УДК 544.34/.52:546.261:620.193

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

¹Скворцова Л.Н., ²Чухломина Л.Н., ²Болгару К.А., ¹Баталова В.Н., ¹Шашкина О.А.

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, e-mail: lnskvorcova@inbox.ru;

²Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, Томск

Исследована возможность применения композитов на основе сиалона и нитрида кремния в совмещённых фотокаталитических процессах генерирования водорода и деградации растворимых органических веществ. Металлокерамические фотокатализаторы синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Для получения полупроводниковых соединений в состав исходной шихты вводили углеродсодержащую породу - шунгит. Методом рентгеновской дифракции изучено влияние величины добавки шунгита на фазовый состав полученных материалов. Показано, что применение шунгита в качестве инертной добавки в шихту в количестве 10-15 % способствует полноте реакции азотирования ферросиликоалюминия и выходу нитрида кремния, сиалона, железа, а также образованию карбида кремния, обладающего полупроводниковыми свойствами..Исследованы кислотно-основные свойства поверхности композитов индикаторным методом Гаммета и Танабе. Проведена идентификация поверхностных центров. Показано, что на поверхности преобладают кислотные центры Бренстеда и основные центры Льюиса, сформированные фазами металлического железа, сиалона и нитрида кремния. Изучена фотоактивность металлокерамических композитов в присутствии H,O, при воздействии УФ-излучения в процессе генерирования водорода при деградации органических загрязнителей (гидразин, щавелевая кислота). Железосодержащие композиты являются источниками железа для создания в растворе в присутствии Н₂O₂ системы фото-Фентона, генерирующей суперокислитель – гидроксил радикалы. При добавлении H,O, в раствор щавелевой кислоты в присутствии композитов происходит совмещение систем фото-Фентона/ферриоксалатная, усиливающих синтез ОН радикалов. Наибольшая производительность по выделению водорода достигнута при использовании раствора щавелевой кислоты в присутствии композита, отличающегося лучшими адсорбционными свойствами.

Ключевые слова: самораспространяющийся синтез, металлокерамические композиты, фотокатализ, генерирование водорода, гидразин, щавелевая кислота

IRON-CERAMIC COMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC HYDROGEN GENERATION FROM WATER CONTAINING ORGANIC POLLUTANTS

¹Skvortsova L.N., ²Chukhlomina L.N., ²Bolgaru K.A., ¹Batalova V.N., ¹Shashkina O.A.

¹National Research Tomsk State University, Tomsk, e-mail: lnskvorcova@inbox.ru; ²Department of Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center of SB RAS, Tomsk

The application of SiAION and silicon nitride-based composites has been investigated for the simultaneous photocatalytic production of hydrogen and degradation of organic compounds in a solution. The metal-ceramic photocatalysts were fabricated by self-propagating high-temperature synthesis and were characterized by the set of physicochemical methods. The carbon-contained shungite was added to the initial working mass in order to obtain semiconducting compounds. The effect of shungite on the phase composition of materials was studied by X-ray diffraction. It has been shown that the inert additive of shungite to the batch at a rate of 10-15% promotes the completeness of nitriding of aluminum ferrosilicon and enhances the yield of silicon nitride, SiAION and iron; also, it encourages the formation of semiconducting silicon carbide. The surface redox properties have been studied using Hammett indicators following Tanabe method with spectrophotometric indication. The identification of surface active sites has also been done. It has been shown that the prevailing sites on the surface are Brönsted acidic and Lewis basic active sites formed by the phases of metallic iron, SiAION and silicon nitride. The photocatalytic activity of metal-ceramic composites has been studied for the degradation of organic pollutants (hydrazine and oxalic acid) with simultaneous production of hydrogen in the presence of H,O, under UV irradiation. The ironceramic composites serve as an iron precursor for the photo-Fenton system when there is H₂O₂ in the solution, which produces strong oxidizing hydroxyl radicals. In the presence of iron contained composites, the addition of H_2O_2 to an oxalic acid solution intensifies the production of hydroxyl radicals by the combination of the photo-Fenton and ferrioxalate systems. The highest hydrogen generation efficiency was achieved when using water solution of oxalic acid and the composite with the best adsorption results.

Keywords: self-propagating synthesis, metal-ceramic composites, photocatalysis, hydrogen generation/production, hydrazine, oxalic acid

Современной альтернативой топливной энергетике, базирующейся на использовании природных ресурсов – нефти, газа, угля, является водородная энергетика. Молекулярный водород привлекает большое

внимание как высокоэнергоемкое топливо, превосходящее все природные ресурсы и экологически чистое, поскольку единственным продуктом его окисления является водяной пар.

Получение водорода путём конверсии органических веществ имеет некоторые ограничения. Водород, получаемый такими неквантовыми способами, содержит высокие концентрации трудноотделяемых примесей: СО, СО, и др. Для проведения реакций требуется создание высоких температур. При фотостимулированном выделении водорода используют энергию квантов видимого и ультрафиолетового излучения для восстановления водорода из воды. Солнечный свет при этом выступает как возобновляемый источник энергии. Наиболее широко представлен в литературе синтез водорода из воды с применением фотокатализаторов на основе оксидов титана, олова, сульфида кадмия или композиций на их основе: CdS-TiO₂, SnO₂-TiO₂ [1, 2].

В последние годы предложены эффективные фотокатализаторы для генерирования водорода в условиях видимого излучения. Так, авторами изучена композиция на основе нитрида тантала, модифицированного платиной и оксидом магния Pt/MgO/Ta, N, позволяющая синтезировать молекулярный водород со скоростью 22,4 мкмоль/ч [3]. В работе показано, что графитовый нитрид углерода г-С₃N₄ является перспективным для производства водорода из воды или водных растворов красителей при воздействии видимого излучения [4]. При использовании ультратонких неметаллических нанолистов г-С₃N₄ достигается скорость выделения водорода из воды 189,3 мкмоль/ч. Значительно возрастает эффективность синтеза водорода в условиях видимого света и при использовании композитов на основе нитрида углерода Mn_{0.8}Cd_{0.2}S/г-C₃N₄, W₁₈O₄₉/г-C₃N₄ [5, 6].

Получать водород можно из растворимых органических загрязнителей: спирты, органические кислоты, галогенсодержащие и др. вещества. При этом будет достигаться одновременная очистка воды и генерирование водорода.

Нами было показано, что железосодержащие композиты на основе нитридов бора и кремния проявляют фотоактивность в процессах деградации растворимых органических веществ (РОВ), в частности щавелевой кислоты, формальдегида, фенольных соединений. Эффективность композитов связана с созданием в растворе различных фотокаталитических систем (фото-Фентона, ферриоксалатная и др.) посредством совмещения гетерогенного и гомогенного катализа. В работе показана возможность применения композитов на основе нитрида бора в совмещённых фотокаталитических процессах деградации РОВ и генерирования водорода [7]. В качестве «расходных» органических реагентов были использованы карбоновые кислоты (муравьиная и щавелевая), гидразин, красители (эозин, флуоресцеин, метиленовый синий).

Цель настоящей работы – синтез и оценка фотокаталитической активности металлокерамических композитов на основе сиалона и нитрида кремния в совмещённых процессах генерирования водорода и деградации РОВ.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования: модифицированные композиты на основе сиалона и нитрида кремния, полученные методом самораспространяющегося синтеза (СВС) в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, «Shimadzu»). Для изучения морфологии и определения размера частиц исследуемых материалов использовали растровый электронный микроскоп HitachiTM-3000 с приставкой Quantax 70 для микрорентгеноспектрального анализа. Кислотно-основные свойства поверхности композитов исследовали методом Гаммета и Танабе с использованием 16 индикаторов со значениями рКа в интервале -0,29...+12,8 (табл. 1) по методике, описанной в работе [8]. Кривые распределения количества центров адсорбции данной силы (q) строили в координатах $q_{pKa} = f(pK_a)$.

В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Для выделения водорода использованы водные растворы органических загрязнителей – щавелевой кислоты (ХЧ, ГОСТ 22180-76) и гидразина сернокислого (ЧДА, ГОСТ 5841-74). Содержание щавелевой кислоты в реакционных системах контролировали методом перманганатометрического титрования.

Оценку фотокаталитической активности синтезированных композитов в процессе выделения водорода проводили по разработанной нами методике с использованием экспериментальной установки, которая подробно описана в работе [9]. Контроль газовой смеси и количества молекулярного водорода проводили методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000 – 1» (ЗАО СКБ «Хроматэк», 2007).

Результаты исследования и их обсуждение

В работе [7] нами было показано, что высокая фотокаталитическая активность композитов на основе нитрида бора связана с наличием в их составе фазы металлического железа и широкозонных полупроводниковых соединений (Fe₃C, MgC₂, Al₄C₃, SiC), обуславливающих керамической матрице оптические свойства. Частичное растворение железа при добавке реагентовактиваторов (H_2O_2 , $H_2C_2O_4$) способствует возникновению гомогенного фотокатализа (системы фото-Фентона, ферриоксалатная).

Таблица 1

Индикатор	рКа	λ_{max} , HM	Индикатор	рКа	$\lambda_{_{MAX}}$, HM
о-Нитроанилин	-0,29	410	Бромкрезоловый пурпурный	+6,40	540
Кристаллический фиолетовый	+0,80	580	<i>п</i> -Нитрофенол	+7,15	360
Бриллиантовый зеленый	+1,30	610	Бромтимоловый синий	+7,30	430
м-Нитроанилин	+2,50	340	Тимоловый синий	+8,80	430
Метиловый оранжевый	+3,46	460	Пирокатехин	+9,45	274
Бромфеноловый синий	+4,10	590	Нильский голубой	+10,5	640
Метиловый красный	+5,00	430	Тропеолин 0	+12,0	440
Хризоидин	+5,50	448	Индигокармин	+12,8	610

Характеристики использованных кислотно-основных индикаторов

Для повышения активности материалов на основе сиалона и нитрида кремния также представляло интерес введение в их состав углеродсодержащих соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами. С этой целью состав исходной шихты, содержащей ферросиликоалюминий (ФСА), разбавляли шунгитом. ФСА был получен по «бездымному миниметаллургическому способу получения ферросплавов и лигатур» (СТ ТОО 38397431-001-2006). Он является комплексным раскислителем стали и восстановителем, используется в силикоалюмотермических процессах получения ферросплавов. По результатам химического анализа сплав содержит 60,1% кремния, 13,3% алюминия, остальное – железо. Исходный ферросплав представляет собой многофазный материал, состоящий из кремния, высокотемпературного лебоита (FeSi₂), а также примесных фаз – $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ и $Al_{2}O_{3.5}$ Микрорентгеноспектральный анализ ФСА показал, что алюминий находится в составе твердого раствора на основе FeSi,, образуя две фазы: $\text{FeSi}_{2,2}\text{Al}_{0,4}$ и $\text{FeSi}_{1,6}\text{Al}_{2,2}$

Шунгит является инертной добавкой, поскольку не подвергается азотированию, включает 53-58 % SiO₂ и около 30 % углерода и может увеличить глубину протекания реакции, то есть выход сиалона/нитрида кремния и железа, уменьшая долю промежуточных продуктов – силицидов железа. Значительное содержание углерода в шунгите может приводить к образованию карбидов. Долю шунгита в шихте варьировали в интервале 0-30%. Синтез образцов осуществляли по методике, описанной в работе [10].

Перед проведением процесса СВС исходные порошки сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150-200°С для удаления влаги и летучих примесей. Приготовленную шихту засыпали в газопроницаемые цилиндрические трубки диаметром 40 мм и сжигали в установке постоянного давления при 4 МПа. Воспламенение образцов осуществляли от порошкообразной поджигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. После прохождения волны горения образец выдерживали в установке в течение 30 мин до полного охлаждения и доазотирования.

Как показали исследования, увеличение доли шунгита более 10 мас. % при азотировании ФСА позволяет перевести нестационарный режим горения в стационарный, а продукт горения представляет собой однородный по всему объему пористый материал. Организовать процесс горения ФСА при разбавлении шихты более 30 мас. % не удалось. С увеличением добавки шунгита скорость распространения волны горения падает. Причём, количество поглощаемого азота заметно уменьшается при увеличении степени разбавления шихты в интервале 10–30% (рис. 1). По-видимому, разбавление шихты шунгитом приводит к двойному эффекту. С одной стороны, увеличение инертной добавки снижает температуру горения, о чем свидетельствуют термограммы процесса. Уменьшение температуры горения происходит вследствие того, что в процессе азотирования общая реакционная масса увеличивается, а инертный разбавитель не вносит вклад в тепловыделение. С другой стороны, разбавление влияет на характер фильтрации азота в шихте. При увеличении добавки шунгита замедляются процессы спекания в материале, что повышает газопроницаемость образца.

Таким образом, получение продукта с наибольшей глубиной превращения и более однородной макроструктурой достигается при разбавлении шихты шунгитом на 15 мас. % (рис. 1). Фазовый состав продуктов горения существенно зависит от количества инертной добавки.



Рис. 1. Зависимость массовой доли (%) углерода (1), азота (2) и кислорода (3) в продуктах горения ферросиликоалюминия от величины добавки шунгита



Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм композиционных материалов, синтезированных с различными добавками шунгита, мас. %: 0% – а; 10% – б $(1 - Si_3N_4, 2 - \beta - Si_3Al_3O_3N_5, 3 - Fe_2Si, 4 - \alpha - Fe)$

На рис. 2 приведены фрагменты рентгенограмм синтезированных образцов. Композиты включают следующие фазы: β -Si₃N₄, β -Si₃Al₃O₃N₅, α -Fe, Fe₂Si. Видно (рис. 2, а), что в отсутствие шунгита фаза β -Si₃N₄ преобладает над фазой β -Si₃Al₃O₃N₅. Аналогичная закономерность наблюдается и при

небольшой его добавке (5%). При 10%-ном разбавлении (рис. 2, б) количество сиалоновой и нитридкремниевой фаз становится практически одинаковым.

При введении в шихту 15 мас. % шунгита рефлексы β -Si₃Al₃O₃N₅ значительно преобладают над рефлексами β -Si₃N₄, а продукты горения практически не имеют в своем составе исходных реагентов. Увеличение рефлекса продукта синтеза – фазы α-железа указывает на более глубокое протекание реакции. Дальнейшее разбавление шихты шунгитом приводит к значительному снижению температуры синтеза и вследствие этого к понижению степени азотирования. При этом в продуктах горения наблюдается значительное количество непрореагировавших исходных компонентов (Fe,Si).

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что гранулы образцов, синтезированных с добавками шунгита, имеют округлую форму и представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна (1–5 мкм). В образце № 6 наблюдается более равномерное распределение фазы железа по поверхности (2,6–2,7%), чем в образце № 3 (1,8–2,6%).

Для идентификации и оценки поверхностных активных центров синтезированных композитов методом Гаммета и Танабэ были исследованы кислотно-основные центры Al₂O₃ и металлического железа (рис. 3).

В композите № 3 (10% шунгита), где преобладает фаза Si_3N_4 , наблюдается большее количество основных центров Льюиса (рКа = -0,29) и кислотных центров Бренстеда (рКа 0-7). Причём наибольшее количество центров наблюдается при рКа = 6,4, сформированных фазой металлического железа. Распределение центров адсорбции (РЦА) по поверхности композита № 6 (25% шунгита) с преобладающей фазой β -Si₃Al₃O₃N₅ коррелирует с РЦА на поверхности Al₂O₃. Это указывает на доминирующее участие алюминия и кислорода в формировании активных центров поверхности.

В табл. 2 представлены результаты получения водорода в процессе деградации гидразина и щавелевой кислоты в присутствии композитов № 3 и 6. Пероксид водорода добавляли для создания фотоактивной системы Фентона, генерирующей суперокислитель - ОН радикал. Известно, что гидразин может окисляться до диимида, который легко разрушается с образованием H_2 : $N_2H_4 + Ox \rightarrow N_2H_2 + H_2O$; $N_2H_2 \rightarrow N_2 + H_2$. Добавление H_2O_2 в раствор Н₂C₂O₄ приводит к совмещению систем фото-Фентона/ферриоксалатная, усиливающему синтез ОН радикалов, вследствие чего происходит окислительное фоторазложение H₂C₂O₄ с выделением водорода. Более высокая производительность получения водорода из раствора щавелевой кислоты (pKa₁ = 1,25; pKa₂ = 4,27) может быть обусловлена её хорошей адсорбцией (30-40%) на бренстедовских кислотных центрах композитов в отличие от гидразина (рКа = 7,97), адсорбция которого практически не происходит. Следует также подчеркнуть, что активность композитов № 3 и 6, синтезированных с добавкой шунгита, выше независимо от природы органического загрязнителя, что может быть связано с наличием карбидов металлов, обуславливающих оптическую активность матрицы в условиях УФ-излучения.



Рис. 3. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов и их отдельных фазах

Таблица 2

№ образца	Состав раствора	W _{H2} ,%	Скорость выделения Н2, мл/ч	<i>V</i> _{H2} , мкмоль/г∙ч
1	$0,1 \text{ M N}_2\text{H}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{O}_2$	0,163	0,98	218
	$0,05 \text{ M} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,01 \text{ M} \text{ H}_2\text{O}_2$	0,220	1,30	295
3	$0,1 \text{ M N}_2\text{H}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{O}_2$	0,307	1,84	411
	$0,05 \text{ M} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,01 \text{ M} \text{ H}_2\text{O}_2$	0,453	2,78	620
6	$0,1 \text{ M N}_2\text{H}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{O}_2$	0,189	1,13	253
	$0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{O}_2$	0,324	1,94	433

Результаты фотокаталитического генерирования водорода из гидразина и щавелевой кислоты в условиях системы фото-Фентона ($m_{\rm kt} = 0,2$ г; $v_{\rm p-pa} = 20$ мл)

Выводы

1. Методом СВС получены железосодержащие композиты на основе сиалона и нитрида кремния, проявляющие фотокаталитическую активность в процессах получения водорода из растворов щавелевой кислоты и гидразина.

2. Методом рентгеновской дифракции установлен фазовый состав композитов. Применение шунгита в качестве инертной добавки в шихту в количестве 10–15% способствует полноте реакции азотирования ферросиликоалюминия и выходу нитрида кремния, сиалона и железа. Добавка шунгита приводит к уменьшению промежуточных продуктов – силицидов железа и образованию карбида кремния, обладающего полупроводниковыми свойствами.

3. Индикаторным методом Гаммета и Танабэ проведена идентификация и оценка количества активных центров композитов. Показано, что на поверхности преобладают кислотные центры Бренстеда и основные центры Льюиса.

4. Наибольшая производительность по выделению молекулярного водорода (620 мкмоль/ г×ч) достигнута при использовании раствора щавелевой кислоты в присутствии композита № 3, отличающегося лучшими адсорбционными свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (проект V.45.2.7, № АААА-А17-117070420015-6) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-03-00635 а.).

Список литературы

1. Chiarello G.L., Selli E., Forni L. Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO_2 and Au/TiO_2 // Appl. Catal. B: Environmental. – 2008. – V. 84. – P. 332–339.

2. Козлова Е.А. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов / Е.А. Козлова, В.Н. Пармон // Успехи химии. – 2017. – Т. 86, № 9. – С. 870–906. 3. Chen S., Qi Y., Ding Q., Li Z., Cui J., Zhang F., Li C. Magnesia interface nanolayer modification of Pt/Ta_3N_5 for promoted photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation // J. of Catalysis. – 2016. – Vol. 339. – P. 77–83.

4. She X., Song Y., Xu H., Zhang P., Mo Z., Liu L., Du D., Li H. Template-free synthesis of 2D porous ultrathin nonmetal-doped g- C_3N_4 nanosheets with highly efficient photocatalytic H₂evolution from water under visible light // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 187. – P. 144–153.

5. Liu H., Zhang Z., Meng J., Zhang J. Novel visible-light driven $Mn_{0.8}Cd_{0.2}S/g-C_3N_4$ composites: Preparation and efficient photocatalytic hydrogen production from water without noble metals // Applied Catalysis A: General. – 2016. – Vol. 518. – P. 150–157.

6. Song K., Xiao F., Zhang L., Yue F., Liang X., Wang J., Su X. $W_{18}O_{49}$ nanowires grown on g-C₃N₄ sheets with enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – Vol. 418–419. – P. 95–102.

7. Skvortsova L.N., Batalova V.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M. Catalytic Use of Composites Based on Boron Nitride in Combined Photocatalytic Process for Generation of Hydrogen and Degradation of Soluble Organic Substances // Russian J. Appl. Chemistry. – 2014. – Vol. 87. – $N_{\rm D}$ 5. – P. 561–566.

8. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. – Спб.: Изд-во Лань, 2017. – 2843 с.

9. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих композитов / В.Н. Баталова [и др.] // Вестник ТГУ. – 2013. – № 366. – С. 197–200.

10. Чухломина Л.Н., Болгару К.А., Аврамчик А.Н. СВсинтез композиционной керамики на основе β-сиалона с использованием сплава Fe-Si-Al // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 1–2. – С. 15–19.

References

1. Chiarello G.L., Selli E., Forni L. Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂ // Appl. Catal. B: Environmental. 2008. V. 84. pp. 332–339.

2. Kozlova E.A. Geterogennye poluprovodnikovye fotokatalizatory processov poluchenija vodoroda iz vodnyh rastvorov donorov jelektronov / E.A. Kozlova, V.N. Parmon // Uspehi himii. 2017. T. 86, no. 9. pp. 870–906.

3. Chen S., Qi Y., Ding Q., Li Z., Cui J., Zhang F., Li C. Magnesia interface nanolayer modification of Pt/Ta_3N_5 for promoted photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation // J. of Catalysis. 2016. Vol. 339. pp. 77–83.

4. She X., Song Y., Xu H., Zhang P., Mo Z., Liu L., Du D., Li H. emplate-free synthesis of 2D porous ultrathin nonmetaldoped g-C3N4 nanosheets with highly efficient photocatalytic H2evolution from water under visible light // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. Vol. 187. pp. 144–153.

5. Liu H., Zhang Z., Meng J., Zhang J. Novel visible-light driven $Mn_{0.8}Cd_{0.2}S/g-C_3N_4$ composites: Preparation and efficient photocatalytic hydrogen production from water without noble metals // Applied Catalysis A: General. 2016. Vol. 518. pp. 150–157.

6. Song K., Xiao F., Zhang L., Yue F., Liang X., Wang J., Su X. $W_{18}O_{49}$ nanowires grown on g-C3N4 sheets with enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2016. Vol. 418–419. pp. 95–102.

7. Skvortsova L.N., Batalova V.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M. Catalytic Use of Composites Based on Boron Nitride in Combined Photocatalytic Process for Generation of Hydrogen and Degradation of Soluble Organic Substances // Russian J. Appl. Chemistry. 2014. Vol. 87. no. 5. pp. 561–566.

8. Nechiporenko A.P. Donorno-akceptornye svojstva poverhnosti tverdofaznyh sistem. Indikatornyj metod. Spb.: Izd-vo Lan, 2017. 2843 p.

9. Issledovanie vozmozhnosti poluchenija vodoroda v processah fotokataliticheskoj degradacii organicheskih zagrjaznitelej vody s ispol'zovaniem Fe-soderzhashhih kompozitov / V.N. Batalova [i dr.] // Vestnik TGU. 2013. no. 366. pp. 197–200.

10. Chuhlomina L.N., Bolgaru K.A., Avramchik A.N. SV-sintez kompozicionnoj keramiki na osnove β -sialona s ispol'zovaniem splava Fe-Si-Al // Ogneupory i tehnicheskaja keramika. 2013. no. 1–2. pp. 15–19.