства Ru, Pd – содержащего комплекса, представленный на рисунке 9 с мостиковым тетрапиридофеназиновым лигандом. Достигнутое число оборотов катализатора составило 56 при облучении его водного раствора светом в видимом диапазоне. Образование ноль-валентных форм этих металлов при восстановлении является одной из причин низкой фотостабильности катализаторов на основе платины и палладия.

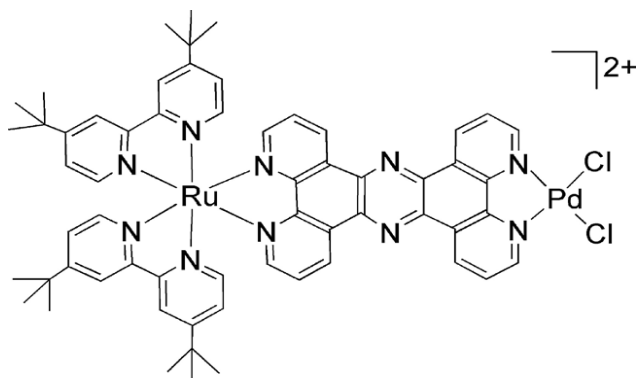


Рисунок 9 - Ru,Pd-содержащий комплекс с мостиковым тетрапиридофеназиновым лигандом

Биядерный Ru,Pd-содержащий комплекс, представленный на рисунке 10, является эффективным фотокатализатором получения водорода. Выделение водорода изучалось при облучении светом в видимом диапазоне раствора комплекса в смеси ацетонитрил–триэтиламин; в темноте водород зафиксирован не был; максимальное число оборотов составило 30 [16].

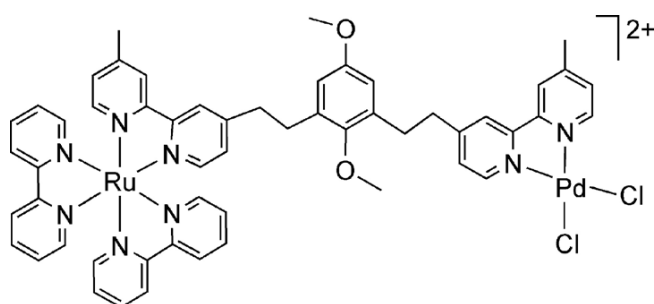


Рисунок 10 – Биядерный Ru,Pd-содержащий комплекс

1.4.3 Порфирины

Порфирины широко используются в фотокатализе благодаря их фотосенсибилизирующим свойствам. Естественные системы фотосинтеза содержат порфириновые макроциклические фрагменты, собирающие световую энергию и направляющие ее к реакционным центрам, в которых происходит фотохимическое преобразование энергии. Привлекательные фотосенсибилизирующие свойства порфиринов были использованы и для фотокаталитического получения H_2 .

Порфирины цинка (PZn) были использованы вместо полипиридинных комплексов рутения в качестве фотосенсибилизаторов в трехкомпонентной системе. Поглощение фотона в этом случае приводит к синглетному возбужденному состоянию PZn, которое релаксирует в долгоживущее триплетное состояние, из которого происходит перенос электрона на MV^{2+} . Как это обычно бывает в случае трехкомпонентной системы, донор электрона восстанавливает окисленный порфириновый макроцикл и окисление MV^{*+} приводит к генерации H_2 на поверхности платины. Была описана стратегия с использованием как тетра(N-метилпиридил) порфирина цинка(II) ($Zn^{II}TMPP$), так и его тетра(сульфонато-фенил) порфирина ($Zn^{II}TPPS_4$) с ЭДТА и платиновым катализатором в водных растворах; с использованием $Zn^{II}TMPP$ была достигнута максимальная скорость 175 эквивалентов водорода в час. H_2 был получен из ионов H^+ воды, о чем свидетельствует образование $> 95\%$ D_2 при фотолизе D_2O ; аналогичные результаты получены для других порфириновых фотосенсибилизаторов этого типа.

$Zn^{II}TMPP$ может также выступать в качестве фотосенсибилизатора, когда адсорбируется на внешней поверхности цеолита. Фотокаталитический H_2 был получен из кислых водных растворов (pH4), когда канал цеолита был платинирован, а катионы Na^+ были заменены на MV^{2+} . Перенос электронов от

сенсibilизатора $Zn^{II}TMPP$ происходит от синглетного возбужденного состояния, так как обычно легкий синглет–триплетный переход в этом случае затруднен адсорбционным сдвигом окислительно-восстановительного потенциала $Zn^{II}TMPP$ на 200 мВ [17].

Комплексы тетрафенилпорфирина олова(II) (TPP) фотокаталитически генерируют H_2 в мицеллярных и ПВХ пленках используя 2-меркаптоэтанол в присутствии коллоидной платины. Механизм генерации H_2 включает образование $[TPPSn^{II}]$ -аниона при восстановительном тушении триплетного возбужденного состояния $TPPSn^{II}$ 2-меркаптоэтанолом; последующий перенос электрона на поверхность платины и восстановление протона замыкает цикл. Каталитический оборот в этой системе является низким: максимальное число оборотов составляет 30 после 30 ч фотолиза. Водорастворимый тетра-*n*-(*N*-этил-*N,N*-диметил)-аммонийпорфирин олова(IV) $TEAPSn^{IV}(OH)_2$ также способен фотокаталитически генерировать H_2 . Восстановительный цикл включает последовательное двухэлектронное восстановление порфиринового макроцикла, дальнейшее дипротонирование приводит к хлорину $TEACSn^{IV}(OH)_2$ как к интермедиату и затем к бактериохлорину $TEABSn^{IV}(OH)_2$. Фотогенерация H_2 наблюдается при возбуждении бактериохлорина путем двухэлектронного – дупротонного процесса, приводящего к хлорину и H_2 на поверхности коллоидной платины. Несмотря на трудности наблюдения в фотокаталитических условиях хлорина и бактериохлорина были охарактеризованы спектроскопически при фотолизе $TEAPSn^{IV}(OH)_2$ в отсутствие переносчика электронов и коллоидной платины. Аналогичный порфириновый макроцикл $TEAPRu^{II}Py_2$, металлизированный рутением, не образует соответствующие хлорина и бактериохлорина, хотя фотогенерация H_2 наблюдается. Был предложен механизм этого процесса, аналогичный таковому для PZn^{II} фотосенсibilизаторов и включающий окислительное тушение возбужденного состояния $TEAPRu^{II}Py_2$ в присутствии

донора электронов, который образует H_2 на поверхности Pt. Фотоцикл замыкается при ревосстановлении фотоокисленного порфиринового сенсibilизатора под действием ЭДТА.

Платинированные пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), содержащие свободные порфирины, образующие H_2 при продолжительном облучении в водных растворах ЭДТА; этот процесс является устойчивым в течение длительного периода времени. Такая временная устойчивость обусловлена неспособностью коллоидного платинового катализатора коагулировать из-за иммобилизации на ЛБ пленку; увеличение эффективности образования H_2 наблюдалось при ковалентном связывании переносчика электронов MV^{2+} с порфириновым макроциклом [21].

1.4.4 Устройства для фотокаталитического получения водорода

В идеале, разработка каталитических систем для фотоиндуцированного получения водорода должна привести к созданию устройств, которые могут быть использованы практически. Гидрогеназы катализируют обратимое восстановление ионов H^+ до водорода и могут быть использованы для замены металлических катализаторов таких, как платина или комплексные катализаторы. В частности, [FeFe] – гидрогеназа, абсорбированная на углеродную подложку, была использована в качестве катода, а наноразмерный TiO_2 , нанесенный на проводящее стекло с абсорбированным порфириновым сенсibilизатором был использован в качестве анода. Такое устройство работает так же, как фотосенсibilизированные красители солнечных батарей: поглощение фотонов сопровождается переносом электрона в зону проводимости TiO_2 , а затем к катоду, где наблюдается восстановление ионов H^+ до водорода; такое устройство может быть использовано для фотохимического трансформирования биомассы в водород. Недавно была

разработана фотосенсибилизированная красителем фотоэлектрохимическая ячейка, представленная на рисунке 11, в которой этот фотосенсибилизатор и трис (бипиридиновый) комплекс рутения(II) связаны с $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ частицами через PO_3H_2 -группы, а коллоидный комплекс краситель - $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ абсорбирован на поверхности наноразмерного TiO_2 . При облучении светом с длиной волны 450 нм наблюдался быстрый транспорт электрона в TiO_2 . Окисленный краситель регенерируется с использованием $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а вода восстанавливает $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуя кислород; анод соединен с платиновым катодом, на котором происходит выделение водорода. Выделение кислорода и водорода в этом было подтверждено методом газовой хроматографии. В случае использования напряжения смещения выход по току для O_2 составил 20%. Эти два примера наглядно иллюстрируют, что, несмотря на относительно низкую эффективность существующих фотокатализаторов получения водорода и кислорода могут быть созданы рабочие устройства на их основе [22].

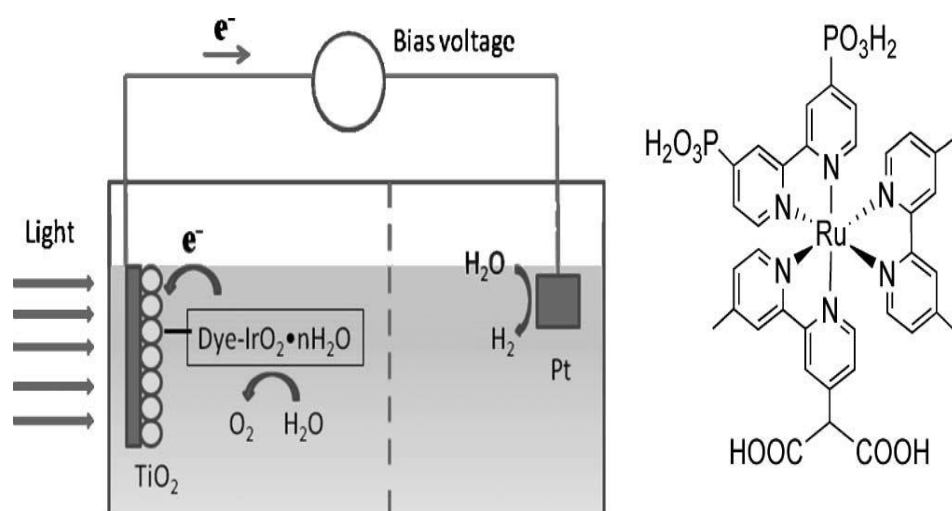


Рисунок 11 - Фотоэлектрохимическая ячейка

1.5 Буферные растворы

Буферными растворами называются растворы, которые оставляют значение pH неизменным при разбавлении или добавлении небольшого количества сильной кислоты или основания. Они представляют собой смесь электролитов, содержащих одноименные ионы.[19]

В основном различают два типа буферных растворов:

1) Кислотные, состоящие из слабой кислоты и избытка сопряженного с ней основания (соли, образованной сильным основанием и анионом этой кислоты).

2) Основные, т.е. состоящие из слабого основания и избытка сопряженной с ним кислоты (т.е. соли, образованной сильной кислотой и катионом этого основания).

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

При выполнении выпускной квалификационной работы были использованы следующие реактивы (таблица 1):

Таблица 1 – Реактивы и их квалификация

Название	Формула	Квалификация химических реактивов
1	2	3
1.Буферные растворы рН 1-8	рН1-цитратный рН2- глицин рН3-ацетатный рН4-фталатный рН5-фталатный рН6-фосфатный рН7-фосфатный рН8-боратный	х.ч.

2.2 Оборудование

В данной работе были использованы следующие виды оборудования:

- установка для получения молекулярного водорода

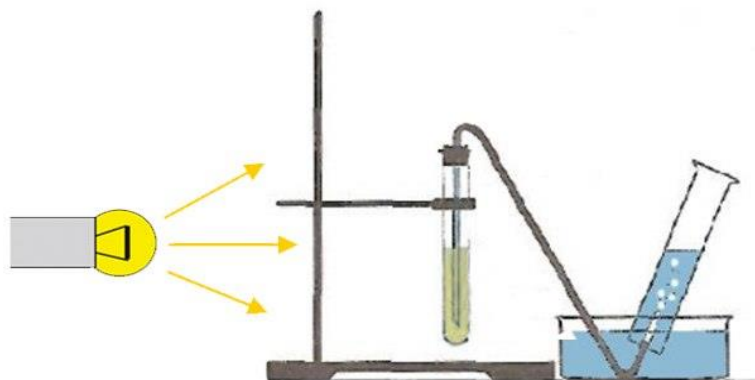


Рисунок 12 - Принципиальная схема для получения молекулярного водорода

Источник света, галогеновая лампа мощностью 500 Вт, испускает свет. Этот свет проходит через термостойкую пробирку, в которую помещают исследуемый раствор. Далее происходит процесс выделения молекулярного водорода. Выделяющийся водород собирали методом вытеснения воды.

2.3 Фотокаталитические измерения

2.3.1 Приготовление образцов

Для проведения серий экспериментов был приготовлен раствор (PhAcrl) $C=10^{-4}$ моль/л в различных буферных растворах pH1-8.

На аналитических весах взвешивали заранее рассчитанную массу катализатора и растворяли в 10 мл буферного раствора.

Масса навески PhAcrl рассчитывалась так:

$$m_{(\text{PhAcrl})} = C_{(\text{PhAcrl})} \cdot M_{(\text{PhAcrl})} \cdot V_{(\text{буфер})} = 10^{-4} \cdot 397 \cdot 0,01 = 0,0004 \text{ г} \quad (2.1)$$

К полученному раствору добавили изопропиловый спирт 3,9 мкл

($C=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

$$V(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = \frac{C(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) \cdot V(\text{буфер}) \cdot M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})}{\rho(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})} \quad (2.2)$$

$$V(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 60}{0,7851} = 3,9 \text{ мкл} \quad (2.3)$$

2.3.2 Методика эксперимента

Для получения молекулярного водорода использовали метод вытеснения воды. При использовании этого метода значительно легче контролировать наполнение сосуда-приемника газом.

Для собирания газа вытеснением воды использовали широкий сосуд, кристаллизатор, наполненный на 2/3 водой. Сосуд-приемник, пробирку, наполняли доверху водой, закрывали пальцем, быстро переворачивали вверх дном и опускали в кристаллизатор. Когда отверстие пробирки была под водой, отверстие пробирки открывали и вводили в пробирку газоотводную трубку.

Затем приготовленный раствор переливали в термостойкую пробирку и проводили облучение, используя галогеновую лампу мощностью 500 Вт, в течение 30 минут.

3 Обсуждение результатов

3.1 Фотокаталитические свойства 9-фенил-N-метилакридиний йодида

3.1.1 Исследование фотокаталитических реакций растворов 9-фенил-N-метилакридиний йодида

В работе были изучены фотокаталитические свойства 9 – фенил – N – метилакридиний йодида в реакции получения молекулярного водорода в присутствии PhAcrl. Для этого была использована в качестве источника возбуждения галогеновая лампа и реактор, в качестве которого использовалась пробирка. Объем реакционной смеси составлял 10 мл.

Первоначально нами были выбраны следующие рабочие концентрации: 10^{-4} моль/л и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Выбор концентраций был обусловлен литературными данными.

3.1.2 Изучение фотокаталитических свойств в воде

Молекула PhAcrl хорошо растворяется в воде, что позволило нам исследовать влияние большого количества факторов таких как: концентрация катализатора, природа добавки, значение рН раствора и т.д.

Изначально была исследована фотокаталитическая реакция при различных значениях рН. Величину рН контролировали, используя буферные растворы. Результаты эксперимента представлены в таблице:

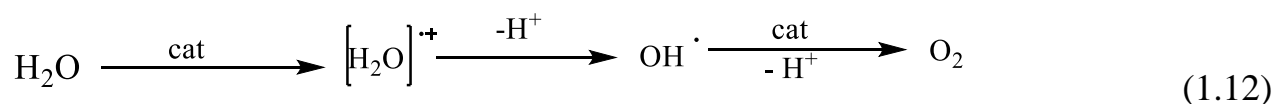
Таблица 2 – Результаты выхода молекулярного водорода при различных рН в течение 30 минут

рН	V _{газа} , мл
	Буфер+C ₃ H ₈ O+ PhAcrl
1	2,6
2	2,9
3	3,4
4	3,8
5	4,1
6	4,4
7	4,8
8	5,2

Как видно из таблицы 2, с увеличением значения рН, увеличивается объем газа.

В качестве добавок нами были изучены изопропиловый спирт и этиловый спирт. При использовании изопропилового спирта в аналогичных условиях количество выделяющего газа было больше, так как процесс происходил более эффективно. Поэтому опыты проводили с использованием изопропилового спирта.

Если предположить, что в данных условиях у нас протекает фотокаталитический процесс, при котором выделяется молекулярный водород, то с увеличением рН объем газа должен был бы уменьшаться. Данный факт нельзя объяснить причинами выше, характерно для ацетонитрила (образование дикатиона), поскольку на электронных спектрах, зарегистрированных при рН1 в присутствии PhAcrl, не наблюдается образования полосы поглощения при $\lambda=290$ нм. Было предположено, что вода на ряду с изопропиловым спиртом может выступать в роли донора электрона для реакции представленной на схеме:



Исходя из предложенной схемы, с увеличением значения рН должно наблюдаться увеличение молекулярного водорода, так как концентрация воды увеличивается.

Для подтверждения данного предположения, мы регистрировали изменение рН по окончании фотокаталитического процесса, а также была проведена реакция, в которой не добавлялся донор протона.

Результаты изменения значения концентрации и рН в исследуемых растворах до и после облучения представлены в таблицах 3-4:

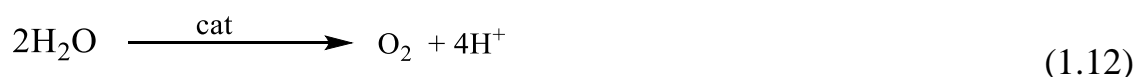
Таблица 3 – Результаты изменения концентраций исследуемых растворов до и после облучения

Исследуемый раствор	V _{газа} , мл	С до облучения, моль/л	С после облучения, моль/л
Вода+PhAcrl+C ₃ H ₈ O+HCl	4,2	0,050	0,053
Вода+PhAcrl+C ₃ H ₈ O+HClO	4,6	0,054	0,058
4			
Вода+PhAcrl+C ₆ H ₁₅ N+HCl	4,8	0,049	0,051
Вода+PhAcrl+C ₆ H ₁₅ N+HCl	3,6	0,054	0,052
O ₄			

Таблица 4 – Результаты изменения рН исследуемых растворов до и после облучения

Исследуемый раствор	V _{газа} , мл	рН до облучения	рН после облучения
Вода+PhAcrl	4,8	6,93	6,83
Вода+PhAcrl+C ₃ H ₈ O	5,2	6,78	6,83

Из данных в таблицах видно, что после протекания каждого опыта значения рН незначительно увеличивались.. Данный факт может быть объяснен протеканию следующего процесса (представлен на схеме 2):



Из схемы видно, что при окислении двух молекул воды образуется четыре иона гидроксония H_3O^+ . Однако, объем выделяющегося газа все равно превышал теоретический объем выделяющегося кислорода. Из полученных данных следует, что образующийся газ представляет собой смесь кислород и вероятнее всего, водорода. Вероятнее всего происходит протекание двух параллельных процессов:

1 – восстановление протонов до молекулярного водорода

2 – окисление воды до кислорода

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Подробно изучена научная и периодическая литература по проблеме создания и функционирования фотокаталитической системы.
2. Изучены основные принципы и особенности реакций фотокатализа. Выявлено, что фотокатализ является каталитическим процессом, происходящим на поверхности полупроводниковых материалов при облучении светом. Фактически фотокатализ даёт уникальную возможность глубоко окислять органические соединения в мягких условиях, а простота самих устройств позволяет широко использовать фотокатализ на практике.
3. Подробно изучен процесс использования 9-фенил-N-метилакридиний йодида в качестве фотокатализатора процесса получения молекулярного водорода из воды. На основании полученных данных была предложена схема протекающего процесса.
4. Изучены фотокаталитические свойства 9-фенил-N-метилакридиний йодида и химические реакции с его участием.
5. Показано, что при низких значениях pH фотокаталитический процесс протекает по двум параллельным направлениям, в ходе которых образуются молекулярный водород и кислород.
6. Выявлено, что при увеличении pH реакционной среды выделение молекулярного водорода значительно возрастает.
7. Выявлены основные закономерности протекания фотокаталитической реакции получения молекулярного водорода в водных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Eibner A. Action of light on pigments I / A. Eibner // Chem – Ztg. – 2013. – V. 35. – P. 753 – 755.
2. Bruner L. Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures / L. Bruner, J. Kozak // Z Elektrochem Angew P. – 2010. –V. 17. – P. 354 – 360.
3. Serpone N. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid – 1980s / N. Serpone, A. V. Emeline, S. Hotikoshi, V. N. Kuznetsiva, V. K. Ryabchukb // Photochem Photobiol Sci. – 2012. – V. 11. – P. 1121– 1150.
4. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature. – 1972. – V. 238. – P. 37. – 38.
5. Coronado J. M. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. / J. M. Coronado, F. Fresno–Green Energy and Technology, 2013. – 348 с.
6. Пармон В. Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / К. И. Замираев, В. Н. Пармон. – Новосибирск: Наука, 1991.
7. Linsebigler Amy L. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / Amy L. Linsebigler, Lu Guangquan, John T. Yates // Chemical Reviews. – 1995. – V. 95, №3. – P. 735 – 758.
8. Kirch M. Hydrogen Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy / M. Kirch, J. M. Sauvage // Helv. Chim. Acta. – 1979. – V. 62. – P. 1345 – 1384.
9. Lazarides T. Making Hydrogen from water using a homogeneous system without noble metals / T. Lazarides // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – P. 9192 –9194.

10. Bard A. Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen / A. Bard, M. A. Fox // *Acc. Chem. Res.* –1995. – V. 28. – P. 141 – 145.
11. Stone F. *Advances in Organometallic Chemistry* / F. Stone, R. West // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1977. – V. 15. – P. 26 – 28.
- 12 Saraby-Reintjes A. Kinetics of electrodeposition of nickel from Watts baths / A. Saraby-Reintjes, M. Fleischmann // *ElectrochimicaActa.* 1984. – V. 29, No. 4. – P. 555 – 566.
13. Maeda K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. K. Maeda, K. Domen J. // *Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – P. 2655 – 2661.
14. Du P. Visible light – driven hydrogen production from aqueous protons catalyzed by molecular cobaloxime catalysts / P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg // *Inorg. Chem.* – 2009. V. 48. – P. 4952 – 4962.
15. Liu X. Synthesis of the H – cluster framework of iron – only Hydrogenase / X. Liu, C. Tard, S. K. Ibrahim, M. Bruschi // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. P. 1641 – 1652.
16. Voloshin Y. Z. *Clathrochelates: synthesis, structure and properties* / Y. Z. Voloshin, N. A. Kostromina, R. Kramer, - Amsterdam: Elsevier, 2002. – 432 p.
17. Service R. F. The hydrogen backlash / R. F. Service // *Science.* – 2004. – V. 305. – P. 958 – 961.
18. Turner J. A. Sustainable Hydrogen Production / J. A. Turner // *Science.* – 2004. – V. – 305. – P. 927 – 974.
19. Lewis N. S. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization / N. S. Lewis, P. G. Nocera // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2006. V. 103. – P. 15729 – 15735.
20. Georgakaki I. P. The Concept of Photochemical Enzyme Model – State of the Art / I. P. Georgakaki, L. M. Thonson, E. J. Lyon, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. V. 1. – P. 238. – 239, 255 – 266.

21. Dai L. Metal – Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction / L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H. – J. Choi, J. – B. Baek //American Chemical Society Publications. Chemical Reviews. – 2014. P. 1 – 70.

22. Zhou, W. Recent developments of carbon – based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction / W. Zhou, J. Jia, J. Lu, L. Yang, D. Hou, G. Li, S. Chen // Nano Energy. – 2016. – V. 28 –P. 29 – 43.