

## ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ФОТОКАТАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ РАСЩЕПЛЕНИИ ВОДЫ

Б. Бакболат<sup>1,2</sup>, Ф. Султанов<sup>1,2</sup>, Ч. Даулбаев<sup>1,2</sup>, К. Кутербекоев<sup>3</sup>, К. Бекмырза<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева 2, Нур-Султан, Казахстан

Дата поступления:

4 Апреля 2019

Принято на печать:

24 Мая 2019

Доступно онлайн:

6 Июля 2019

УДК: 54.053

### АННОТАЦИЯ

Целью работы заключается в описании механизма процесса расщепления воды во время фотокатализа. Разработка получения высокоэффективных фотокатализаторов для производства водорода является одним из важных направлений в области зеленой энергетики. Представлена обзорная статья, в которой рассмотрен механизм и основные закономерности фотокатализа расщепления воды для получения водорода. Обсуждается влияние ширины запрещенной зоны полупроводников на их фотокаталитические свойства.

*Ключевые слова:* фотокатализ, водород, расщепление воды, энергия Гиббса.

### Альтернативная энергетика

Появление и развитие передовых технологий, наряду с бурно развивающейся экономикой приводят к острой потребности в энергии, которая способствует развитию технологий, обеспечивая более высокий уровень жизни.

На сегодняшний день большая часть используемой энергии приходится на долю ископаемых видов топлива. Использование таких видов топлива является не выгодным по нескольким причинам: во-первых, сжигание ископаемого топлива, таких как уголь и нефть, приводит к образованию двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ), который является одним из основных видов парниковых газов, вызывающих изменение климата [1, 2]; во-вторых, количество ископаемого топлива на Земле ограничено [3]; в-третьих, добыча ископаемых видов топлива, как правило, контролируется определенными странами мира.

В результате для распределения этих видов топлива затрачивается значительное количество времени и средств. Поэтому крайне важно найти устойчивый, экологически чистый источник энергии, который можно легко производить по низкой цене [4, 5]. Чтобы заменить или уменьшить использование ископаемых видов топлива, было разработано несколько альтернативных источников энергии. Альтернативные источники энергии являются возобновляемыми и имеют более низкую эмиссию

углерода по сравнению с обычными источниками энергии [6]. Эти источники энергии включают в себя ветровые, гидроэнергетические, солнечные, геотермальные и т.д.

Термин «альтернативная энергетика» означает энергию, вырабатываемую широким спектром ресурсов, включая солнечный свет, ветер, проточную воду, геотермальное тепло и биомассу, которое представляют собой сельскохозяйственные, промышленные и бытовые отходы [7-9]. Вышеупомянутые ресурсы могут быть использованы для выработки электроэнергии для всех промышленных нужд, топлива для транспортных средств, тепла для объектов и электроэнергии для производственных линий.

Согласно докладу «Энергетические инвестиции в мире», опубликованному Международным энергетическим агентством (МЭА) мировые инвестиции в энергетику в 2015 году составили 1,8 трлн долларов, что эквивалентно 2,4% мирового ВВП. Около половины инвестиций направленно на добычу и распределение ископаемого топлива, главным образом для нефти и газа.

Возобновляемые источники энергии составляют 17% от общей суммы (около 300 млрд долларов). Подавляющее большинство из них в секторе электроэнергетики, где почти 70% инвестиций в электростанции направлялись на возобновляемые источники энергии.

\*Ответственный автор

E-mail: boss\_carter@mail.ru (Б. Бакболат).

Чтобы альтернативные источники энергии были конкурентоспособными с нынешними источниками энергии, они должны быть эффективными, недорогими, экологически чистыми и устойчивыми. Например, разработаны некоторые энергетические ресурсы, такие как энергия расщепления ядра атомов. Хотя такие энергетические системы рассматриваются как альтернативная энергия, они все еще не могут быть определены как устойчивые из-за того, что использование атомных станций коррелирует с рядом негативных экологических проблем и общественной безопасностью. Среди всех применяемых технологий, генерирующих возобновляемые источники энергии, фотогальваническая энергия является наиболее перспективной для будущих энергетических потребностей. Земля получает инсоляцию  $1,2 \times 10^{17}$  Вт или  $3 \times 10^{24}$  Дж солнечной энергии в год [10-14]. Согласно докладу Solar Generation, подготовленному EPIA (European Photovoltaic Industry Association) и Greenpeace International, фотоэлектричество будет составлять 9% мирового энергоснабжения в 2030 году [12]. Благодаря растущему спросу на энергопотребление солнечная энергия стала перспективным источником энергии. В настоящее время солнечная энергия во многом используется для прямого преобразования света в электричество с помощью солнечных элементов. В этом случае использование солнечных элементов является многообещающим методом производства электроэнергии из солнечного света. Кроме того, до сих пор разрабатываются различные типы солнечных элементов [15], в том числе кремниевые солнечные элементы, полимерные солнечные элементы, солнечные элементы для специальных покрытий, солнечные элементы на основе перовскитов, солнечные элементы на основе квантовых точек и т.д.

С другой стороны, одним из наиболее перспективных и экологически чистых методов получения водорода является фотокаталитическое разложение воды под действием солнечного света с помощью полупроводниковых материалов [16-18]. Успешным развитием данной области является синтез полупроводниковых фотокатализаторов в виде нанодисперсных порошков и пленок, а также поиск способов управления для изменения их важнейших характеристик, в частности размером частиц и состоянием поверхности.

По мнению некоторых специалистов, одним из наиболее перспективных видов синтетических топлив энергетики XXI века является молекулярный водород по следующим причинам: во-первых, это самый распространенный элемент в природе и он присутствует как в воде, так и в биомассе; во-вторых, он имеет высокий энергетический выход (122 кДж/г) по сравнению с другими видами топлива, такими как бензин (40 кДж/г); в-третьих,

использование водорода в качестве топлива не приводит к экологическому загрязнению окружающей среды. И последнее, но не менее важное: водород может храниться в газообразной, жидкой или металлической форме и может транспортироваться на большие расстояния.

Несмотря на вышеуказанные преимущества, применение водородных технологий имеет ряд ограничений. Водород с низкой объемной энергией обычно хранится в виде сжатого газа или жидкости, что означает, что необходим процесс предварительной компрессии [19-21]. Для таких процессов требуется энергетическое и экспансивное оборудование, что увеличивает затраты на использование водорода. Хранение водорода в форме гидрида металла является еще одной альтернативой сжатию. Однако гидриды металлов часто являются дорогостоящими, тяжелыми по массе и имеют ограниченный срок службы, что делает процесс дорогостоящим и менее практичным [22, 23].

Устойчивое производство водорода является ключевой задачей для разработки альтернативных будущих энергетических систем, которые обеспечат чистое и доступное энергоснабжение. В настоящее время 95% коммерческого водорода получают из не возобновляемых источников [24, 25]. Возобновляемое производство водорода пока не пользуется популярностью, поскольку стоимость по-прежнему высока. Солнечная и энергия ветра являются двумя основными источниками возобновляемой энергии, и они также являются многообещающими источниками для производства возобновляемого водорода. Переход на водородную экономику основан на различных фундаментальных и организационных факторах, главным образом в отношении производства, хранения и распределения энергии. Среди них производство получило значительное внимание.

Водород также является универсальным энергетическим носителем, который в настоящее время производится из различных первичных источников, таких как ископаемое топливо, природный газ, тяжелая нефть, метанол, биомасса, отходы, уголь, солнечная энергия, ветер, ядерная энергия, вода и т.д. Существуют различные методы и технологии, которые были разработаны для производства водорода из этих материалов, и некоторые из них уже активно применяются. Эти технологии можно широко классифицировать как:

1. Термохимический метод;
2. Электролитический метод;
3. Фотолитический метод;
4. Биохимический метод.

Каждая из этих методов может сочетаться друг с другом, что позволяет создавать дополнительные методы производства. Среди них в последние несколько десятилетий активно исследуются и

применяются фотоэлектрохимические и фото-микробиологические методы.

### Расщепление воды в процессе фотокатализа

Фотокаталитическое расщепление воды рассматривается как искусственный фотосинтез, поскольку он аналогичен процессу фотосинтеза зеленых растений под действием солнечной энергии [26, 27]. Производство водорода из органических веществ в сточных водах или из воды может быть достигнуто наряду с принципом фотокаталитических процессов, используя солнечное излучение, которое ежедневно попадает на поверхность земли [28]. Во время этого процесса энергия света преобразуется в химическую энергию, а реакция расщепления воды способствует накоплению свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) [26, 29].

Водород может быть получен двумя способами: (i) фотокаталитическим расщеплением воды [26] и (ii) фотокаталитическим риформингом органики [30]. В первом методе вода подвергается окислительно-восстановительной реакции с электронами/дырками, однако на втором этапе органические вещества отдают электроны и окисляются с образованием протонных ионов. Ионы протонов в конечном итоге превращаются в  $H_2$  путем взаимодействия электронов с фотокатализатором.

В целом, для получения водорода фотокаталитическая система требует реагента, фотокатализатора, фотореактора и источника света. Реагент может быть самой водой или смешиваться с вспомогательным реагентом. Фотокатализаторы должны работать при свете, либо ультрафиолетовым, либо видимым, но фотокатализаторы, поглощающие свет в видимом диапазоне, могут гарантировать захват значительной части энергии, излучаемой солнечным светом [31]. Для эффективного про-

изводства водорода потребуется эффективное взаимодействие между светом, катализатором и реагентами [32, 33]. Фотокатализ начинается с облучения светом с энергией, большей или равной ширине запрещенной зоны фотокатализатора на основе полупроводника, с выделением свободной проводящей зоны (ПЗ) и заполненной валентной зоны (ВЗ), возбуждая электрон из ВЗ непосредственно в ПЗ, что приводит к разделению пары электрон( $e^-$ ) – дырка( $h^+$ ). Фотогенерированные электроны участвуют в процессе восстановления, а дырки – в процессе окисления [34].

Механизм фотокаталитического расщепления воды с образованием  $H_2$  показано на рис. 1 [35]. Фотокатализ включает четыре основных процесса: сбор света (стадия 1), возбуждение заряда (стадия 2), разделение и перенос заряда (стадии 3 и 4) и поверхностные каталитические реакции (стадии 5 и 6) [36].

В первой стадии, фотокатализ начинается с облучения светом с энергией, большей или равной ширине запрещенной зоны фотокатализатора. Как правило, полупроводник фотокатализатора состоит из ВЗ и ПЗ, которые отделены друг от друга энергией запрещенной зоны ( $E_{bg}$ ) [37]. Фотокатализатор при соответствующем фотовозбуждении вызывает электронные переходы и генерирует пары  $e^-/h^+$  (уравнение (1)):



Во второй стадии, заряды разделяются, и электроны возбуждаются от ВЗ к ПЗ, оставляя дыры в ВЗ. Электроны и дырки участвуют в реакции восстановления (стадия 6) и окисления (стадия 5) водой. Как показано в уравнение 2, реакция окисления включает разложение воды с образованием  $H^+$ , в то время как при реакции восстановления  $H^+$  получает электрон и образует  $H_2$  (уравнение 3):

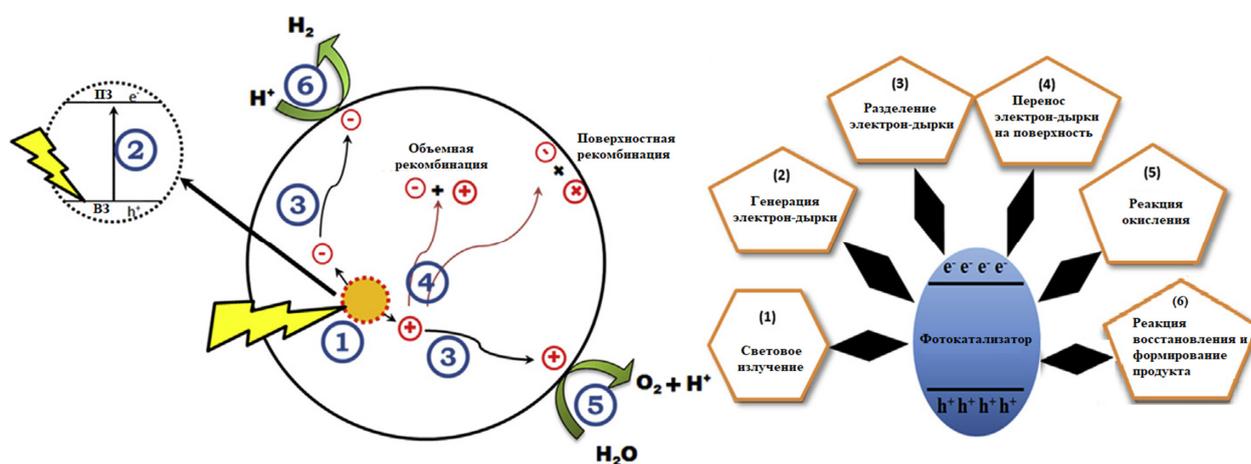
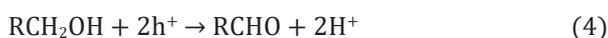


Рис. 1. Иллюстрация механизма расщепления воды с образованием H<sub>2</sub> [35].

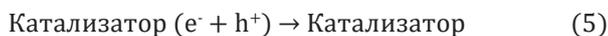


Окислительно-восстановительная реакция на поверхности фотокатализатора возникает при окислении и восстановлении потенциалов выше и ниже уровней ПЗ и ВЗ [36, 39]. Фото-возбужденные дырки являются сильными окислителями, способные окислять воду и органику, таких как спирты (уравнения 3 и 4). Реакция может проходить с термической диссоциацией воды при температуре больше 2070 К, однако расщепление воды можно проводить при комнатной температуре с использованием фотокатализатора при облучении светом превышающим энергию запрещенной зоны.



Тем не менее, основная проблема связанная с расщеплением воды является рекомбинация зарядов ( $\text{e}^-/\text{h}^+$ ). Как показано в уравнение 5, во время 4 стадии пары электрон-дырка могут рекомбинировать с выделением тепла. Следовательно, это приводит к уменьшению генерации  $\text{H}_2$ .

Тем не менее, основная проблема связанная с расщеплением воды является рекомбинация зарядов ( $\text{e}^-/\text{h}^+$ ). Как показано в уравнение 5, во время 4 стадии пары электрон-дырка могут рекомбинировать с выделением тепла. Следовательно, это приводит к уменьшению генерации  $\text{H}_2$ .



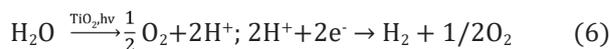
Расщепление воды с целью получение  $\text{H}_2$  особенно сложно при использовании фотокатализаторов в чистой воде. Это связано с быстрой регенерацией фотогенерированных носителей заряда. Следовательно, фотокаталитическое расщепление воды изучаются в присутствии вспомогательного агента (метанол, этанол, глицерин) и электролитов ( $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{KI}$ ). Электролиты не проходят окисление и восстановление электронами ПЗ и дырками ВЗ. Роль электролитов заключается в передачи ионов и электроном в смежный полупроводник. Таким образом, они повышают эффективность фотокаталитического расщепления воды.

Вспомогательный реагент или доноры электронов реагируют с дырками ВЗ для улучшения разделения зарядов [34]. Поскольку образование  $\text{H}_2$  из чистой воды имеет свои ограничения, понимание термодинамического анализа с точки зрения энергии, ширины запрещенной зоны и окислительно-восстановительного потенциала может повысить максимальную эффективность фотокаталитической активности.

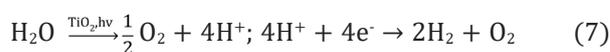
## Термодинамика фотокатализа расщепления воды

Процесс расщепления воды является эндотермической реакцией [40]. Для реакции расщепления воды на  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  требуется изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta H_0 = 238$  кДж/моль), необходимое для переноса валентных электронов при образовании  $\text{H}_2$  [41]. В уравнениях 6 и 7 показан общий механизм диссоциации и расщепления воды. При использовании простой воды для образования одной молекулы  $\text{H}_2$  требуется 2.458 эВ, что показывает работу при разнице потенциалов 1.229 В для перемещения двух электронов [42].

Общее уравнение диссоциации воды:



Полное уравнение расщепления воды:



Для того чтобы образовалось 2 молекулы  $\text{H}_2$  при расщеплении одной молекулы воды требуется 4 электрона с энергией 4.915 эВ (уравнение 7). Ультрафиолетовая излучение с длиной волны менее 252.3 нм может быть использована для этих целей, либо два фотона видимого света с длиной волны короче 504.5 нм [43].

Когда полупроводник подвергается воздействию света с энергией выше чем энергия разрыва ( $E_g$ ), оно стимулирует валентные электроны в ПЗ и оставляя дырки в ВЗ. Фотоиндуцированные электроны и дырки могут свободно перемещаться и могут быть локализованы в полупроводнике. Как показано на рис. 2 это может привести к внутреннему равновесию между электронами на уровне энергии, так как время релаксации в зоне проводимости короче по сравнению с шириной запрещенной зоны. Химические потенциалы  $\text{e}^-$  и  $\text{h}^+$  систем представляют собой квазифермиевские уровни электронов и дырок (уравнение 8, 9) [44, 45].

$$F_n = E_{\text{П}} + k_B T \ln \frac{n}{N_{\text{П}}} \quad (8)$$

$$F_p = E_{\text{В}} + k_B T \ln \frac{n}{N_{\text{В}}} \quad (9)$$

где  $E_{\text{П}}$  и  $E_{\text{В}}$  – минимальные значения ПЗ и максимальные уровни энергии ВЗ,  $k_B$  = постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $N_{\text{П}}$  и  $N_{\text{В}}$  – эффективные плотности состояний в ПЗ и ВЗ,  $n$  и  $p$  – концентрации носителей электронов и дырок соответственно.

При облучении светом с энергией, превышающей  $E_g$ , максимальная термодинамическая движущая сила для электронов и дырок, вызывающий

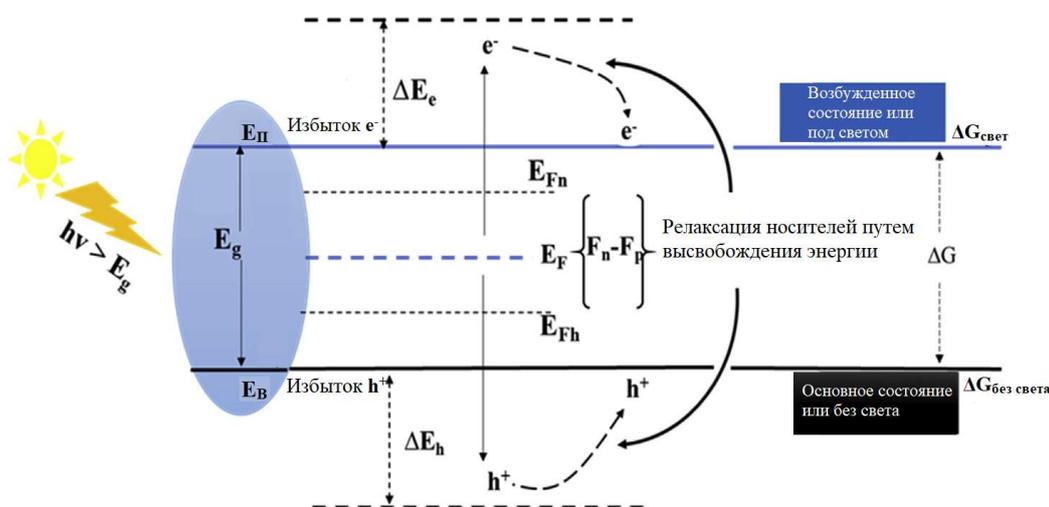


Рис. 2. Термодинамика и свободная энергия Гиббса для фотокатализа со светом и без света [45]

фотокаталитические реакции, объясняется по уравнению (10). Однако, когда полупроводник находится в тепловом равновесии ( $\Delta H=0$ ),  $\Delta G$  становится равным нулю, что приводит к нулевой суммарной силе, вызывающей фотокаталитическую реакцию. Это указывает на то, что тепло не является движущей силой для генерации электрон-дырочных пар. Таким образом, для фотокатализа энергия реакции представляет собой свободную энергию Гиббса ( $\Delta G$ ), обеспечиваемое световым излучением для получения фотореакции.

$$\Delta G = -|F_n - F_p| = -E_g k_B T \ln \frac{np}{N_{\text{П}}N_{\text{В}}} \quad (10)$$

где,  $E_g$  – энергия разрыва.

Приведенное термодинамическое описание фотокатализа является правильным, так как широко принимается исследователями во всем мире. Однако оно не определяет термодинамическую движущую силу фотокатализа и не может различить разницу между светом и теплом, поскольку в работе [46] описано, что индуцированные теплом дырки и электроны также способны разлагать органическую молекулу.

Как показано на рис. 3 (А), электроны из ВЗ переходят в ПЗ после поглощения фотонов, оставляя дыры в ВЗ. На рис. 3 (Б) представлена диаграмма изменения свободной энергии Гиббса полупроводника при отсутствии света и при возбуждении светом. Согласно приведенному выше обсуждению,  $G_{\text{фото}}$  выше, чем  $G_{\text{без света}}$ , поэтому электроны в ПЗ могут спонтанно переноситься в ВЗ посредством межфазного переноса (рис. 3 (А)), и этот межфазный перенос электронов может вызывать фотокатализ [47]. На рис. 3 (А) также показано, что электроны, которые переходят в ВЗ, могут снова перемещаться в ПЗ при световом возбуждении, по-

этому стационарный фотокатализ может продолжаться.

Дырки в ВЗ имеют высокий положительный электропотенциал, который может инициировать дальнейшую межфазную передачу заряда или другие химические реакции с адсорбатов связанные с образованием радикала  $\text{OH}^\bullet$ . В дальнейшем радикал  $\text{OH}^\bullet$  может вызвать окисление органических веществ [48]. Электроны в ПЗ переходят в кислород и создают  $\text{O}_2^-$ . Впоследствии  $\text{O}_2^-$  может привести к образованию  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^\bullet$  [49] и органическому окислению.

### Кинетика фотокатализа

Фотокаталитическая деградация органических загрязнителей требует участия молекул органики и кислорода одновременно. Кислорода обычно много, поэтому можно считать, что его концентрация постоянна во время фотокатализа. Согласно закону действующих масс, скорость фотокаталитической реакции может быть записан в виде

$$r = -\frac{dC(t)}{dt} = k_{\text{obs}}C(t) \quad (11)$$

где,  $k_{\text{obs}}$  – константа скорости, а  $C(t)$  – концентрация реагентов, которые адсорбируются на поверхности полупроводника в момент времени  $t$ .

Адсорбция органических веществ на поверхности полупроводника необходима для фотокатализа. Считается, что адсорбционно-десорбционное (А-Д) равновесие следует изотерме Ленгмюра. Если А-Д равновесие все еще выполняется во время фотокаталитических реакций при ультрафиолетовом освещении [50], уравнение (11) можно изменить на

$$r = \frac{k_{\text{obs}}K_{\text{ан}}C}{1+K_{\text{ан}}C} \quad (12)$$

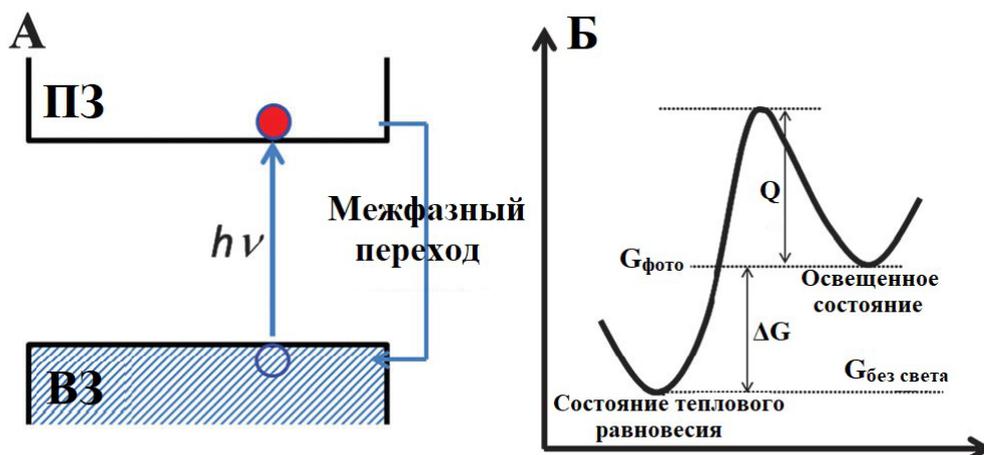


Рис. 3. Схема непрерывного перемещения от ВЗ к ПЗ и межфазного переноса электронов (А); диаграмма свободной энергии Гиббса полупроводников в темноте и при возбуждении светом (В) ( $G_{\text{фото}}$  – свободная энергия Гиббса полупроводников при освещении светом;  $G_{\text{без света}}$  – свободная энергия Гиббса полупроводников в темноте) [47]

где  $K_{\text{ан}}$  – константа равновесия А-Д, а  $C$  – реактивная концентрация в растворе в момент времени  $t$ . Для стандартных фотокаталитических условия концентрация органических соединений очень мала и значение  $K_{\text{ан}} C$  меньше 1, поэтому уравнение (12) меняется на

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{\text{obs}} K_{\text{ан}} C = k_{\text{app}} C \quad (13)$$

где,  $k_{\text{app}}$  – константа скорости, которая является произведением  $k_{\text{obs}}$  и  $K_{\text{ан}}$ . Интегрируя уравнение (13) по времени от 0 до  $t$ , можно вывести модель Ленгмюра-Хиншельвуда

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{\text{app}} t \quad (14)$$

где,  $C_0$  – концентрация органических веществ перед фотокатализом,  $C_t$  – концентрация органических веществ во время фотокаталитической реакции. Уравнение (14) может использоваться для расчета  $k_{\text{app}}$  разных фотокаталитических реакций.

Согласно уравнению Ленгмюра-Хиншельвуда, А-Д равновесие в темноте не может сохраниться под воздействием ультрафиолетового света [51]. Группа ученых [52] использовали стационарный метод для расчета концентрации органических веществ, поглощенных на поверхности полупроводника, в котором адсорбция равна сумме десорбции и реактивности. По их расчету  $C(t)$  в уравнении (11) меняется на

$$C(t) = \frac{k_a [X_s] C}{k_d + k_a C + k_{\text{obs}} C} \quad (15)$$

где,  $k_d + k_a$  – константы скорости адсорбции и десорбции,  $[X_s]$  – плотность места поглощения на поверхности полупроводника. Константа равновесия А-Д – это деление между  $k_a$  и  $k_d$ . По сравнению с уравнением (12) видно, что  $C(t)$  в условиях стационарного состояния ниже, чем в равновесии А-Д. При низкой фотокаталитической активности влияние фотокаталитической реакции на равновесие А-Д можно пренебречь, поэтому уравнение (15) можно сократить до (12).

## Заключение

В статье нами были кратко рассмотрены основы фотокатализа, его термодинамика и кинетика. Процесс фотокатализа связано с воздействием света на фотокатализатор на основе полупроводника с энергией большей или равной ширине его запрещенной зоны. Изменение свободной энергии Гиббса электрон-дырочных систем в полупроводниках после возбуждения светом формирует термодинамическую движущую силу фотокатализа, в результате которого фотогенерированные электроны участвуют в процессе восстановления, а дырки в процессе окисления. Под воздействием тепла  $\Delta G$  полупроводников не меняется, поэтому оно не может привести к фотокаталитическому эффекту. Также была рассмотрена модель Ленгмюра-Хиншельвуда используемый для кинетического анализа фотохимических реакции.

## Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках научно-технической программы BR05236795 “Развитие технологии водородной энергетики в Республике Казахстан”.

## Список литературы

- [1]. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature* – 1972. – V. 238. – P. 37–38.
- [2]. Babu V.J., Kumar M.K., Nair A.S., Kheng T.L., Allakhverdiev S.I., Ramakrishna S. Visible light photocatalytic water splitting for hydrogen production from N-TiO<sub>2</sub> rice grain shaped electrospun nanostructures // *Int. J. Hydrog. Energy* – 2012. – V. 37. – P. 8897–8904.
- [3]. Niishiro R., Kato H., Kudo A. Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts with visible-light response for H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution from aqueous solutions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 2241–2245.
- [4]. Zuo F., Wang L., Feng P.Y. Self-doped Ti<sup>3+</sup>@TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst: Influence of synthetic parameters on the H<sub>2</sub> production activity // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 711–717.
- [5]. Qu Y., Zhou W., Ren Z.Y., Tian C.G., Li J.L., Fu H.G. Heterojunction Ag–TiO<sub>2</sub> nanopillars for visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> production // *ChemPlusChem*. – 2014. – V. 79. – P. 995–1000.
- [6]. Reddy P.A.K., Srinivas B., Kumari V.D., Shankar M.V., Subrahmanyam M., Lee J.S. CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sensitized hierarchical TiO<sub>2</sub> photo composite for hydrogen production under solar light irradiation // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 247. – P. 152–160.
- [7]. Yan J.H., Zhu Y.R., Tang Y.G., Yang H.H. Preparation and photocatalytic activity for H<sub>2</sub> production over Pt/SrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>TiO<sub>2</sub>–xNx composite catalyst under simulated sunlight irradiation // *Chin. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 24. – P. 791–796.
- [8]. Ding J.J., Sun S., Yan W.H., Bao J., Gao C. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on a novel CaIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> photocatalyst under visible light irradiation // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 13153–13158.
- [9]. Gupta U., Rao B.G., Maitra U., Prasad B.E., Rao C.N.R. Visible-light-induced generation of H<sub>2</sub> by nanocomposites of few-layer TiS<sub>2</sub> and TaS<sub>2</sub> with CdS nanoparticles // *Chem. Asian J.* – 2014. – V. 9. – P. 1311–1315.
- [10]. Yang M.Q., Weng B., Xu Y.J. Improving the visible light photoactivity of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-graphene nanocomposite via a simple surface charge modification approach // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – P. 10549–10558.
- [11]. Zhang J., Yu J.G., Zhang Y.M., Li Q., Gong J.R. Visible light photocatalytic H<sub>2</sub> production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – P. 4774–4779.
- [12]. Zhang X.H., Jing D.W., Liu M.C., Guo L.J. Efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation over Ni doped Cd<sub>1</sub>–xZnxS microsphere photocatalysts // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9. – P. 1720–1724.
- [13]. Zong X., Yan H.J., Wu G.P., Ma G.J., Wen F.Y., Wang L., Li C. Enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on CdS by loading MOS<sub>2</sub> as cocatalyst under visible light irradiation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 7176–7177.
- [14]. Zhou C., Zhao Y.F., Shang L., Cao Y.H., Wu L.Z., Tung C.H., Zhang T.R. Facile preparation of black Nb<sup>4+</sup> self-doped K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> microspheres with high solar absorption and enhanced photocatalytic activity // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 9554–9556.
- [15]. Yan H.J., Yang J.H., Ma G.J., Wu G.P., Zong X., Lei Z.B., Shi J.Y., Li C. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt–PdS/CdS photocatalyst // *J. Catal.* – 2009. – V. 266. – P. 165–168.
- [16]. Zou Z.G., Ye J.H., Arakawa H. Substitution effects of In<sup>3+</sup> by Fe<sup>3+</sup> on photocatalytic and structural properties of Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> photocatalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2001. – V. 168. – P. 289–297.
- [17]. Luan J.F., Chen J.H. Photocatalytic water splitting for hydrogen production with novel Y<sub>2</sub>MSbO<sub>7</sub> (M = Ga, In, Gd) under visible light irradiation // *Materials*. – 2012. – V. 5. – P. 2423–2438.
- [18]. Huang Y., Zheng Z., Ai Z.H., Zhang L.Z., Fan X.X., Zou Z.G. Core-shell microspherical Ti<sub>1</sub>–xZrxO<sub>2</sub> solid solution photocatalysts directly from ultrasonic spray pyrolysis // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – P. 19323–19328.
- [19]. Tang J.W., Zou Z.G., Yin J., Ye J. Photocatalytic degradation of methylene blue on CaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under visible light irradiation // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 382. – P. 175–179.
- [20]. Luan J.F., Ma K., Pan B.C., Li Y.M., Wu X.S., Zou Z.G. Synthesis and catalytic activity of new Gd<sub>2</sub>BiSbO<sub>7</sub> and Gd<sub>2</sub>YSbO<sub>7</sub> nanocatalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2010. – V. 321. – P. 1–9.
- [21]. Luan J.F., Xu Y. Photophysical property and photocatalytic activity of new Gd<sub>2</sub>InSbO<sub>7</sub> and Gd<sub>2</sub>FeSbO<sub>7</sub> compounds under visible light irradiation // *Int. J. Mol. Sci.* – 2013. – V. 14. – P. 999–1021.
- [22]. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium // *Phys. Status Solid.* – 1966. – V. 15. – P. 627–637.
- [23]. Butler M. Photoelectrolysis and physical-properties of semiconducting electrode WO<sub>2</sub> // *J. Appl. Phys.* – 1977. – V. 48. – P. 1914–1920.
- [24]. Moniruddin Md., Ilyassov B., Zhao X., Smith E., Serikov T., Ibrayev N., Asmatulu R., Nuraje N. Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications // *Material Today Energy*. – 2017. – V. 7. – P. 246–259.
- [25]. O'Regan B. and Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films // *Nature*. – 1991. – V. 353, №6346. – P. 737–740.
- [26]. Abe R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation // *J. Photochem Photobiol C* – 2010. – V. 11. – P. 179–209.
- [27]. Shi N., Li X., Fan T., Zhou H., Zhang D., Zhu H. Artificial chloroplast: Au/chloroplast-morph-TiO<sub>2</sub> with fast electron transfer and enhanced photocatalytic activity // *Int J Hydrogen Energy* – 2014. – V. 39. – P. 5617–5624.
- [28]. Clarizia L., Spasiano D., Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R., Dionysiou D.D. Copper modified-TiO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review // *Int J Hydrogen Energy* – 2014. – V. 39. – P. 16812–16831.

- [29]. Dincer I., Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability // *Int J Hydrogen Energy* – 2015. – V. 40. – P. 11094-10111.
- [30]. Kondarides D.I., Daskalaki V.M., Patsoura A., Vertykios X.E. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions // *Catal Lett* – 2007. – V. 122. – P. 26-32.
- [31]. Tahir M., Amin N.S. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels // *Energy Convers Manage* – 2013. – V. 76. – P. 194-214.
- [32]. Chouhan N., Ameta R., Meena R.K., Mandawat N., Ghildiyal R. Visible light harvesting Pt/CdS/Co-doped ZnO nanorods molecular device for hydrogen generation // *Int J Hydrogen Energy* – 2016. – V. 41. – P. 2298-2306.
- [33]. Grewe T., Meggouh M., Tuysuz H. Nanocatalysts for solar water splitting and a perspective on hydrogen economy // *Chem Asian J* – 2016. – V. 11. – P. 22-42.
- [34]. Acar C., Dincer I., Zamfirescu C. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production // *Int J Energy Res* – 2014. – V. 38. – P. 1903-1920.
- [35]. Xu Y., Xu R. Nickel-based cocatalysts for photocatalytic hydrogen production // *Appl Surf Sci* – 2015. – V. 351. – P. 779-793.
- [36]. Wen J., Xie J., Chen X., Li X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts // *Appl Surf Sci* – 2017. – V. 391. – P. 72-123.
- [37]. Zhu J., Zach M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* – 2009. – V. 14. – P. 260-269
- [38]. Chiarello G.L., Aguirre M.H., Selli E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub> // *J Catal.* – 2010. – V. 273. – P. 182-190.
- [39]. Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S.C. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: advances in theory and experiments // *J Photochem Photobiol C* – 2015. – V. 25. – P. 1-29.
- [40]. Colon G. Towards the hydrogen production by photocatalysis // *Appl Catal A* – 2016. – V. 518. – P. 48-59.
- [41]. Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments // *J Photochem Photobiol C* – 2011. – V. 12. – P. 237-268.
- [42]. Zamfirescu C., Naterer G., Dincer I. Photo-electrochemical chlorination of cuprous chloride with hydrochloric acid for hydrogen production // *Int J Hydrogen Energy* – 2012. – V. 37. – P. 9529-9536.
- [43]. Zamfirescu C., Dincer I., Naterer G. Analysis of a photochemical water splitting reactor with supramolecular catalysts and a proton exchange membrane // *Int J Hydrogen Energy* – 2011. – V. 36. – P. 11273-11281.
- [44]. Liu B., Zhao X., Terashima C., Fujishima A., Nakata K. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems // *Phys Chem Chem Phys* – 2014. – V. 16. – P. 8751-8760.
- [45]. Shehzad N., Tahir M., Johari K., Murugesan T., Hussain M. A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: strategies to improve efficiency // *J CO<sub>2</sub> Util* – 2018. – V. 26. – P. 98-122.
- [46]. Yang X., Cao C., Hohn K. Highly visible-light active C- and V-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of acetaldehyde // *J. Catal.* – 2007. – V. 252. – P. 296-302.
- [47]. Liu B., Zhao X., Terashima Ch., Fujishimab A., Nakata K. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 8751-8760.
- [48]. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 69-96.
- [49]. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. C* – 2000. – V. 1. – P. 1-11.
- [50]. Villarreal T.L., Gomez R., Neumann-Spallar M., Alonso-Vante N., Salvador P. Semiconductor photooxidation of pollutants dissolved in water: A kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer. I. photoelectrochemical experiments with polycrystalline anatase electrodes under current doubling and absence of recombination // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V. 108. – P. 15172-15181.
- [51]. Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V. 109. – P. 18515-18521.
- [52]. Ollis D.F. Kinetics of Liquid Phase Photocatalyzed Reactions: An illuminating approach // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V. 109. – P. 2439-2444.

### Thermodynamics and kinetics of photocatalysis to produce hydrogen by splitting water

B. Bakbolat<sup>1,2</sup>, F. Sultanov<sup>1,2</sup>, Ch. Daulbaev<sup>1,2</sup>, K. Kuterbekov<sup>3</sup>, K. Bekmyrza<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, ave. Al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Satbayev str., 2, Nur-Sultan, Kazakhstan

### ABSTRACT

The purpose of this work is to describe the mechanism of the process of splitting water during photocatalysis. The development of obtaining highly efficient photocatalysts for hydrogen production is one of the important areas in the field of green energy. This paper presents a review article, which discusses the mechanism and basic patterns of photocatalysis of water splitting to produce hydrogen. The influence of the band gap of semiconductors on their photocatalytic properties is discussed.

*Keywords:* Photocatalysis, hydrogen, water splitting, Gibbs energy.

### **Сутегі алынатын судың ыдырау фотокатализи термодинамикасы және кинетикасы**

Б. Бакболат<sup>1,2</sup>, Ф. Султанов<sup>1,2</sup>, Ч. Даулбаев<sup>1,2</sup>, К. Кутербекөв<sup>3</sup>, К. Бекмырза<sup>3</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев көшесі, 2, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

### **АҢДАТПА**

Бұл жұмыстың мақсаты судың фотокатализ барысында ыдырау процесі механизмін сипаттау болып табылады. Сутегі өндірісі үшін жоғары тиімді фотокатализаторларды алу - бұл жасыл энергетика саласындағы маңызды бағыттардың бірі. Жұмыста фотокатализ арқылы судың ыдырауы арқылы сутегі бөліну процесі механизмі және негізгі заңдылықтары сипатталған шолу мақаласы келтірілген. Жартылай өткізгіштердің фотокаталитикалық қасиеттеріне олардың тыйым салынған аймақ енінің әсері талқыланды.

*Кілттік сөздер:* Фотокатализ, сутегі, судың ыдырауы, Гиббс энергиясы.