

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИК КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Бисенова М.А

Разработка пористой структуры на основе полупроводниковых оксидов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7M05301 – Прикладная и инженерная физика

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

УДК 66.086.2

На правах рукописи

Бисенова Мадина Аяновна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

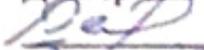
На соискание академической степени магистра

Название диссертации: Разработка пористых структур на основе
полупроводниковых оксидов

Направление подготовки: 7M05301 – Прикладная и инженерная физика

Научный руководитель

Доктор PhD

 Р.Е.Бейсенов
«23» 06 2021 г

Рецензент

Доктор PhD

 Ч.Б.Даултаев
«21» 06 2021 г



Нормоконтроль

Магистр естественных наук,
тьютор

 А.У.Толенова
2021 г

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой ИФ

доктор PhD

 Р.Е.Бейсенов
«23» 06 2021 г

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

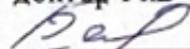
Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Инженерная физика»,

7M05301 – Прикладная и инженерная физика

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Инженерной физики»,
доктор PhD

 Р.Е.Бейсенов

« ___ » _____ 2021 г

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Бисеновой Мадине Аяновне

Тема: Разработка пористой структуры на основе полупроводниковых оксидов
Утверждена приказом руководителя по университету № 435 –М от "03 " декабря 2019г.

Срок сдачи законченной диссертации «19» июня 2021г.

Исходные данные к магистерской диссертации: Нанопорошки TiO_2 и Co_3O_4

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Выполнить обзор литературных источников по методу получения и свойства пористых структур
- б) Получение пористых структур с добавлением в разных количествах порообразующего агента, провести рентгенофазовый анализ нанопорошков TiO_2 и Co_3O_4 и пористую структуру $CoTiO_3$. Также исследовать морфологию поверхности с помощью Сканирующего электронного микроскопа.
- в) Применить полученные образцы, как фотокатализаторы. В фотокаталитическом расщеплении воды для получения - водорода.

Рекомендуемая основная литература:

1. Liu, J., Liu, Y., Liu, N., Han, Y., Zhang, X., Huang, H., Lifshitz, Y., Lee, S.-T., Zhong, J., and Kang, Z. (2015). Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. Science 347, 970–974. II 1410 Matter 2, 1377–1413, June 3, 2020 Review

1. Luo, Y., Zhang, S., Pan, H., Xiao, S., Guo, Z., Tang, L., Khan, U., Ding, B.F., Li, M., Cai, Z., et al. (2020). Unsaturated single atoms on monolayer transition metal dichalcogenides for ultrafast hydrogen evolution. *ACS Nano* 14, 767–776.
2. Zhao S-N, Wang G, Poelman D, Van Der Voort P. Metal organic frameworks based materials for heterogeneous photocatalysis. *Molecules* 2018;23:2947.
3. Kong, X., Liu, Q., Zhang, C., Peng, Z., and Chen, Q. (2017). Elemental two-dimensional nanosheets beyond graphene. *Chem. Soc. Rev.* 46, 2127–2157.
4. Qin, M., Li, S., Zhao, Y., Lao, C.-Y., Zhang, Z., Liu, L., Fang, F., Wu, H., Jia, B., Liu, Z., et al. (2019). Unprecedented synthesis of holey 2D layered double hydroxide nanomesh for enhanced oxygen evolution. *Adv. Energy Mater* 9, 1803060.

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	28.11.2019	
Аналитический обзор	14.02.2020	
Экспериментальные методы исследования	08.10.2020	<i>Р.Е.Б.</i>
Результаты исследования и их обсуждение	14.02.2021	
Заключение	19.05.2021	

Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	А.У.Толенова	23.06.21	<i>А.У.Т.</i>

Научный руководитель

Р.Е.Б.

Р.Е.Бейсенов

Задание принял к исполнению обучающийся

М.А.Б.

М.А.Бисенова

Дата

"23" "06" 2021 г

АҢДАТПА

Диссертациялық жұмыста кеуектүзуші агенттің мөлшеріне байланысты кеуек өлшемдерінің өзгеруі агломерация температурасына байланысты нақты бетті өлшеу нәтижелері келтірілген. Үш өлшемді кеуекті фотоанод Co_3O_4 , және TiO_2 наноөлшемді ұнтақтарының қоспасын су ерітіндісінде одан әрі араластыру үшін әр түрлі мөлшерде кеуектүзгіш агент жасалды. Сканерлеуші электрондық микроскоп әдісімен үш өлшемді кеуекті жұқа пленкалы фотоанодтың морфологиясын зерттеу кеуектүзгіш агенттерге тәуелді кеуектердің субмикрондық өлшемдері бар кеуекті құрылымның пайда болуын көрсетті. Үш өлшемді құрылымның ең үлкен беткі аймағын, анод материалында кеуектүзші рөлін атқаратын материалдар қоспасын қолдана отырып, дамыған технологияны қолдану арқылы қол жеткізіледі. Бұл бірнеше фотокаталитикалық материалдардан аралас немесе көп қабатты құрылым жасау арқылы жарықтың сіңу тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

АННОТАЦИЯ

В диссертационной работе представлены результаты изменения размеров пор в зависимости от количества порообразующего агента и измерения удельной поверхности в зависимости от температуры спекания. Трехмерный пористый фотоанод производился из смеси наноразмерных порошков Co_3O_4 и TiO_2 с различным количеством порообразующих агентов для дальнейшего смешивания в водном растворе. Исследования морфологии трехмерного тонкопленочного пористого фотоанода методами сканирующего электронного микроскопа показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор зависящих от добавляемого порообразующего агента. Наибольшая площадь поверхности трехмерной структуры будет достигнута с использованием разработанной технологии, использующей смеси материалов, которые играют роль порообразователей в материале анода, которая позволяет повысить эффективность поглощения света за счет создания смешанной или многослойной структуры из нескольких фотокаталитических материалов.

ABSTRACT

The dissertation work presents the results of changing the pore size depending on the amount of pore-forming agent and measuring the specific surface area depending on the sintering temperature. A three-dimensional porous photoanode was produced from a mixture of nanosized Co_3O_4 and TiO_2 powders with various amounts of pore-forming agent for further mixing in an aqueous solution. Scanning electron microscope studies of the morphology of a three-dimensional thin-film porous photoanode showed the formation of a porous structure with submicron pore sizes depending on the added pore-forming agent. The largest surface area of a three-dimensional structure will be achieved using the developed technology using a mixture of materials that play the role of pore-forming in the anode material, which makes it possible to increase the efficiency of light absorption by creating a mixed or multilayer structure of several photocatalytic materials.

РЕФЕРАТ

Диссертация содержит 50 страниц, 16 рисунков, 5 таблиц, 86 источник.

Ключевые слова: расщепление воды, генерация водорода, пористые материалы, фотоанод, TiO_2 , CoTiO_3 .

Цель работы: Разработка высокоэффективных многослойных трехмерных пористых фотоанодов с высокой удельной .

Метод проведения работы: Применяя описываемые в методах исследования процессы, нами будут разработаны гиперфазные (TiO_2 и Co_3O_4 легированные CoTiO_3) и многослойные структуры (TiO_2 и Co_3O_4) с переплетенным широкополосным поглощением света от 400 нм до 650 нм. Методы, предлагаемые в данном исследовании, обеспечивают чрезвычайно высокую эффективную площадь поверхности.

Новизна: Состоит в изготовлении 3D-пористых фотоанодов с высокой удельной поверхностью и поглощением света в области видимого спектра от 400 нм до 650 нм, что позволит получать водород при расщеплении воды под воздействием солнечного света.

Результаты работы:

1.1. В ходе проведения литературного обзора была использована методика получения сверхтонких фотокаталитических анодных материалов из бинарных и сложных оксидов при проведении процесса с использованием порообразующего агента. Экспериментальным путем было установлено оптимальное время измельчения и смешивания наноразмерных частиц Co_3O_4 , и TiO_2 для получения трехмерного пористого фото-анодного материала.

1.2. Подготовленные смеси наноразмерных порошков Co_3O_4 , и TiO_2 с различным количеством порообразующего агента смешивались в водном растворе. Согласно технологии тонкие слои смеси были нанесены на поверхность Ni подложки с дальнейшим спеканием в трубчатой печи. Исследование морфологии показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор, которые зависят от количества добавляемого порообразующего агента. Исследование кристаллической решётки методом рентгеноструктурного анализа показал высокую интенсивность пиков, а также отсутствие пиков порообразующего агента указывает на полное испарение из состава пористого катода.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	11
1	Общие принципы фотокатализа	15
1.1	Фотокатализ	18
2	Фотокатализаторы (фотокаталитические полупроводники)	22
2.1	Диоксид титана (Ti)	22
2.2	Пористые материалы	24
2.2.1	Уникальные свойства пористых материалов	25
2.2.2	Транспортировка носителей ионов / заряда	25
2.2.3	Поверхностные активные ячейки	26
2.2.4	Стабильность	27
2.2.5	Модификации	28
2.2.6	Электронная зонная структура и светопоглощающие свойства	29
2.2.7	Применения пористых материалов	30
2.3	Сульфид металла ZnS & CdS	31
2.4	Mo, W	32
2.5	Применение фотокаталитического процесса	33
3	Получение фотоанода с гибридной и многослойной структурой при использовании процесса смешивания порообразующего агента	34
4	Исследование морфологию поверхности и химической структуры	37
	Заключение	44
	Список литературы	46

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире наблюдается высокий спрос на энергию, вызванный расширением промышленного сектора, а также увеличением населения мира. В результате происходит устойчивое истощение не возобновляемых ископаемых видов топлива. Это также приводит к значительным выбросам загрязняющих веществ, таких как C , что способствует парниковым газам и другим вредным загрязнителям [1]. Также ожидается, что эти проблемы будут сопровождаться неуклонным ростом стоимости энергии и изменения климата [2]. Кроме того, рост углеводородного сырья требует от имеющихся ресурсов ископаемого топлива, показывающих, что мировое сообщество готово к включению новых альтернативных видов топлива. В противном случае жизнь на планете станет неустойчивой на средней и большой дистанции [3]. Таким образом, очень важно и интересно продвигать новые альтернативные и экологически чистые источники энергии.

Водородная энергия считается хорошей альтернативой чистой энергией. Тем не менее, возобновляемая энергия вносит только около 5% промышленного производства водорода посредством электролиза воды, в то время как остальные 95% водорода в основном получают из ископаемого топлива [4]. Производство водорода с использованием фотокаталитического расщепления воды с помощью модификации Ti , из основного источника воды предлагает многообещающий метод для недорогого и экологически чистого производства водорода [5]. Двигатели, работающие на водороде, почти не загрязняют окружающую среду. Водород - самый простой и распространенный элемент во вселенной, 75% массы вселенной состоит из водорода, бесцветного газа без запаха. Хотя водород не встречается в природе, его всегда можно найти в сочетании с другими элементами, такими как: вода и органические соединения [6]. Кроме того, водород имеет высокое содержание энергии и в настоящее время является полезным «химическим сырьем» в различных отраслях промышленности. Кроме того, можно предположить, что водород может стать будущим источником энергии для домов, предприятий, промышленности и транспорта [5]. Водород также может вносить вклад в качестве энергоносителя или вектора энергии [3].

В настоящее время водород производится в больших количествах для промышленных и коммерческих целей. Однако большая часть производства водорода требует использования ископаемого топлива, то есть из природного газа, угля, нефтяного сырья [5].

Таким образом, в настоящее время задача состоит в том, чтобы производить водород из возобновляемых ресурсов. В этом отношении водород можно рассматривать как вторичный энергоноситель, который сначала производится из других альтернативных возобновляемых видов сырья. Таблица 1 суммирует несколько подходов, включая преимущества и недостатки, которые необходимо учитывать при производстве водорода.

Производство водорода имеет значительные возможности в следующих областях:

- 1) водород из солнечной энергии или получение водорода путем фотокаталитического расщепления воды
- 2) водород из газификации биомассы или водород полученный с использованием биологических организмов (бактерий или водорослей)
- 3) водород из фотоэлектрической системы или водород, полученный с использованием фотоэлектрохимических элементов[6].

Таблица 1 – Общие технологии возобновляемых источников энергии

Преимущества	Технологии	Недостатки
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Дешевые материалы ✓ Использование воды или органических источников 	Солнечный водород	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Требуется чистое небо ✓ Эффективность преобразования
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Использование солнечного света ✓ Избыток энергии может быть предоставлена 	Фотоэлектрические	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Дорогие технологии ✓ Требуется чистое небо
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Работает день / ночь 	Сила ветра	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Высокая стоимость ✓ Экспозиция к сильному ветру
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Обеспечивает воду / мощность ✓ Дневная / ночная операция 	гидроэлектрические	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Требуется много воды
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Постоянная работа день / ночь 	Приливная сила Геотермальная энергия Биомасса	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Только для побережья ✓ Ограниченный доступ к сайту геотермальной активности ✓ Зеленые газы выбрасываются

В таблице 1 сообщается, что водород можно получать из разнообразных ресурсов, в том числе из возобновляемых источников, что является важной причиной, по которой водород является таким многообещающим энергоносителем. Кроме того, водород может служить связующим звеном между возобновляемой энергией и промышленным или государственным сектором, превращая биомассу, энергию ветра или

солнечную энергию в новые альтернативы для производства водорода, уменьшая зависимость от нефти, а также чрезмерные выбросы [3,7]. Таблица 2 дополнительно описывает преимущества и недостатки производства водорода.

Таблица 2 – Преимущества и недостатки производства водорода

Преимущества	недостатки
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Использование возобновляемых источников энергии. ✓ Экологичность. ✓ Высокая энергетическая мощность 	<ul style="list-style-type: none"> -Низкая эффективность производства водорода. -Текущее отсутствие эффективной инфраструктуры для хранить, транспортировать и распространять водород. -Затраты на производство водорода.

Фотокатализ представляет собой идеальную технологию для получения водорода и одновременного удаления широкого спектра органических загрязнителей [8]. Фотокатализ был изучен для очистки воды и воздуха [9,10], а в последние годы - для производства водорода из-за его низкой стоимости, экологически чистые и потенциально эффективные методы [11].

В обоих случаях во время фотокаталитической реакции фотокатализатор (чаще всего) поглощает облученные фотоны. Фотоны с энергией, равной или большей энергии запрещенной зоны полупроводника, возбуждают электроны из валентной зоны в зону проводимости. Получающиеся пары электронов (e^-) / дырок (h^+) могут затем мигрировать на поверхность и инициировать окислительно-восстановительные реакции с адсорбированными органическими молекулами или протонами [12]. Возбужденные электроны взаимодействуют с ионами водорода (протонами), образуя $H \cdot$ радикалы. С другой стороны, электронные дыры способствуют окислению воды или органических молекул, либо непосредственно, либо через промежуточные соединения радикала OH , с образованием конечных продуктов, которые в большинстве случаев содержат H_2 и H_2O [13]. Однако фотокаталитические реакции ограничены рекомбинацией фотогенерированных электронных дырок, которые ограничивают эффективность производства фотокаталитического водорода.

Что касается производства фотокаталитического водорода, большая часть усилий была разработана для синтеза эффективных фотокатализаторов, которые просты в изготовлении и являются экономически эффективными. Тем не менее, при разработке фотокатализаторов особенно важно изготавливать материал с уменьшенной шириной запрещенной зоны, который позволит эффективно использовать солнечную энергию для производства водорода. Однако для достижения более высокой эффективности использования водорода требуются дополнительные реагенты, такие как спирты, углеводы, углеводороды и органические

загрязнители. Эти материалы, которые являются так называемыми «поглотителями дырок», могут необратимо реагировать с дырками (\cdot) на внешних поверхностях полупроводника.

Тем не менее, чтобы иметь возможность использовать их на практике, доноры электронов должны быть недорогими и доступными [14]. Легируемые элементы не должны быть получены из ископаемого топлива, поскольку это противоречит цели использования водорода в качестве экологически чистого топлива. Таким образом, легирующие материалы должны быть возобновляемым ресурсом [15] или химическими веществами, полученными из них, такими как пропанол, этанол, метанол [16]. Это делает производство водорода устойчивым процессом.

Что касается солнечного света, то ближний ультрафиолетовый свет в диапазоне длин волн 340–388 нм соответствует 4–5% полного спектра солнечного излучения [17]. Таким образом, применение фотокатализатора (Ti) с солнечным светом ограничено. Однако, платина может задерживать как рекомбинацию заряда (\cdot), так и служить временным электронным резервуаром. Накопленные электроны на платине могут в конечном итоге реагировать с водой или протонами с образованием $\text{H} \cdot$ радикалов [18]. В результате может быть улучшена ширина запрещенной зоны и фотокаталитическая активность для генерации водорода [19]. Однако требуется больше усилий для разработки воспроизводимых, стабильных и эффективных фотокатализаторов для фотокаталитического расщепления воды для производства водорода.

1 Общие принципы фотокатализа

1.1 Фотокатализ

Слово «фотокатализ» имеет греческое происхождение и состоит из двух частей: префикс «фото» (phos: light) и слово «катализ» (katalyo: разбить на части, разложить) [15]. Однако надлежащим научным определением является «изменение скорости химической реакции или ее изменение под действием светового излучения (ультрафиолетового, видимого или инфракрасного) в присутствии вещества или полупроводника (фотокатализатора), который поглощает свет непрерывно с взаимодействием и регенерацией электронов / дырок при фотохимической активации». Кроме того, определение фотокатализа также включает фотохимические превращения химических реагентов в системе. Фотокатализ стал одной из наиболее изученных технологией в последние десятилетия. Процесс фотокатализа или предварительного окисления, как это обычно известно, в промышленности, представляет собой процесс, который включает фотохимические реакции и процессы фотокаталитической активации.

Впервые в 1972 году Fujishima и Honda наблюдали феномен фотокатализа [20]. Его можно разделить на две категории, гомогенные и гетерогенные процессы. При гомогенном фотокатализе, катализаторами являются в основном комплексы металлов: железа, меди и других переходных металлов. Ионы центральных металлов фотовосстанавливаются до более низкой степени окисления органическими веществами при облучении светом и переокисляются молекулярным кислородом. Система также генерирует активные виды кислорода и радикалы, влияющие на разрушение органических веществ.

По сравнению с гомогенным фотокатализом, гетерогенный фотокатализ имеет несколько преимуществ, таких как стабильный и многоразовый [21,22]. Он включает в себя три основных этапа: (1) поглощение света; (2) разделение и миграция фотоиндуцированных электронов и дырок; (3) окислительно-восстановительная реакция на поверхности фотокатализатора. В общем, материал со свойствами полупроводника можно использовать в качестве гетерогенного фотокатализатора. Например, его электронные структуры будут состоять из занятого VB и свободного CB, что приводит к тому, что он служит в качестве сенсбилизатора для поглощения света, когда световые кванты превращаются в возбужденные электроны и дырки. Чтобы возбуждать фотокатализатор для генерации фотоиндуцированных электронов и дырок, энергия падающего света должна быть больше, чем ширина запрещенной зоны полупроводника; другими словами, длина волны падающего света должна быть достаточно короткой, представленной формулой ниже (уравнение (1)) [23]:

$$\lambda \text{ (nm)} \leq \frac{1240}{E_{bg} \text{ (eV)}} \quad (1)$$

В то время как фотокатализатор находится под световым излучением с подходящими длинами волн, его электроны поднимаются от VB к CB, что приводит к генерации возбужденных электронов (e^-) и оставлению дырок (h^+) в CB и VB соответственно. Впоследствии e^- и h^+ будут перемещаться на поверхность полупроводника отдельно. Затем происходят поверхностные химические реакции с некоторыми адсорбированными молекулами с образованием свободных радикалов. Эти нестабильные свободные радикалы в основном включают четыре доминирующих активных форм кислорода (ROS), включая супероксидный анион ($\cdot O_2^-$), гидроксильные радикалы ($\cdot OH$), синглетный кислород (1O_2) и перекись водорода (H_2O_2), изображенные с левой стороны Рисунка 1 [24].

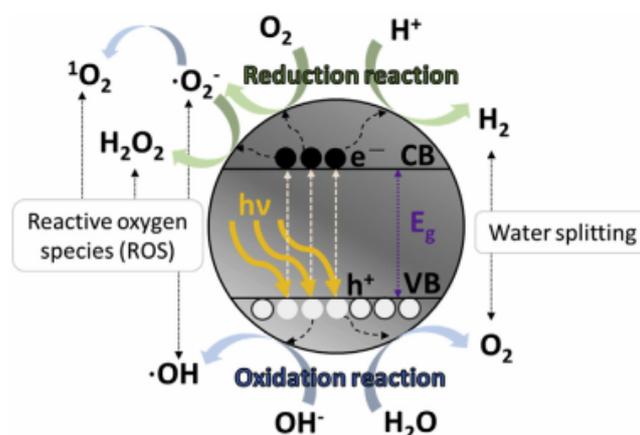


Рисунок 1 – Принципиальная схема фотокатализа

Детальные методики обнаружения и механизм генерации в фотокатализе успешно обсуждаются [24]. Они предположили, что поглощенный ($\cdot OH$) рассматривается как захваченные дыры и является доминирующим видом окисления для разрушения органических соединений. В некоторых ситуациях органические вещества будут реагировать непосредственно с h^+ , приводя к окислительной деградации; однако, по-видимому, он не является преобладающим путем [25].

В целом, фотоиндуцированные e^- и h^+ ответственны за восстановления и окисления некоторых частиц, которые адсорбируются на поверхности фотокатализаторов. Тем не менее, интересно отметить, что H_2O_2 , который получается из комбинации e^- и фотоиндуцированных электронов, будет дополнительно удерживать еще один электрон (e^-) и 2 протона (H^+) с образованием H_2O_2 . H_2O_2 подобен ($\cdot OH$) сильному окислителю, а также синглетному кислороду (1O_2) [26], который вызывает реакцию повторного окисления (h^+). Они могут подвергаться вторичной реакции, чтобы разложить органические химические вещества или загрязнители в сточных водах. В конечном итоге органические вещества разлагаются, превращаясь в диоксид углерода и в воду под действием фотокатализа [24]. Кроме того, восстановление

кислорода до () происходит быстрее в присутствии органических соединений, чем в чистой воде, в результате их относительного уровня энергии для окислительно-восстановительных реакций. Следовательно, наличие органических веществ приводит к увеличению числа положительных дырок, уменьшению возможности рекомбинации носителей и улучшению фотокаталитической реакционной способности [27].

Кроме того, для фотокатализатора необходимы две характеристики для проведения поверхностной окислительно-восстановительной реакции на фотокатализаторах: (1) край СВ полупроводникового материала является более отрицательным, чем уровень энергии восстановительной реакции; (2) край VB является более положительным, чем окислительный потенциал окислительной реакции. Для расщепления воды зонные структуры полупроводников и потенциалы окислительно-восстановительных реакций схематически изображены на рисунке 2 [23,28,29]. Среди полупроводников Ti обычно применяется в качестве фотокатализатора, главным образом потому, что он стабилен в растворе и имеет подходящую зонную структуру. При облучении ультрафиолетовым светом Ti, генерирует фотоиндуцированные электроны в СВ, затем перемещается на поверхность фотокатализатора, реагирует с протоном с образованием (H) и впоследствии образует . Жизнеспособность производства . фотокатализатором Ti зависит от более отрицательного СВ Ti, чем энергетический уровень / . Между тем, выход также мигрирует на поверхность, разлагает воду с образованием (OH), а затем производит , также с точки зрения более положительного VB, чем энергетический уровень O / .

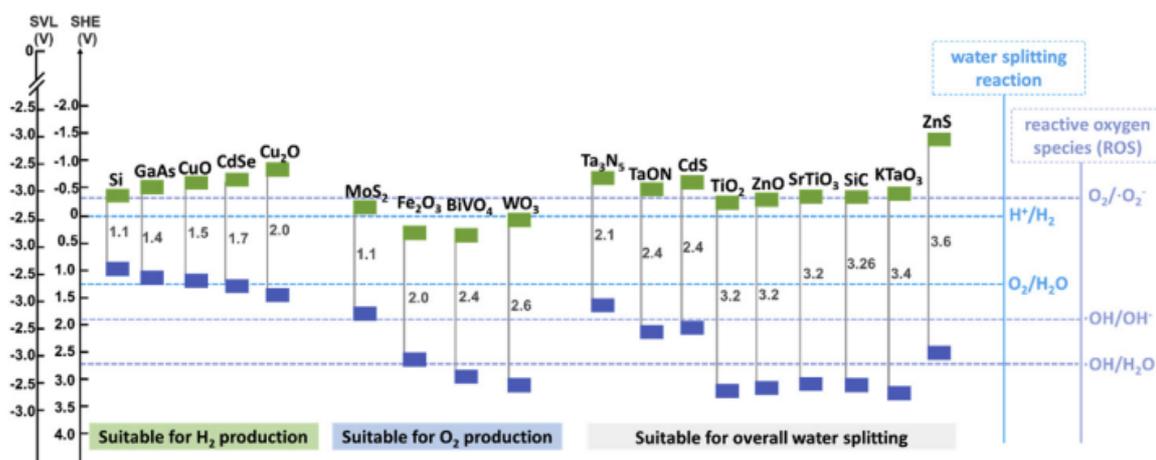


Рисунок 2 – Зонная структура полупроводников и потенциалы расщепления воды и активных форм кислорода [23,28,29]

2 Фотокатализаторы (фотокаталитические полупроводники)

Фотокатализатор определяется как материал который не расходуется и способствует ускорению реакции, которая происходит в веществе, активированном в результате поглощения фотона. На активность фотокатализатора влияют несколько факторов, в том числе: структура, размер частиц, свойства поверхности, подготовка, спектральная активация и устойчивость к механическим воздействиям [30,31].

Обычная форма полупроводниковых фотокатализаторов - это та, где диаметр частиц варьируется от микрометра до нанометра. Однако, частицы могут быть агрегатами нанокристаллов. Эти частицы используются либо в виде дисперсных порошков, либо в слоях, образующих тонкие пленки [19]. Что касается возможных фотокатализаторов, наиболее подходящими фотокатализаторами из-за их фотокоррозионной стойкости, фотостабильности и их энергий с широкой шириной запрещенной зоны являются металлооксидные полупроводники (см. Таблицу 3).

Таблица 3 – Энергия запрещенной зоны и соответствующая длина волны излучения, необходимые для возбуждения различных полупроводников

Полупроводник	Ширина запрещенной зоны (эВ)	Длина волны (нм)
Pomб	5,4	230
ZrO ₂	3,87	320
ZnS	3,6	344
SnO ₂	3,5	354
SrTiO ₃	3,4	365
ZnO	3,2	388
TiO ₂ (anatase)	3,2	388
α -Fe ₂ O ₃	3,1	400
TiO ₂ (rutile)	3,0	413
SiC	3,0	413
WO ₃	2,8	443
CdS	2,4	517
Fe ₂ O ₃	2,3	539
GaP	2,3	539
Cu ₂ O	2,172	571
CdSe	1,7	729
GaAs	1,4	886
WeS ₂	1,2	1033
Si	1,17	1060
PbS	0,286	4436
PbSe	0,165	7515

Крайне важно выбрать один полупроводниковый материал с соответствующей шириной запрещенной зоны, которая будет определять

длину волны отсечки падающего света для поглощения энергии света. Исходя из термодинамики, реакция расщепления воды энергетически идет в гору, и для преодоления свободной энергии Гиббса 237 кДж / моль требуется минимальный источник энергии, что равно потенциальному барьеру в 1,23 эВ. Принимая во внимание потерю термодинамической энергии 0,3-0,4 эВ и требование сверхпотенциала 0,4-0,6 эВ, запрещенная зона полупроводника должна быть больше 1,8 эВ. Кроме того, запрещенная зона должна быть менее 3,2 эВ, чтобы поглощать энергию видимого света. Следовательно, ширина запрещенной зоны фотокатализатора для расщепления воды предполагается равной 1,8-3,2 эВ [32]. Более того, как упомянуто выше, кромка СВ и кромка VB полупроводника должны удовлетворять требованиям энергетических уровней реакции восстановления и окисления соответственно.

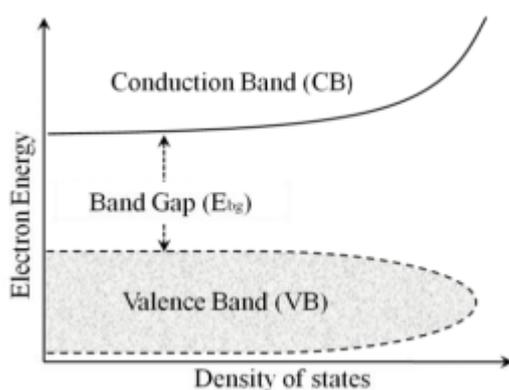


Рисунок 3 – Схема энергетических зон для твердого полупроводника

Хотя Ti , отвечает этим требованиям и имеет запрещенную зону 3,2 эВ для анатаза и 3,0 эВ для рутила, его эффективность низка при облучении солнечным светом. Собственный Ti , поглощает только ультрафиолетовый свет, который составляет 5% солнечного спектра. Следовательно, добавление анионов или катионов в полупроводник является комплексным способом настройки полосы поглощения и расширения диапазона поглощения в видимом свете. Легированные анионы обычно представляют собой неметаллические частицы, такие как азот, углерод или галогены, образующие электронодонорный уровень вблизи VB внутри запрещенной зоны. Напротив, легирующими катионами являются ионы переходных металлов, создающие акцепторный уровень электронов вблизи СВ внутри запрещенной зоны. Добавка может не только уменьшить запрещенную зону [33], но и улучшить подвижность [34]; однако эти модификации легирования не могут принципиально изменить ширину запрещенной зоны, и существенные легирующие примеси могут стать центрами рекомбинации и [33], что приводит к компенсации преимуществ легирующих примесей.

С другой стороны, кристалличность или кристаллическая фаза полупроводника также важны для достижения высокой эффективности

преобразования солнечной энергии в водород. Он не только определяет положение зонной структуры полупроводника, но и влияет на вероятность рекомбинации заряда. Кристалличность обычно может быть изменена путем обработки прокаливанием, что считается в настоящее время незаменимым методом для улучшения кристаллизации Ti[35]. Например, термический процесс может повысить кристалличность Ti от аморфного до анатазного или рутильного. Однако после прокаливания частицы Ti обычно состоят из множества зерен, которые относятся к поликристаллическому типу. Во время переноса и легко захватываются границами зерен, что приводит к рекомбинации [36]. Shaislamou et al. попытаются приготовить Ti со структурами монокристаллических наностержней и поликристаллических нанотрубок, а затем сравнить их характеристики по производству фотокаталитического водорода. Они демонстрируют, что монокристаллические наностержни проявляют более высокую фотокаталитическую активность по отношению к поликристаллическим нанотрубкам благодаря улучшению кристалличности и увеличению размера частиц после прокаливания [37].

Кроме того, изменение морфологии полупроводникового материала является действительной стратегией для улучшения фотокаталитической активности путем увеличения площади поверхности и эффективности разделения фотоиндуцированных e^- и h^+ . Например, для получения тонкой пленки фотокатализатора или фотоэлектрода с одномерной структурой из нанопроволоки, наностержня или нанотрубки можно упростить транспортировку фотоиндуцированных e^- и h^+ и ограничения направления движения, что приводит к образованию носителей заряда. эффективный перенос на поверхность в одном направлении и эффективное проведение химических реакций [38]. Кроме того, материал со структурой 1D обычно имеет большую площадь поверхности, за которой следуют более активные центры фотокатализатора, контактирующие с реагентами в электролите, что приводит к повышению эффективности химической реакции [39].

В то время как носители заряда успешно перемещаются на поверхность фотокатализаторов, загрузка сокатализатора или красителя играет критическую роль для повышения эффективности фотокатализа за счет различных функциональных возможностей. Во-первых, структура гетеропереходных композитов может ускорить разделение возбужденных e^- и h^+ [40]. Во-вторых, снижение поверхностного избыточного потенциала для облегчения транспорта e^- и h^+ из полупроводника в жидкость [41]. В-третьих, предотвращение коррозионной стойкости для продления срока службы фотокатализаторов [42]. В-четвертых, использование поверхностного плазменного резонанса для использования видимого света и усиления электрического поля [43]. С другой стороны, нагрузочный краситель, фотосенсибилизированный материал с узкой потребностью в энергии, может поглощать видимый свет и стимулировать электроны в возбужденное

состояние с последующей передачей в СВ фотокатализаторов для расщепления воды [44].

2.1 Диоксид титана (Ti)

В последнее десятилетие фотокатализаторы Ti были тщательно изучены для применения в окружающей среде. Несмотря на использование в качестве белого пигмента, Ti полезны для производства бумаги, резины, пластмасс и косметики. Диоксид титана широко используется в качестве фотокатализатора, поскольку он не очень дорогой, имеет хорошую термическую стабильность, химически и биологически инертен, нетоксичен и способен стимулировать окисление органических соединений, включая инактивацию микроорганизмов[31]. Ti считается перспективным кандидатом для поддержки будущей водородной экономики, потому что он стабилен, в изобилии, дешев и экологичен [4].

Хорошо известно, что фотоактивность Ti зависит от структуры и микроструктуры порошка полупроводника. Ti может присутствовать в различных микрокристаллических структурах, наиболее важными из которых являются рутил, анатаз и брукит. Наиболее распространенные физические свойства этих типов структур Ti приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физические свойства для различных структур Ti

Свойства					
Кристаллическая форма	Плотность (г / см ³)	Показатель преломления	Твердость по Моосу	диэлектрическая проницаемость	Температура плавления
Рутил					
Тетрагональная система	4.27	2.72	7.0~7.5	114	1825
Анатаз					
Тетрагональная система	3.90	2.52	5.5~6.0	48	Превращение в Рутил
Брукит					
Ортогональная система	4.13	2.63	5.5~6.0	78	Превращение в Рутил

Термодинамическая стабильность полиморфов Ti зависит от размера частиц. На самом деле анатаз и брукит стабильны при малых размерах частиц, несмотря на тот факт, что они имеют более низкую энтальпию

поверхности, чем рутил [45]. Тем не менее, свойства поверхности Ti в значительной степени обуславливают его отличные фотокаталитические свойства. Таким образом, высокая фотокаталитическая активность обусловлена как большой площадью поверхности, так и малой энергетической зоной. Ti (анатаз) может работать в качестве фотокатализатора при облучении ближним УФ-излучением (365-388 нм), как показано в таблице 3. Тем не менее фотоактивация Ti ограничена в солнечном свете в результате того факта, что 4-5 % ближнего ультрафиолета содержится во всем спектре солнечного света [46].

Во время фотокаталитического окисления (см. Рисунок 4) катализатор поглощает ультрафиолетовый свет, который возбуждает электроны из валентной зоны в зону проводимости. Получающиеся пары электронов (e^-) / дырок (h^+) могут затем мигрировать на поверхность и инициировать окислительно-восстановительные реакции с адсорбированными органическими веществами [31].

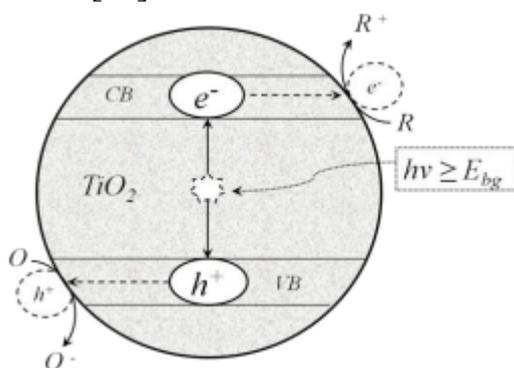


Рисунок 4 – Схема частиц диоксида титана (Ti) в процессе фотокаталитической активации света (окисление / восстановление)

Материалы с обильными плоскими порами (пористые материалы) показали высокие характеристики в качестве катализаторов, особенно для фотокатализа, благодаря своим явным микроструктурным преимуществам, исходящим как от 3D-материалов, так и из пористых материалов. Двумерные материалы представляют собой новый класс наноматериалов с листовой структурой, состоящей из одного или нескольких слоев толщиной в несколько атомов. Благодаря высокому соотношению сторон, высокому проценту экспонированных атомов и анизотропным характеристикам 2D-материалы широко признаны уникальным классом высокоэффективных передовых функциональных материалов.

В последние годы огромные усилия были направлены на исследование разных 2D-материалов.[47,48] Из-за большей площади поверхности и уникальной электронной структуры 2D-материалы обычно демонстрируют гораздо более высокие характеристики, чем их объемные аналоги в фотокатализе [49]. С другой стороны, пористая структура, как было широко доказано, является эффективной стратегией для изменения характеристик наноматериалов. Пористая структура может, как правило, обеспечивать материалы с большей площадью поверхности, меньшей плотностью и более легким доступом для объектов, что делает их подходящими для сбора света, переноса электронов / ионов и диффузии массы. Поэтому пористые структурированные материалы считаются одними из ключевых кандидатов в области технологий хранения и преобразования энергии, таких как катализ, газоанализ, биомедицина, адсорбция и разделение и т.д.[50]. Их электронная структура и светособирающие свойства отличаются от других морфологий. Кроме того, можно открыть заблокированные каналы, ввести больше границ и краев, и почти весь каркас пористых 2D-материалов может подвергнуться воздействию окружающего раствора, а также реакционных частиц, [51] которые могут ускорить, проникновение реагентов во внутреннюю поверхность катализаторов облегчает массообмен и повышает эффективность химического преобразования. Более того, для химических реакций будет доступна более доступная площадь поверхности и активные центры. Обратите внимание, что 2D-материалы теоретически определяются как кристаллические материалы с одним слоем атомов. Но недавние исследования показывают, что материалы с несколькими слоями и даже наноразмерной толщиной также демонстрируют необычные свойства по сравнению с их объемными аналогами.[52] Точный продольный размер 2D-материалов в широком смысле слова не определены, но обычно ограничение электронов и фононов инициирует изменение физико-химических свойств материалов в пределах 1–100 нм [53].

2.2.1 Уникальные свойства пористых материалов

Пористые 2D-структуры обладают многими общими структурными достоинствами для фотокатализаторов и электрокатализаторов в отношении переноса ионов / носителей заряда, поверхностной активности, стабильности и модификаций, и мы проиллюстрируем и объясним их влияние на различные процессы фотокатализа и электрокатализа.

2.2.2 Перенос носителей ионов / заряда

Для химических реакций процесс массопереноса является одним из решающих процессов, определяющих эффективность катализаторов. Пористые 2D-структуры демонстрируют особые преимущества для переноса ионов / носителей заряда за счет сочетания характеристик 2D-материалов, которые имеют отличные электронные свойства и высокий процент открытых атомов [54,55], и пористых материалов, которые имеют высокую эффективную площадь поверхности и высокую доступность. Пористые 2D-материалы могут обеспечить открытую поверхность с множеством каналов для растворов, электролитов и газов, которые могут улучшить их способность смачивания и проникновения и, таким образом, улучшить процессы переноса заряда, переноса ионов и диффузии между различными фазами, а также кинетику поверхностной реакции [56,57]. Например, мезопористые углеродные наноллисты, легированные азотом (NMHCS), показали более высокую активность реакции восстановления кислорода (ORR) по сравнению с образцами без дырчатых пор и другими известными непористыми углеродными наноллистами, легированными N, даже с более высокой удельной поверхностью (SSA) чем NMHCS [58]. Высокая реакционная способность NMHCS была приписана роли пор в 2D-структуре, которая может сократить расстояние диффузии за счет прямой диффузии молекул кислорода через плоскость к активным центрам. Кроме того, активные центры в стековом пространстве нескольких слоев в NMHCS также могут быть эффективно использованы. Кроме того, пористая структура может сократить расстояние миграции носителей заряда от центра генерации к активной поверхности и, таким образом, облегчить миграцию электронов к поверхности [59]. Таким образом, эффективность транспортировки носителей заряда пористыми материалами может быть увеличена, а рекомбинация и аннигиляция носителей заряда могут быть сильно подавлены. Другими словами, в реакциях может участвовать больше носителей заряда. Как сообщалось, пористые 2D-материалы обычно имеют более высокую эффективность разделения носителей заряда и меньшее сопротивление переносу заряда, что демонстрируется более длительным временем жизни носителей заряда в спектрах нестационарной фотолюминесценции (ФЛ) [60-62]

2.2.3 Поверхностные активные центры

Каталитическая активность, как правило, положительно коррелирует с поверхностными активными центрами, где происходит адсорбция реагентов и промежуточных продуктов и перенос заряда. Поверхностные атомы в разных местах могут иметь разную активность в поверхностных реакциях. Qin et al. провели расчеты с помощью теории функционала плотности (DFT) различных активностей реакций выделения кислорода (OER) в узлах базовой плоскости и боковых краевых участках двумерного гидроксида металла [57]. Их результаты показали, что свободная энергия для лимитирующей скорости реакции (ΔG_{\max}) боковые краевые ячейки были намного ниже, чем ячейки базисной плоскости, что указывает на то, что боковые краевые атомы с более низким координационным числом имеют более высокую активность OER. Было предположено, что края, изгибы и угловые атомы с низко скоординированными состояниями связывания являются активными центрами для реакций [63]. 2D-материалы обычно имеют активные центры на краях [64,65] и появление пор в 2D-материалах может неизбежно изменить локальную текстуру с большей открытой площадью поверхности [56] и большим количеством ненасыщенных состояний, генерируемых для каталитических реакций [57,66]. Сообщается, что в пористых нанолитах Co_3O_4 наличие пор снижает координационное число атомов до ненасыщенных 4 или даже 3, которые служили активными центрами для реакций электрокаталитического окисления воды [67]. Между тем, сверхтонкая толщина нанолитов Co_3O_4 позволяла обнажать все атомы Co_3 + на поверхности и служить активными центрами в реакциях. Увеличивается использование поверхностных атомов для каталитических реакций. Wang et al. обнаружили, что большее количество поверхностно-активных центров в пористых нанолитах способствует более высокой фотодеградационной RhB, чем непористые нанолиты, в видимом свете [68]. Эти примеры дают некоторые иллюстрации превосходства пористых 2D-материалов в отношении поверхностной активности в каталитических реакциях.

2.2.4 Стабильность

Однослойные или многослойные 2D-материалы всегда имеют тенденцию к переупаковке и агрегированию с образованием компактной архитектуры, что необратимо уменьшает эффективную площадь поверхности, резко уменьшает количество активных центров, затрудняет перенос ионов / заряда и, таким образом, снижает фото- и электрокаталитические характеристики. Например, Liu et al. сообщили, что притяжение Ван-дер-Ваальса и наложение полипропилена могут вызвать серьезную агрегацию наноллистов из графитового нитрида углерода (GCN) и ограничить перенос промежуточного продукта, и, таким образом, отравить GCN во время фотокаталитического процесса [69]. Введение плоских пор в 2D-материалы могут облегчить, эта проблема заключается в уменьшении Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между наноллистами [60]. Кроме того, сообщалось, что введение ямок в 2D-материалы может вызвать структурное искажение и стабилизировать ультратонкие 2D-материалы за счет уменьшения поверхностной энергии [70]. С другой стороны, уменьшенное расстояние переноса и быстрая передача носителей от пористых 2D-материалов к тесно связанным молекулам на границе раздела между растворами или электролитами и катализаторами может привести к снижению скорости коррозии материалов. Таким образом, к стабилизации пористых 2D-материалов. По этим причинам пористые 2D-материалы обычно обладают хорошей стабильностью. Для фотоэлектрокатализа крайне желательна высокая стабильность материалов, которые могут эффективно противостоять фотокоррозии. Как сообщалось, пористые наноллисты W в качестве фотоанода могут по-прежнему демонстрировать стабильный фототок даже после 3000 с при непрерывном облучении, что указывает на превосходную фотостабильность предварительно подготовленного анода [62]. Пористые 2D-электрокатализаторы также демонстрируют высокую стабильность во время испытаний. По сравнению с непористыми углеродными наноллистами (NCS), которые поддерживают только 60% удержания тока в течение 4 часов непрерывного тестирования, NMCHS демонстрируют медленное снижение электрокаталитического тока (удерживание 94%) в аналогичных условиях. 20 NMCHS могут все еще сохранять дырявую пористую структуру после ORR, демонстрирующий высокую электрокаталитическую стабильность этого пористого 2D материала.

2.2.5 Модификации

Обилие активных центров (с оборванными связями на краях пор) также может обеспечить лучшее диспергирование [33] и связывание с сокатализаторами или другими связанными материалами для создания интегрированной композитной каталитической системы [34]. Например, Ou et al. обнаружили, что пористые наноллисты g- могут способствовать диспергированию квантовых точек (КТ) CsPb через матрицу [71]. По сравнению с КТ CsPb / g- (пористый), КТ нагруженные на непористый материал, имеют тенденцию к агломерации по краям g-. Лю и др. обнаружили, что оборванные связи на пористых краях наноллистов VN могут образовывать высокоактивные связи В – О – Ti со связанными наночастицами Ti на краях, что увеличивает способность гибридных наноллистов улавливать видимый свет и способствует фотокаталитической деградации метиленового синего [72].

2.2.6 Электронная зонная структура и светопоглощающие свойства

Этот раздел в первую очередь относится к фотокатализу, в котором поглощение света и сбор фотонов являются ключевыми шагами для определения характеристик катализаторов. Положение зоны проводимости (CB) и валентной зоны (VB) полупроводников является фундаментальным фактором, влияющим на термодинамические движущие силы поверхностных окислительно-восстановительных реакций. Более отрицательный CB / положительный VB обычно может привести к более высоким характеристикам восстановления / окисления, соответственно. Благодаря двумерной структуре и большому количеству краев, образованных порами, пористые двумерные материалы имеют уникальные атомные конфигурации, а также зонные структуры, которые сильно влияют на их активность в (фото) каталитических реакциях. Например, по сравнению с объемными аналогами CB и VB однослойного мезопористого g- имеют ширину запрещенной зоны на 0,16 эВ, а также большой сдвиг CB и VB на 0,51 и 0,35 эВ, соответственно, из-за квантового эффект удержания и существование дырок [73]. Большой сдвиг CB может наделять монослой мезопористого g- большей термодинамической движущей силой для фотокаталитического выделения водорода. Как сообщили Лиу и др., имеет две энергии запрещенной зоны, которые были отнесены к процессам переноса заряда / и / соответственно [74]. Ширина запрещенной зоны пористых листов Co_3O_4 (1,49 эВ / 2,76 эВ) был увеличен по сравнению с массивным порошком Co_3O_4 (1,15 эВ / 2,14 эВ), а край VB также был смещен в нижнее положение, что привело к более высокой термодинамической движущей силе для участия заряда в деградации красителя. С другой стороны, из-за ускоренного светорассеяния в порах проникновение света в пористые 2D-материалы углубляется за счет удлиненного светового пути, что приводит к лучшему улавливанию света по сравнению с непористыми аналогами [75]. Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области показали что край поглощения света пористыми нанолитами S был смещен в сторону большей длины волны с повышенной интенсивностью поглощения по сравнению с наностержнями. Liu et al. сообщили, что сверхтонкие нанолиты W с многочисленными порами также обладают более сильным светорассеянием и большей способностью улавливания фотонов, чем нанолиты с объемной и непористой структурой.

2.2.7 Применения пористых материалов

Фотокаталитические применения пористых 2D-материалов
Фотокатализ полупроводников широко изучался в энергетических приложениях из-за того, что он является экологически безопасным и дешевым [76]. На эффективность преобразования энергии фотокатализа в значительной степени влияют поглощение света, разделение и перенос носителей заряда, количество поверхностных активных центров и зонные структуры (положение краев CB и VB) фотокатализаторов. Принимая во внимание уникальные свойства пористых 2D-материалов, упомянутых выше, пористые 2D-материалы рассматриваются как перспективные фотокатализаторы и важная основа интегрированной композитной фотокаталитической системы с хорошими характеристиками.

2.3 Сульфид металла ZnS & CdS

ZnS и CdS представляют собой два типа кристаллических форм в зависимости от способов получения или источников руд. Эти две структурные формы отражают небольшие изменения симметрии кристалла [5] и обладают разными значениями ширины запрещенной зоны: цинк-обманка (3,72 эВ) и вюрцит (3,77 эВ) ZnS, цинк-обманка (2,3 эВ) и вюрцит (2,4 эВ) CdS [11]. Что касается кристаллических структур, форма вюрцита демонстрирует лучшую фотокаталитическую эволюцию, чем форма цинковой обманки из-за большого количества экспонированной (0001) грани. Межполярное электрическое поле на гранях вюрцита (0001) ионными зарядами Zn / Cd и S способствует разделению фотовозбужденных электронов и дырок для эффективного фотокатализа [77]. Компонент CdS можно считать хорошим кандидатом для фотокатализаторов из-за его небольшой ширины запрещенной зоны, но он по своей природе имеет высокую вероятность рекомбинации заряда. Однако материал ZnS имеет относительно слабую вероятность поглощения видимого света из-за большой ширины запрещенной зоны. Поэтому настоятельно рекомендуется модифицировать этот материал ZnS или CdS путем введения дополнительных компонентов для повышения светоотдачи.

Фотокаталитическая активность значительно улучшается путем легирования или формирования гетероструктуры с дополнительными материалами по сравнению с ZnS или CdS. Например, Lee et al. подготовленные полые Cu-легированные наноструктуры ZnS легким сонохимическим методом, и Cu может образовывать глубокие энергетические уровни ловушки между CB и VB ZnS [78]. Таким образом, эффективный перенос заряда между частицами через центры легирующей меди предотвращает рекомбинацию заряда, что приводит к превосходному фотокаталитическому расщеплению воды.

Однако как ZnS, так и CdS имеют решающий недостаток, заключающийся в том, что они страдают от фотокоррозии. В сульфиде металла может окисляться фотогенерированными отверстиями, а не водой, что приводит к растворению ионов [27]. Фотокатализаторы на основе ZnS или CdS подвергаются плохой стабильности из-за этой фотокоррозии, и она значительно увеличивается с циклами облучения [21]. Нин и соавт. подготовили оболочку для ингибирования фотокоррозии CdS, которая работает для стабильной оксидной матрицы для защиты имплантированных частиц CdS от фотокоррозии. Они выяснили антифотокоррозийные эффекты оболочки с помощью ICP и электрохимического анализа со стабильностью фотореакции [79]. Точно так же Weide et al. Сообщалось, что ионы Co в ZnS, легированном Cl / Co, могут повысить фотостабильность ZnS [40].

2.4 Mo, W

Дисульфиды переходных металлов являются полупроводниками с непрямой запрещенной зоной, и они привлекли большое внимание в фотокатализе, особенно Mo и W. В общем, TMD имеют три типа структурных форм: 1T (тригональные), 2H (гексагональные), 3R (ромбоэдрические). В качестве фотокаталитических материалов во многих исследованиях обычно рассматривались фазы 1T и 2H ДПМ. Структура 1T имеет тригональную симметрию одного слоя на повторяющуюся единицу с октаэдрической координацией, а 2H имеет гексагональную симметрию двух слоев на повторяющуюся единицу с тригональной призматической структурой [80]. Ширина запрещенной зоны (1,3 эВ 1,8 эВ) [12] ДПМ сильно зависит от структурных типов (геометрическая симметрия, количество слоев), которые могут быть определены эффектом квантового ограничения, d-орбитальным расщеплением и pd-орбитальным взаимодействием [80]. Кроме того, TMD показывает графитоподобную структуру (2D материал), которая приводит к сильной анизотропии их электрических, химических и тепловых свойств. Эта уникальная структурная характеристика, а также простота изготовления числа слоев для настройки запрещенных зон выгодно применять для фотокатализаторов ДПМ вместо использования благородных металлов. Однако эти 1 ДПМ не обладают кристаллической стабильностью из-за искаженной кристаллической структуры, и поэтому они осторожны при изготовлении наноструктурных фотокатализаторов [12].

2.5 Применение фотокаталитического процесса

В последнее десятилетие фотокатализ с использованием полупроводниковых порошков привлек ученых к изучению Ti. Этот полупроводник имеет разнообразные применения из-за универсальности и междисциплинарной природы в качестве фотокатализатора для различных фотокаталитических процессов [81]. Диоксид титана широко используется в качестве фотокатализатора, поскольку он не очень дорогой, имеет хорошую термическую стабильность, химически и биологически инертен, нетоксичен и способен стимулировать окисление / восстановление органических соединений, включая инактивацию микроорганизмов.

Фотокатализ с полупроводниковыми частицами имеет различные применения. Наиболее широко применяемые технологии с использованием Ti посвящены экологическим процедурам, таким как: очистка воды [82], очистка воздуха, самоочищающиеся / стерилизуемые поверхности [83], извлечение металлов, предотвращение коррозии металлов [84] и расщепление воды для производства водорода [85]. Кроме того, Ti также широко используется в промышленности для производства белого пигмента, бумаги, резины, пластмасс и косметики [86].

Принципы фотокаталитической поверхностной реакции и низкая стоимость являются одними из вышеупомянутых свойств Ti, что делает этот полупроводниковый материал подходящим кандидатом для применения в разнообразных и новых альтернативных технологиях.

3 Получение фотоанода с гибридной и многослойной структурой при использовании процесса смешивания порообразующего агента

Для получения сверхтонких фотокаталитических анодов использовались наноразмерные ОСЧ порошки чистотой 99.9% и дисперсностью 50-70 нм. Стехиометрический состав порошка $(\text{Co}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ рассчитывался из уравнений 1-6, где был проведен расчёт стехиометрического состава через отдельные компоненты:

(1)

Для 1 моля CoTiO_3 :

(2)

Для навески в 10 грамм:

(3)

Масса каждого порошка:

(4)

(4.1)

(5)

Подбор навески порошков проводился на аналитических весах Shimadzu AX200, Япония. Полученная навеска оксидных порошков предварительно смешивалась в агатовой ступке до получения однородной массы.

Проведен дополнительный процесс перемешивания порошков оксидов металлов механоактивированием для тщательного и равномерного смешивания компонентов. Для этого, предварительно перемешанная смесь порошков Co_2O_3 и TiO_2 засыпалась в цилиндрическую емкость для помола и заполнялась шарами из карбида вольфрама диаметром 5 мм. Карбид вольфрамовый цилиндр с шарами и порошком устанавливался в планетарную мельницу «SPEX8000» оснащенную таймером времени (рисунок 5), и подвергалась процессу перемешивания в течение 20 минут.



Рисунок 5 – Шаровая мельница «SPEX8000» с цилиндром и шариками из карбида вольфрама

Измельченная смесь порошков смешивалась в водном растворе с различным количеством пропанта (порообразующим агентом), субмикронного размера (который испаряется при низких температурах). Тонкие покрытия с различными фотокаталитическими материалами наносятся на поверхность Ni фольги (которая предварительно была отчищена). Образцы с нанесенными слоями Co_3O_4 и TiO_2 с порообразующим агентом на никелевую фольгу помещались в сушильный шкаф, где подвергались процессу сушки при температуре 70°C в течении 8 часов до полного выпаривания порообразователя и формирования высокопористой тонкопленочного слоя с развитой структурой. И далее быстро спекают в высокотемпературной 3 зонной печи SPX (Германия) при температуре 900°C в течение 2 часов в атмосфере воздуха (Рисунок 3).

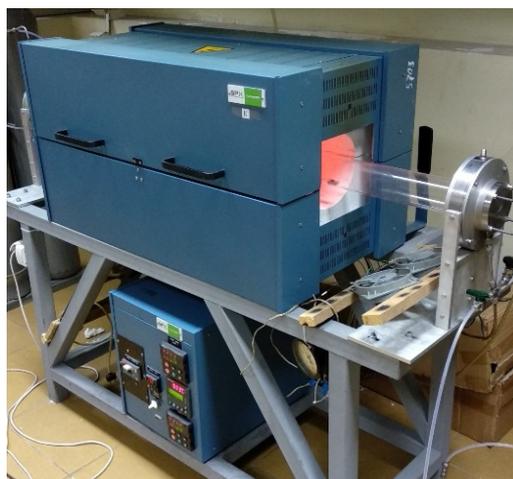


Рисунок 6 – Высокотемпературная 3 зонная печь SPX (Германия) для спекания шихты CoTiO_3

Таблица 5 – Параметры получения тонких пленок с добавлением различного количества пропанта

№	Название	Кол-во добавленного пропанта в водный раствор по молярной массе от массы полученного образца	Температура отжига / время
1	TiO ₂ /Co ₃ O ₄	20%	600°С/ 2часа
2	TiO ₂ /Co ₃ O ₄	20%	650°С/2часа
3	TiO ₂ /Co ₃ O ₄	20%	700°С/2часа
4	TiO ₂ /Co ₃ O ₄	20%	750°С/2часа
5	TiO ₂ /Co ₃ O ₄	20%	800°С/2часа

Схематическое изображение пошаговой методики получения образцов для фотокатализатора с гибридной и многослойной структурой при использовании процесса смешивания порообразующего агента показан на рисунке 7.

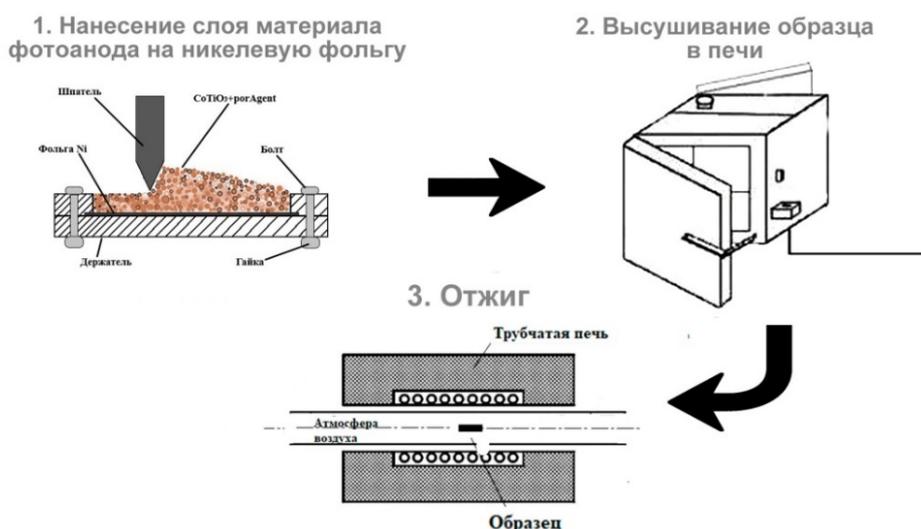


Рисунок 7 – Схема получения многослойного тонкопленочного образцов для фотокатализатора

4 Исследование химической, пористой структуры свойств фотоанодов

Микроструктура полученных тонкопленочных многослойных оксидных образцов на поверхности Ni подложки толщиной 50 мкм используемых в качестве фотокатализаторов была исследована на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LA, компании JEOL, Япония.

На рисунке 8 показана СЭМ поперечного сечения многослойного образца бинарных и сложных оксидов CoTiO_3 , при добавлении порообразующего агента 20%. На изображениях СЭМ, при увеличении $\times 16000$ поверхности полученного образца не наблюдаются мелкозернистые частицы порошка, структура является пористой и многослойной с толщиной пленки 525 нм и размер пор 162,5 нм. Можно сделать выводы, что большое количество порообразующего агента в составе порошков приводит к ухудшению процесса спекания, так как порообразующий агент в большом количестве начал испаряться из состава образца и приводит к рыхлости структуры и уменьшению прочности. Отслаивание объясняется разницей в термическом расширении материала пленки и подложки. Возможным решением улучшения адгезии пленки на подложку является снижение температуры сушки для более равномерного выпаривания порообразующего агента из состава материала.

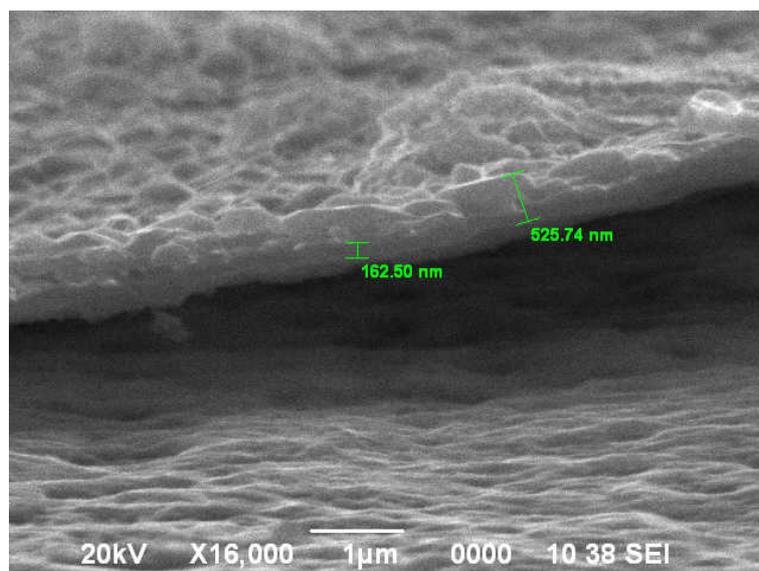


Рисунок 8 – СЭМ поверхности пористого фотокаталитического материала с добавлением 20% порообразующего агента в CoTiO_3 , температура отжига 600°C

На рисунке 9 показана СЭМ поперечного сечения CoTiO_3 тонкопленочного образца, при добавлении 30% порообразующего агента,

демонстрирует образование неоднородной грубой поверхности с средней толщиной пленок 3 мкм и размерами пор 1,14 нм. Испытания воздействием твердых тел на поверхность нанесенной пленки CoTiO_3 после проведенного отжига, показали, что пленка имеет высокую механическую стабильность. Формирование рыхлой структуры, является возможным следствием быстрого нагрева образца при обработке в сушильном шкафу при температуре 70 в течении 8 часов. Быстрый нагрев образца приводит к резкому высвобождению газа из образца, в результате чего формируются крупные поры.

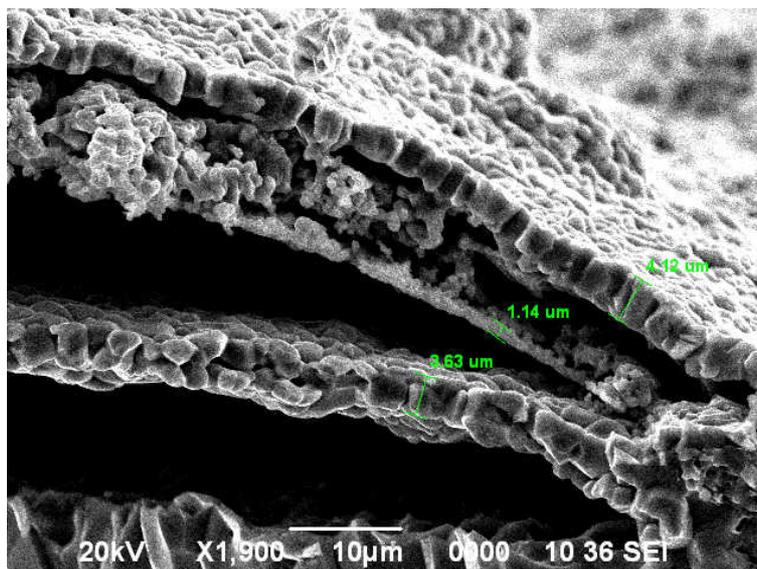


Рисунок 9 – СЭМ поверхности пористого фотокаталитического материала с добавлением 20% порообразующего агента в CoTiO_3 , температура 650 °С

При спекании 700°С, на поверхности образца CoTiO_3 наблюдается образование равномерной пористой структуры (рисунок 10). С толщиной пленки в поперечном сечении 5,79 мкм. Формирование сквозных пор не наблюдается. Под верхней пленкой наблюдается формирование рыхлой пористой структуры. По мере уменьшения количество порообразующего агента из состава образца было замечено увеличению механической прочности за счет лучшего спекания порошков между собой.

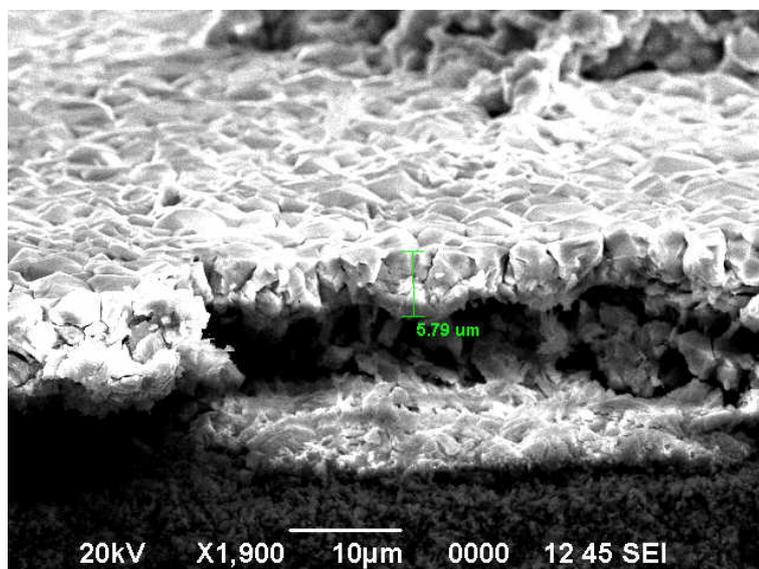


Рисунок 10 – СЭМ поверхности пористого фотокаталитического материала с добавлением 20% порообразующего агента в CoTiO_3 , температура отжига 700°C

На рисунке 11 показан СЭМ образца. Поверхность пористой пленки однородна, обладает грубой морфологией. За счет добавления порообразователя формируется мелкозернистая плотная микроструктура. Наблюдается спекание исходной шихты с формированием сквозных пор. Отслаивание верхнего слоя от ранее нанесенного слоя возможно вследствие деформации пленки во время отжига.

В следствии можно сделать вывод что уменьшение количество порообразующего агента в составе образца приводит к более контролируемому испарению агента во время спекания.

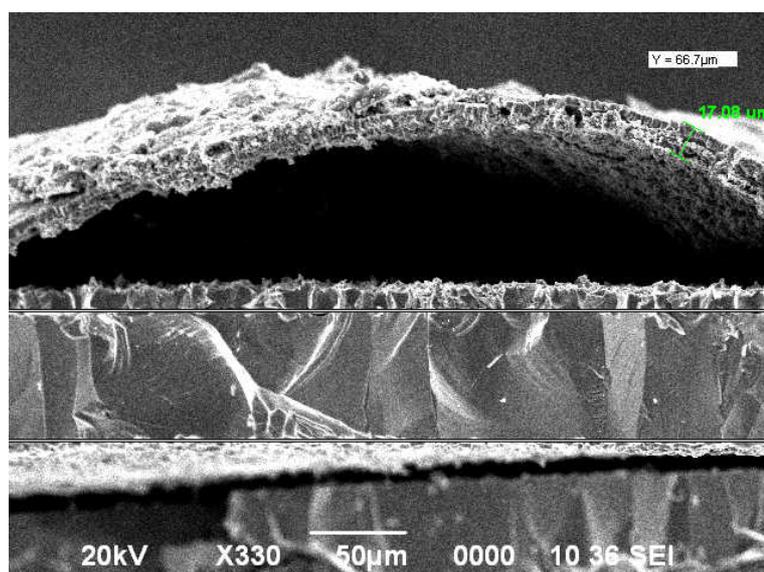
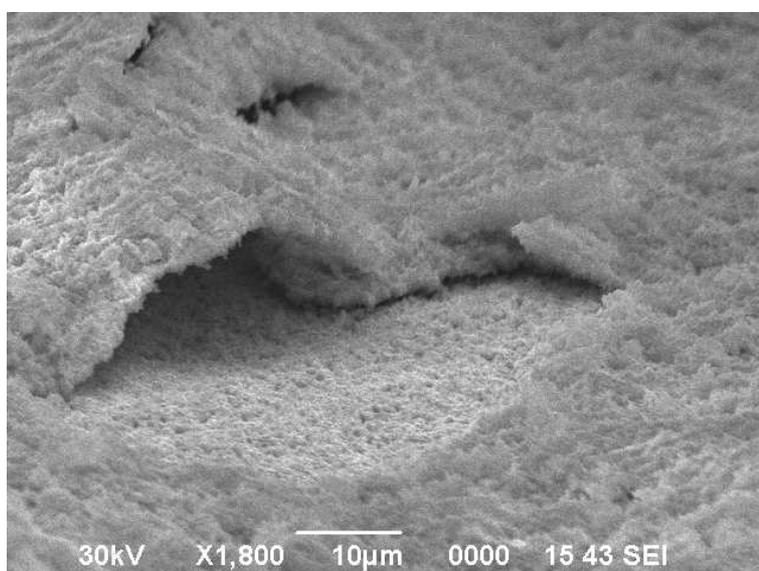


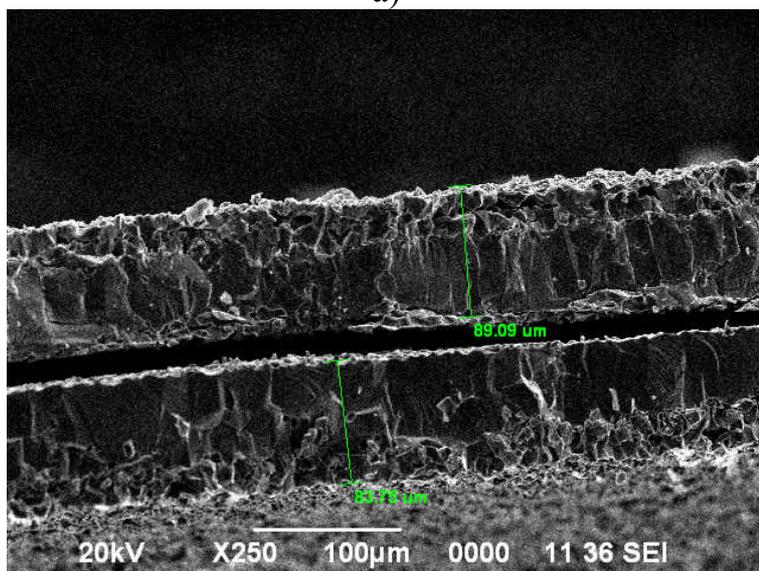
Рисунок 11 – СЭМ поверхности пористого фотокаталитического материала с добавлением 20% порообразующего агента в CoTiO_3 , температура отжига 750°C

СЭМ анализ поверхности образца с 20% содержанием порообразующего агента и температурой спекания 800°C, показал многослойную поверхность, в то время как толщина пленки увеличилась до 83,75 мкм. Установлено, что по мере увеличения температуры спекания возрастает толщина пленки за счет равномерного спекания гранул порошков CoTiO_3 , при этом удельная поверхность пленок увеличивается (рисунок 12).

Из проведенных исследований морфологии полученных образцов можно сделать вывод, что 20% добавление порообразующего агента приводит к уменьшению толщины нанесенного слоя на поверхность подложки с 83,75 мкм (рисунок 12) до 5,25 нм.



a)



b)

Рисунок 12 – СЭМ поверхности пористого фотокаталитического материала с добавлением 20% порообразующего агента в CoTiO_3 , температура отжига 800°C

Исследование удельной поверхности полученных пористых многослойных образцов CoTiO_3 (Рисунок 13), показали увеличение усреднённой характеристики размеров внутренних полостей образцов с увеличением толщины пленок. Так при спекании 600°C и толщиной пленки 525nm удельная поверхность составила лишь 5m^2 на грамм вещества. Далее наблюдается увеличение удельной поверхности образцов с увеличением количества порообразующего агента 650°C - $17\text{m}^2/\text{грамм}$, 700°C - $29\text{m}^2/\text{грамм}$, 600°C - $42\text{m}^2/\text{грамм}$, и 800°C - $78\text{m}^2/\text{грамм}$ вещества.

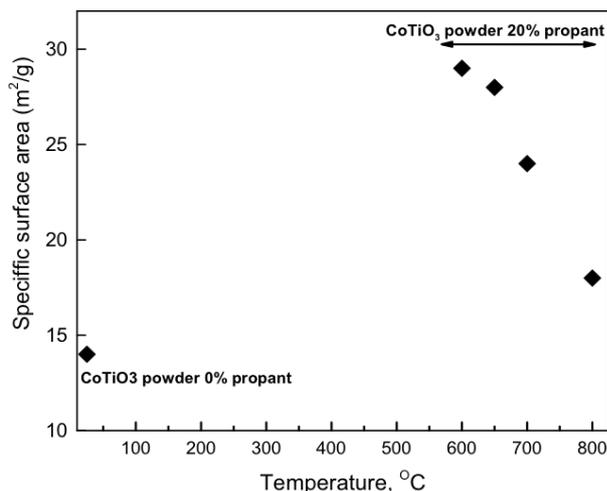


Рисунок 13 – Удельная поверхность полученных пористых многослойных образцов

Кристаллическая структура образцов исследовалась на рентгеновском дифрактометре Дрон-6. В качестве сравнения предварительно были получены дифрактограммы исходных порошков TiO_2 и Co_2O_3 . На рисунке 14 показана дифрактограмма наноразмерного порошка TiO_2 в диапазоне $2\theta = 25-70^\circ$. Дифрактограмма порошка отмечается многообразием кристаллических пиков характерных для диоксида титана. Острые пики Брэгга, указывают на высокую кристалличность материала. Пики Брэгга дифракции индексированы (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (216) и (220) соответствуют фазе TiO_2 (анатаза) с тетрагональной связью.

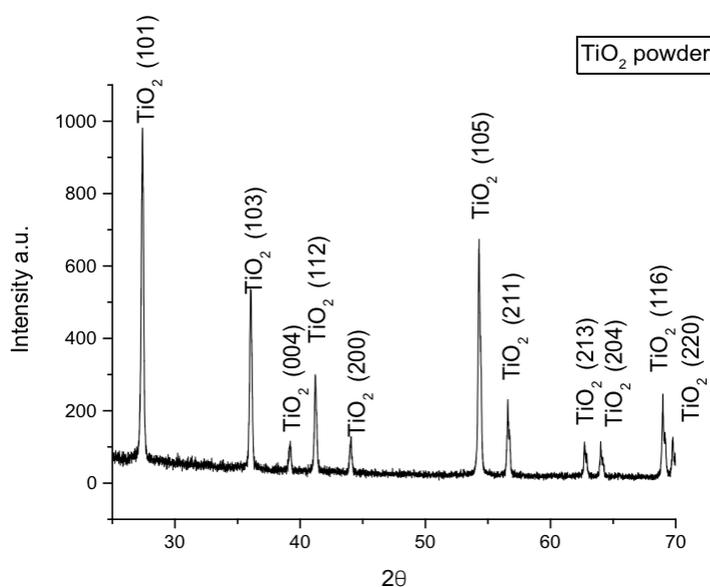


Рисунок 14 – Дифрактограмма наноразмерного порошка TiO₂

На рисунке 15 дифрактограмма наноразмерного порошка оксида кобальта Co₂O₃, указывающая на кубическую фазовую структуру. Пики в диапазоне $2\theta = 27-70^\circ$ идентифицируются как Co₃O₄ кубической структуры с пространственной группой Fd-3m (227) и постоянной решетки $a = 8.08 \text{ \AA}$, пики совпадают с базой данных No:073-1701 JCPDS.

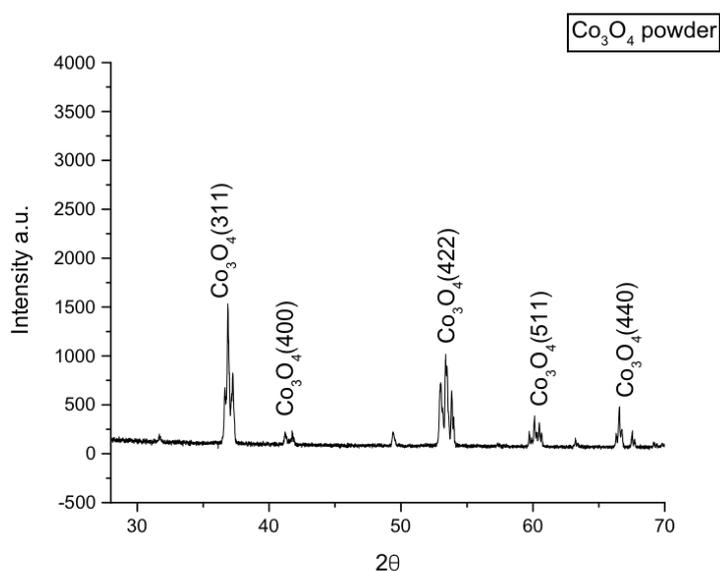


Рисунок 15 – Дифрактограмма наноразмерного порошка Co₂O₃

На рисунке 16 показаны дифрактограммы тонкопленочных образцов титаната кобальта в диапазоне $2\theta = (13^\circ-75^\circ)$ с шагом 0.001 градус в секунду. Образцы показали резкие и интенсивные пики, указывающие на тонкую кристаллическую фазу ромбоэдра CoTiO₃, которая согласуются с базой JCPDS (номер файла 77-1373). Рассчитанные параметры решетки по методу наименьших квадратов составляют $a = b = 5,066 \text{ \AA}$, $c = 13,918 \text{ \AA}$.

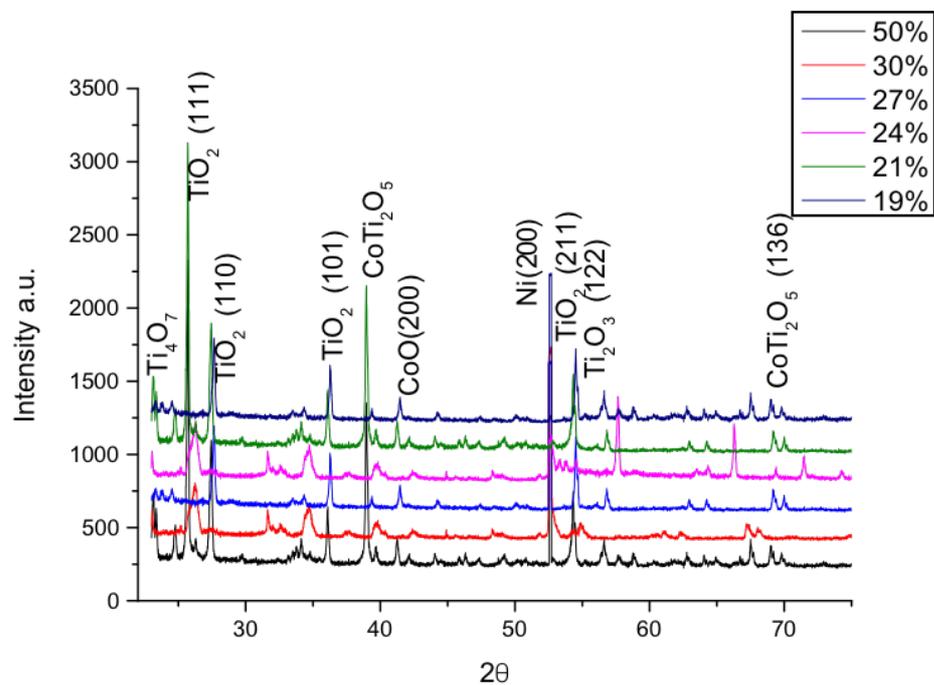


Рисунок 16 – Рентгеноструктурный анализ пористых многослойных образцов для фотокатализатора с различными температурами отжига

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения литературного обзора была разработана методика получения сверхтонких фотокаталитических анодных материалов из бинарных и сложных оксидов при проведении процесса с использованием порообразующего агента. Была подобрана оптимальное время измельчения и смешивания наноразмерных частиц Co_3O_4 , и TiO_2 для получения трехмерного пористого фото-анодного материала.

Были подготовлены наноразмерные смесь порошков Co_3O_4 , и TiO_2 с различным количеством порообразующего агента для дальнейшего смешивания в водном растворе. Разработали методку нанесения слоев фотоанода на поверхность Ni подложки с дальнейшим спеканием в трубчатой печи. Исследование морфологии трехмерного тонкопленочного пористого фото-анода методами СЭМ показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор зависящих от количества добавляемого порообразующего агента. Исследование кристаллической решётки трехмерного тонкопленочного пористого фото-анода методами рентгеноструктурного анализа показала высокую интенсивность пика, что свидетельствует о высокой кристалличности и со ориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста. А также отсутствие пиков порообразующего агента указывает на полное испарение из состава пористого катода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bockris J. Energy: the solar-hydrogen alternative. New York: Halsted Press; 1975. p.381
- 2 Johnston, Brenda, Michael C. Mayo, and Anshuman Khare. 2005. "Hydrogen: The Energy Source for the 21st Century." *Technovation* 25 (6) (June): 569–585.
- 3 Ball, M, and M Wietschel. 2009. "The Future of Hydrogen – Opportunities and Challenges." *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2) (January): 615–627.
- 4 Zheng, Xian-Jun, Li-Fang Wei, Zhi-Hong Zhang, Qiao-Juan Jiang, Yong-Jie Wei, Bing Xie, and Ming-Bao Wei. 2009. "Research on Photocatalytic H₂ Production from Acetic Acid Solution by Pt/TiO₂ Nanoparticles Under UV Irradiation." *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (22) (November): 9033–9041.
- 5 Dunn, S. 2002. "Hydrogen Futures: Toward a Sustainable Energy System." *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (3) (March): 235–264.
- 6 Momirlan, M, and T Veziroglu. 2005. "The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet." *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (7) (July): 795–802.
- 7 Nowotny, Janusz, and T. Nejat Veziroglu. 2011. "Impact of Hydrogen on the Environment." *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (20) (October): 13218–13224.
- 8 Patsoura, Alexia, Dimitris I. Kondarides, and Xenophon E. Verykios. 2006. "Enhancement of Photoinduced Hydrogen Production from Irradiated Pt/TiO₂ Suspensions with Simultaneous Degradation of Azo-dyes." *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (3-4) (May): 171–179.
- 9 Ortiz-Gomez, Aaron, Benito Serrano-Rosales, and Hugo de Lasa. 2008. "Enhanced Mineralization of Phenol and Other Hydroxylated Compounds in a Photocatalytic Process Assisted with Ferric Ions." *Chemical Engineering Science* 63 (2) (January): 520–557.
- 10 Serrano, Benito, Aaron Ortiz, Jesus Moreira, and Hugo I. de Lasa. 2009. "Energy Efficiency in Photocatalytic Reactors for the Full Span of Reaction Times." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (22) (November 18): 9864–9876
- 11 Escobedo Salas, Salvador, Benito Serrano Rosales, and Hugo de Lasa. 2013. "Quantum Yield with Platinum Modified TiO₂ Photocatalyst for Hydrogen Production." *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (August): 523–536.
- 12 Hoffmann, Michael R, Scot T Martin, Wonyong Choi, and Detlef W Bahnemann. 1995. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." *Chemical Reviews* 95: 69–96.
- 13 Strataki, Nikoleta, Maria Antoniadou, Vassilios Dracopoulos, and Panagiotis Lianos. 2010. "Visible-light Photocatalytic Hydrogen Production from

- Ethanol–water Mixtures Using a Pt–CdS–TiO₂ Photocatalyst.” *Catalysis Today* 151 (1-2) (April): 53–57.
- 14 Yu, Jianguo, Lifang Qi, and Mietek Jaroniec. 2010. “Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (114): 13118–13125.
 - 15 Moreira, Jesus, Benito Serrano, Aaron Ortiz, and Hugo de Lasa. 2012. “A Unified Kinetic Model for Phenol Photocatalytic Degradation over TiO₂ Photocatalysts.” *Chemical Engineering Science* 78 (August): 186–203.
 - 16 Zhou, Chuanyao, Zefeng Ren, Shijing Tan, Zhibo Ma, Xinchun Mao, Dongxu Dai, ngjun Fan, et al. 2010. “Site-specific Photocatalytic Splitting of Methanol on TiO₂(110).” *Chemical Science* 1 (5): 575.
 - 17 Salaices, M., B. Serrano, and H.I. de Lasa. 2004. “Photocatalytic Conversion of Phenolic Compounds in Slurry Reactors.” *Chemical Engineering Science* 59 (1) (January): 3– 15
 - 18 Egerton, Terry a., and John a. Mattinson. 2008. “The Influence of Platinum on UV and ‘visible’ Photocatalysis by Rutile and Degussa P25.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194 (2-3) (February): 283–289.
 - 19 Riassetto, D., C. Holtzinger, M. Messaoud, S. Briche, G. Berthomé, F. Roussel, L. Rapenne, and M. Langlet. 2009a. “Mechanisms Involved in the Platinization of Sol– gel-derived TiO₂ Thin Films.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202 (2-3) (February): 214–220.
 - 20 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972;238:37.
 - 21 Zhao S-N, Wang G, Poelman D, Van Der Voort P. Metal organic frameworks based materials for heterogeneous photocatalysis. *Molecules* 2018;23:2947.
 - 22 Chong MN, Jin B, Chow CW, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res* 2010;44:2997e3027.
 - 23 Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 2009;38:253e78
 - 24 Nosaka Y, Nosaka AY. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chem Rev* 2017;117:11302e36
 - 25 Tamaki Y, Furube A, Murai M, Hara K, Katoh R, Tachiya M. Direct observation of reactive trapped holes in TiO₂ undergoing photocatalytic oxidation of adsorbed alcohols: evaluation of the reaction rates and yields. *J Am Chem Soc* 2006;128:416e7
 - 26 Ryter SW, Tyrrell RM. Singlet molecular oxygen (1O₂): a possible effector of eukaryotic gene expression. *Free Radical Biol Med* 1998;24:1520e34.

- 27 Xie S, Zhang Q, Liu G, Wang Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chem Commun* 2016;52:35e59.
- 28 Saravanan R, Gracia F, Stephen A. Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis. In: *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*. Springer; 2017. p. 19e40.
- 29 Tamirat AG, Rick J, Dubale AA, Su W-N, Hwang B-J. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horiz* 2016;1:243e67.
- 30 Rahman M. Y., Umar, L. Roza, and M. M. Salleh. 2011. "Effect of Optical Property of Surfactant-treated TiO₂ Nanostructure on the Performance of TiO₂ Photo-electrochemical Cell." *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (5) (December 9): 2005–2010.
- 31 De Lasa, Hugo, Miguel Salaices, and Benito Serrano. 2005. *Photocatalytic Reactor Engineering*. Springer Science.
- 32 Jiang C, Moniz SJA, Wang A, Zhang T, Tang J. Photoelectrochemical devices for solar water splitting e materials and challenges. *Chem Soc Rev* 2017;46:4645e60.
- 33 Chen H-C, Huang C-W, Wu JC, Lin S-T. Theoretical investigation of the metal-doped SrTiO₃ photocatalysts for water splitting. *J Phys Chem C* 2012;116:7897e903.
- 34 Bassi PS, Wong LH, Barber J. Iron based photoanodes for solar fuel production. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:11834e42.
- 35 Liu N, Albu SP, Lee K, So S, Schmuki P. Water annealing and other low temperature treatments of anodic TiO₂ nanotubes: a comparison of properties and efficiencies in dye sensitized solar cells and for water splitting. *Electrochim Acta* 2012;82:98e102.
- 36 Tamirat AG, Rick J, Dubale AA, Su W-N, Hwang B-J. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons* 2016;1:243e67.
- 37 Shaislamov U, Yang BL. Single crystalline TiO₂ nanorods with enhanced visible light activity for solar hydrogen generation. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:14180e8
- 38 Gong J, Lai Y, Lin C. Electrochemically multi-anodized TiO₂ nanotube arrays for enhancing hydrogen generation by photoelectrocatalytic water splitting. *Electrochim Acta* 2010;55:4776e82.
- 39 Masahashi N, Mizukoshi Y, Semboshi S, Ohtsu N. Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte. *Appl Catal, B* 2009;90:255e61.
- 40 Low J, Yu J, Jaroniec M, Wageh S, Al-Ghamdi AA. Heterojunction photocatalysts. *Adv Mater* 2017;29:1601694.
- 41 McCrory CC, Jung S, Ferrer IM, Chatman SM, Peters JC, Jaramillo TF. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction

- electrocatalysts for solar water splitting devices. *J Am Chem Soc* 2015;137:4347e57.
- 42 Qu Y, Duan X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chem Soc Rev* 2013;42:2568e80.
- 43 Hou W, Cronin SB. A review of surface plasmon resonance enhanced photocatalysis. *Adv Funct Mater* 2013;23:1612e9.
- 44 Youngblood WJ, Lee S-HA, Kobayashi Y, HernandezPagan EA, Hoertz PG, Moore TA, et al. Photoassisted overall water splitting in a visible light-absorbing dye-sensitized photoelectrochemical cell. *J Am Chem Soc* 2009;131:926e7.
- 45 Weibel, a., R. Bouchet, and P. Knauth. 2006. "Electrical Properties and Defect Chemistry of Anatase (TiO₂)."
Solid State Ionics 177 (3-4) (January): 229–236.
- 46 Mohapatra, Susanta K, Mano Misra, Vishal K Mahajan, and Krishnan S Raja. 2007. "Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of TiO₂-x Cx Nanotubes as a Photoanode and Pt / TiO₂ Nanotubes as a Cathode." *Journal of Physical Chemistry C* 111: 8677–8685.
- 47 Xu, M., Liang, T., Shi, M., and Chen, H. (2013). Graphene-like two-dimensional materials. *Chem. Rev.* 113, 3766–3798.
- 48 Kong, X., Liu, Q., Zhang, C., Peng, Z., and Chen, Q. (2017). Elemental two-dimensional nanosheets beyond graphene. *Chem. Soc. Rev.* 46, 2127–2157.
- 49 Sun, Y., Sun, Z., Gao, S., Cheng, H., Liu, Q., Lei, F., Wei, S., and Xie, Y. (2013). All-surface atomic-metal chalcogenide sheets for high efficiency visible-light photoelectrochemical water splitting. *Adv. Energy Mater.* 4, 1300611.
- 50 Sun, M.H., Huang, S.Z., Chen, L.H., Li, Y., Yang, X.Y., Yuan, Z.Y., and Su, B.L. (2016). Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 45, 3479–3563.
- 51 Li, S., Cheng, C., Liang, H.W., Feng, X., and Thomas, A. (2017). 2D porous carbons prepared from layered organic-inorganic hybrids and their use as oxygen-reduction electrocatalysts. *Adv. Mater.* 29, 1700707.
- 52 Cai, X., Luo, Y., Liu, B., and Cheng, H.M. (2018). Preparation of 2D material dispersions and their applications. *Chem. Soc. Rev.* 47, 6224–6266.
- 53 Wan, J., Lacey, S.D., Dai, J., Bao, W., Fuhrer, M.S., and Hu, L. (2016). Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: materials, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 45, 6742–6765.
- 54 Geim, A.K., and Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.* 6, 183–196.
- 55 Chhowalla, M., Jena, D., and Zhang, H. (2016). Two-dimensional semiconductors for transistors. *Nat. Rev. Mater.* 1, 16052.
- 56 Anandhababu, G., Huang, Y., Babu, D.D., Wu, M., and Wang, Y. (2018). Oriented growth of ZIF-67 to derive 2D porous CoPO nanosheets for

- electrochemical-/photovoltage-driven overall water splitting. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1706120.
- 57 Qin, M., Li, S., Zhao, Y., Lao, C.-Y., Zhang, Z., Liu, L., Fang, F., Wu, H., Jia, B., Liu, Z., et al. (2019). Unprecedented synthesis of holey 2D layered double hydroxide nanomesh for enhanced oxygen evolution. *Adv. Energy Mater.* 9, 1803060.
- 58 Tian, H., Wang, N., Xu, F., Zhang, P., Hou, D., Mai, Y., and Feng, X. (2018). Nitrogen-doped carbon nanosheets and nanoflowers with holey mesopores for efficient oxygen reduction catalysis. *J. Mater. Chem. A* 6, 10354–10360.
- 59 Yu, Y., Zhang, J., Wu, X., Zhao, W., and Zhang, B. (2012). Nanoporous single-crystal-like $Cd_xZn_{1-x}S$ nanosheets fabricated by the cation-exchange reaction of inorganicorganic hybrid ZnS-amine with cadmium ions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 897–900.
- 60 Liang, Q., Li, Z., Huang, Z.-H., Kang, F., and Yang, Q.-H. (2015). Holey graphitic carbon nitride nanosheets with carbon vacancies for highly improved photocatalytic hydrogen production. *Adv. Funct. Mater.* 25, 6885–6892.
- 61 Xu, J., Wang, Z., and Zhu, Y. (2017). Enhanced visible-light-driven photocatalytic disinfection performance and organic pollutant degradation activity of porous g-C₃N₄ nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 27727–27735.
- 62 Liu, Y., Liang, L., Xiao, C., Hua, X., Li, Z., Pan, B., and Xie, Y. (2016). Promoting photogenerated holes utilization in pore-rich WO₃ ultrathin nanosheets for efficient oxygen-evolving photoanode. *Adv. Energy Mater.* 6, 1600437.
- 63 Sun, Y., Gao, S., Lei, F., and Xie, Y. (2015). Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 44, 623–636.
- 64 Zhao, X., Fu, D., Ding, Z., Zhang, Y.-Y., Wan, D., Tan, S.J.R., Chen, Z., Leng, K., Dan, J., Fu, W., et al. (2017). Mo-terminated edge reconstructions in nanoporous molybdenum disulfide film. *Nano Lett.* 18, 482–490.
- 65 Luo, Y., Zhang, S., Pan, H., Xiao, S., Guo, Z., Tang, L., Khan, U., Ding, B.F., Li, M., Cai, Z., et al. (2020). Unsaturated single atoms on monolayer transition metal dichalcogenides for ultrafast hydrogen evolution. *ACS Nano* 14, 767–776.
- 66 Guo, H.-P., Ruan, B.-Y., Luo, W.-B., Deng, J., Wang, J.-Z., Liu, H.-K., and Dou, S.-X. (2018). Ultrathin and edge-enriched holey nitride nanosheets as bifunctional electrocatalysts for the oxygen and hydrogen evolution reactions. *ACS Catal.* 8, 9686–9696.
- 67 Sun, Y., Gao, S., Lei, F., Liu, J., Liang, L., and Xie, Y. (2014). Atomically-thin non-layered cobalt oxide porous sheets for highly efficient oxygen-evolving electrocatalysts. *Chem. Sci.* 5, 3976–3982.

- 68 Wang, Q., Yuan, L., Dun, M., Yang, X., Chen, H., Li, J., and Hu, J. (2016). Synthesis and characterization of visible light responsive Bi₃NbO₇ porous nanosheets photocatalyst. *Appl. Catal. B* 196, 127–134.
- 69 Liu, J., Liu, Y., Liu, N., Han, Y., Zhang, X., Huang, H., Lifshitz, Y., Lee, S.-T., Zhong, J., and Kang, Z. (2015). Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science* 347, 970–974. *Il 1410 Matter* 2, 1377–1413, June 3, 2020 Review
- 70 Sun, Y., Liu, Q., Gao, S., Cheng, H., Lei, F., Sun, Z., Jiang, Y., Su, H., Wei, S., and Xie, Y. (2013). Pits confined in ultrathin cerium(IV) oxide for studying catalytic centers in carbon monoxide oxidation. *Nat. Commun.* 4, 2899–2907.
- 71 Ou, M., Tu, W., Yin, S., Xing, W., Wu, S., Wang, H., Wan, S., Zhong, Q., and Xu, R. (2018). Amino-assisted anchoring of CsPbBr₃ perovskite quantum dots on porous g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *Angew. Chem.* 57, 13570–13574.
- 72 Liu, D., Zhang, M., Xie, W., Sun, L., Chen, Y., and Lei, W. (2017). Porous Bn/TiO₂ hybrid nanosheets as highly efficient visible-lightdriven photocatalysts. *Appl. Catal. B* 207, 72–78.
- 73 Han, Q., Wang, B., Gao, J., Cheng, Z., Zhao, Y., Zhang, Z., and Qu, L. (2016). Atomically thin mesoporous nanomesh of graphitic C₃N₄ for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Nano* 10, 2745–2751.
- 74 Liu, J., Wang, D., Wang, M., Kong, D., Zhang, Y., Chen, J.-F., and Dai, L. (2016). Uniform twodimensional Co₃O₄ porous sheets: facile synthesis and enhanced photocatalytic performance. *Chem. Eng. Technol.* 39, 891–898.
- 75 Yang, X.Y., Chen, L.H., Li, Y., Rooke, J.C., Sanchez, C., and Su, B.L. (2017). Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. *Chem. Soc. Rev.* 46, 481–558.
- 76 Ran, J., Zhang, J., Yu, J., Jaroniec, M., and Qiao, S.Z. (2014). Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7787–7812.
- 77 Ni, Meng, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, and K. Sumathy. 2007. “A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-splitting Using TiO₂ for Hydrogen pNi, Meng, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, and K. Sumathy. 2007. “A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-splitting Using TiO₂ for Hydrogen .” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (3) (April): 401–425.
- 78 Emilio, Carina A., Raquel Gettar, and Marta I. Litter. 2005. “Mechanism of Degradation of Nitrilotriacetic Acid by Heterogeneous Photocatalysis over TiO₂ and Platinized TiO₂.” *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (7-8) (July): 733–740.
- 79 Wang, Feng-chieh, Chun-hsuan Liu, Chih-wei Liu, Jiunn-hsing Chao, and Chiu-hsun Lin. 2009. “Effect of Pt Loading Order on Photocatalytic Activity of Pt / TiO₂ Nanofiber in Generation of H₂ from Neat Ethanol” 2: 13832–13840.

- 80 Connelly, Karen a., and Hicham Idriss. 2012. "The Photoreaction of TiO₂ and Au/TiO₂ Single Crystal and Powder Surfaces with Organic Adsorbates. Emphasis on Hydrogen Production from Renewables." *Green Chemistry* 14 (2): 260.
- 81 Tlennakone, K, and K G U Wijayantha. 1998. "Heavy-metal Extraction from Aqueous Medium with an Immobilized TiO₂ Photocatalyst and a Solid Sacrificial Agent." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 113: 89–92.
- 82 Vamathevan, Veronica, Rose Amal, Donia Beydoun, Gary Low, and Stephen McEvoy. 2002. "Photocatalytic Oxidation of Organics in Water Using Pure and Silvermodified Titanium Dioxide Particles." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (1-3) (May): 233–245.
- 83 Kamegawa, Takashi, Yuki Shimizu, and Hiromi Yamashita. 2012. "Superhydrophobic Surfaces with Photocatalytic Self-cleaning Properties by Nanocomposite Coating of TiO₂ and Polytetrafluoroethylene." *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)* 24 (27) (July 17): 3697–700.
- 84 Park, Hyunwoong, Kyoo Young Kim, and Wonyong Choi. 2002. "Photoelectrochemical Approach for Metal Corrosion Prevention Using a Semiconductor Photoanode." *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (18) (May): 4775–4781.
- 85 Lalitha, Kannekanti, Jakkidi Krishna Reddy, Mangalampalli Venkata Phanikrishna Sharma, Valluri Durga Kumari, and Machiraju Subrahmanyam. 2010. "Continuous Hydrogen Production Activity over Finely Dispersed Ag₂O/TiO₂ Catalysts from Methanol:water Mixtures Under Solar Irradiation: A Structure–activity Correlation." *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (9) (May): 3991–4001.
- 86 Jaroenworarluck, A, W Sunsaneeyametha, N Kosachan, and R Stevens. 2006. "Characteristics of Silica-coated TiO₂ and Its UV Absorption for Sunscreen Cosmetic Applications." *Surface and Interface Analysis* 38: 473–477.