



**Pannon Egyetem  
Kari Tudományos Diákköri Konferencia  
2024**



**Fém-szulfiddal módosított grafitszerű szén-nitrid  
fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata**

Készítette: Ferencz Orsolya

Témavezető: Dr. Fodor Lajos

Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Környezeti és Szervetlen  
Fotokémiai Kutatócsoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2024. 04. 10.



# Tartalomjegyzék

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Bevezetés.....</b>                                                        | <b>1</b>  |
| <b>2. Irodalmi áttekintés.....</b>                                              | <b>3</b>  |
| <b>2.1. A heterogén fotokatalízis fejlődésének története.....</b>               | <b>3</b>  |
| <b>2.2. A heterogén fotokatalízis .....</b>                                     | <b>3</b>  |
| 2.2.1. A rekombináció csökkentése .....                                         | 6         |
| <b>2.3. H<sub>2</sub>-fejlesztés H<sub>2</sub>S-bontásával.....</b>             | <b>7</b>  |
| <b>2.4. Fenilalanin fotokatalitikus lebontása .....</b>                         | <b>8</b>  |
| <b>2.5. Leggyakrabban alkalmazott fotokatalizátorok.....</b>                    | <b>9</b>  |
| 2.5.1. Fém-szulfid katalizátorok .....                                          | 10        |
| 2.5.2. Grafitos szén-nitrid (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) .....            | 10        |
| 2.5.3. Fém-szulfiddal módosított g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....          | 11        |
| <b>3. Mérési módszerek .....</b>                                                | <b>13</b> |
| <b>3.1. Felhasznált anyagok .....</b>                                           | <b>13</b> |
| <b>3.2. Katalizátorok előállítása .....</b>                                     | <b>13</b> |
| <b>3.3. IR, SEM, EDS és DRS mérések .....</b>                                   | <b>14</b> |
| <b>3.4. Fotokatalitikus H<sub>2</sub>-fejlesztési mérések körülményei .....</b> | <b>15</b> |
| <b>3.5. Fenilalanin oldat lebontásának körülményei .....</b>                    | <b>16</b> |
| <b>4. Eredmények és értékelésük .....</b>                                       | <b>18</b> |
| <b>4.1. IR elemzések .....</b>                                                  | <b>18</b> |
| <b>4.2. Röntgen diffrakciós mérések.....</b>                                    | <b>19</b> |
| <b>4.3. SEM-EDS elemzések.....</b>                                              | <b>20</b> |
| <b>4.4. Diffúz reflexió vizsgálata .....</b>                                    | <b>22</b> |
| <b>4.5. H<sub>2</sub>-fejlesztési mérések .....</b>                             | <b>24</b> |
| <b>4.6. Lebontási vizsgálatok.....</b>                                          | <b>26</b> |
| <b>5. Összefoglalás .....</b>                                                   | <b>30</b> |
| <b>Köszönetnyilvánítás .....</b>                                                | <b>31</b> |
| <b>Irodalomjegyzék .....</b>                                                    | <b>32</b> |



# 1. Bevezetés

Napjainkban az emberiséget legjobban foglalkoztató témák egyike a környezetvédelem, azon belül is az energiaforrások problémája. Az utóbbi évtizedekben a világ energiaszükséglete a folyamatos fejlődés következtében drasztikusan megnövekedett, és előreláthatólag a jövőben még tovább fog emelkedni.

Földünk fosszilis tüzelőanyagai nem állnak rendelkezésünkre végtelen mennyiségben, és az sem segít, hogy az emberiség jóval nagyobb ütemben fogyasztja azokat, mint ahogy újra tudnának termelődni. Ebből az okból kifolyólag már jó ideje foglalkoztatja az emberiséget az alternatív energiaforrások utáni kutatás, hogy fokozatosan áttérve rájuk, helyettesíteni tudjuk az eddig hagyományosnak tekintett fosszilis tüzelőanyagokat.

A napjainkban felhasznált megújuló energiaforrások között az egyik legelterjedtebb a napsugárzás hasznosítása. A legnagyobb mennyiségben jelenlévő energiaforrásnak tekinthetjük, hiszen Földünk bármely pontjáról hozzáférhetünk, bár földrajzi helyzettől függően különböző mértékben. A napenergia hasznosításával kapcsolatban számos kutatás irányul a vízbontás hatékonyságának növelésére.

A víz bontása során hidrogéngáz keletkezik, ami egy új, alternatív megoldást nyújtana az emberiség jövőbeli energiaszükségleteinek kielégítésére, ráadásul ez a zöld energiaforrás gyakorlatilag korlátlan mennyiségben előállítható lenne. A víz mellett, a főként az iparban melléktermékként keletkező, kén-hidrogénből is nyerhető ki hidrogén a napsugárzás segítségével. A kén-hidrogén az emberi szervezetre mérgező hatású gáz, amely nagy mennyiségben fordul elő a földgázban, valamint jelentős mellékterméke a kőolaj finomításának. Feldolgozása jelenleg főként Clauss-eljárással történik, amely során annak hidrogén-tartalma vízzé alakul.

Földünk energiaigényének kielégítésén kívül hasonlóan komoly problémát jelent a különböző ipari folyamatok során keletkező temérdek szennyezőanyag és melléktermék, amely felhalmozódik környezetünkben. Ezek ártalmatlanítására nyújthat megoldást a heterogén fotokatalitikus lebontás, amely során napfény segítségével játszódik le a különböző szennyezőanyagok oxidációja, illetve ennek során történő lebontása.

Az utóbbi évtizedekben drasztikusan megnövekedett a járműhasználat, amelynek következtében a levegőszennyezés mértéke is nőtt a járművek kipufogógázaiból származó

káros nitrózus-gázok miatt. Emellett az ipari tevékenységek és a hulladékkezelési folyamatok is nagy mértékben járulnak hozzá légkörünk szennyezéséhez.

Az élővizeinkbe kerülő szennyezőanyagok is jelentős gondot jelentenek, elsősorban a különböző festékanyagok és vegyszerek, amelyek az esetek többségében mérgező, karcinogén anyagok és további szennyezés okozása nélkül nehezen távolíthatók el, vagy bonthatók le a napjainkban elterjedt módszerek alkalmazásával.

Ezen problémák orvoslására számos kutatás indult a heterogén fotokatalízis fejlesztésére és minél jobban működő katalizátorok létrehozására, amely egy, az eddigieknél hatékonyabb és környezetbarátabb módszert jelentene a hidrogén előállítására, illetve a felhalmozódott szennyezőanyagok lebontására.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. A heterogén fotokatalízis fejlődésének története

Elsőként az 1960-as években kezdtek el olyan elektromos áramot mellőző módszerek keresésével foglalkozni, amelyeket a víz bontására tudnak felhasználni. 1972-ben a japán Fujishima és Honda érte el a fotokatalízis történetének első nagy mérföldkövét, amikor bármiféle külső feszültség használata nélkül sikerült hidrogénre és oxigénre bontaniuk a vizet. Ehhez egy Xe lámpát alkalmaztak ( $< 415\text{ nm}$ ), a folyamat pedig egy elektrokémiai cellában ment végbe, ahol Pt katódot és  $\text{TiO}_2$  anódot használtak. A katódon hidrogén, az anódon pedig oxigén fejlődött, valamint a módszer felfedezésének tényén kívül egy másik érdemleges tény is megfigyeltek, ugyanis a  $\text{TiO}_2$  elektród a reakciót követően egyáltalán nem mutatta jelét a bomlásnak, még hosszas bevilágítás esetén sem. Ezt a jelenséget Honda-Fujishima effektusnak nevezték el [1].

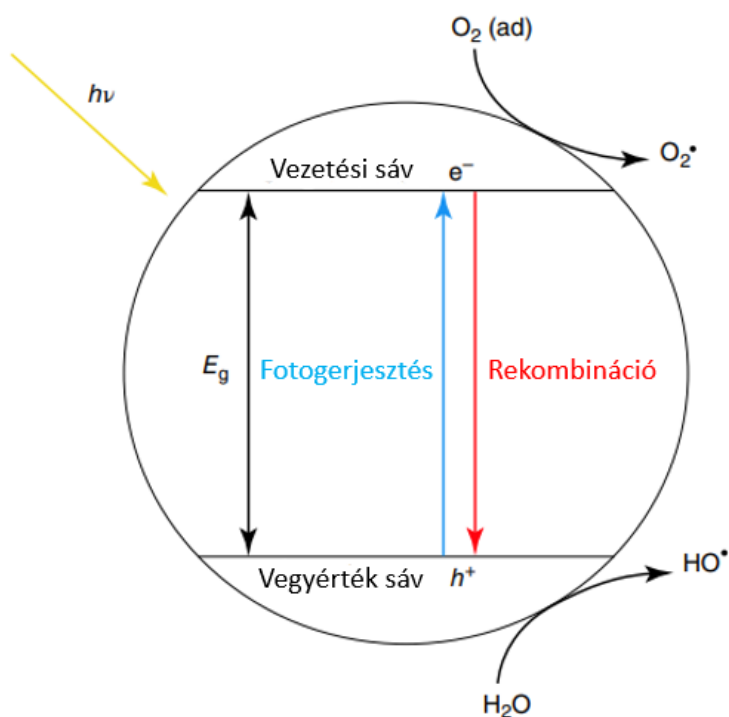
Napjainkra számos különböző felhasználási módja ismert a fotokatalízisnek, ezek közé tartozik a korábban említett  $\text{H}_2\text{S}$  vagy  $\text{H}_2\text{O}$  bontása, illetve több tanulmányt is írtak az évek során a  $\text{CO}_2$  redukciójáról fotokatalízis segítségével. Ezek a kutatások elsősorban azzal foglalkoznak, hogy a szén-dioxidot átalakítsák olyan anyagokká vagy energiahordozókká, amelyeket utána hasznosítani tudnak az iparban (pl.: metanol) [2]. Jelentős kutatási terület a szerves szennyezőanyagok (gyógyszeripari vagy textilipari hulladékok) vagy ezek modellanyagainak (fenilalanin, metilénkék, rodamin B) fotokatalitikus lebontása, mineralizációja.

### 2.2. A heterogén fotokatalízis

A „fotokatalízis” kifejezés egy a szakirodalomban általánosan elfogadott megnevezése azoknak a reakcióknak, amelyek során a felhasznált katalizátor önmagában nem hatékony, azonban fotogerjesztés hatására azzá válik. A pontosabb megnevezés ezekre a reakciókra a „fotoindukált katalízis” lenne. Egy másik különbség a fotokatalízis során alkalmazott katalizátorok és a hagyományos katalizátorok között, hogy az utóbbival ellentétben a fotokatalizátoroknak nincsen aktív helyük, ennek következtében pedig a reakció sebessége nem az érintkezési felülettől függ, hanem inkább a bevilágításra használt fény intenzitásától vagy a katalizátor által elnyelt fénymennyiségtől [3].

A fotokatalizátort érő fény hatására annak egy, a vegyérték sávján (Valence Band (VB)) található elektronja gerjesztett állapotba kerül, így átkerül a magasabb energiaszintű vezetési

sávra (Conduction Band (CB)), miközben egy pozitív töltésű lyukat ( $h^+$ ) hagy maga mögött. Ezt követően mind a CB-ban lévő elektron, mind pedig a lyuk a félvezető szemcse felületére vándorolhat, ahol elektronátadási reakcióban vehet részt. E folyamatokkal verseng az elektron-lyuk rekombináció, amely mind a felületen, mind a szemcse belsejében lejátszódhat (1. ábra). A VB és a CB energiaszintjei között helyezkedik el az ún. tiltott sáv (Band Gap (BG)), amely energiatartományban nem tartózkodhatnak elektronok [3].



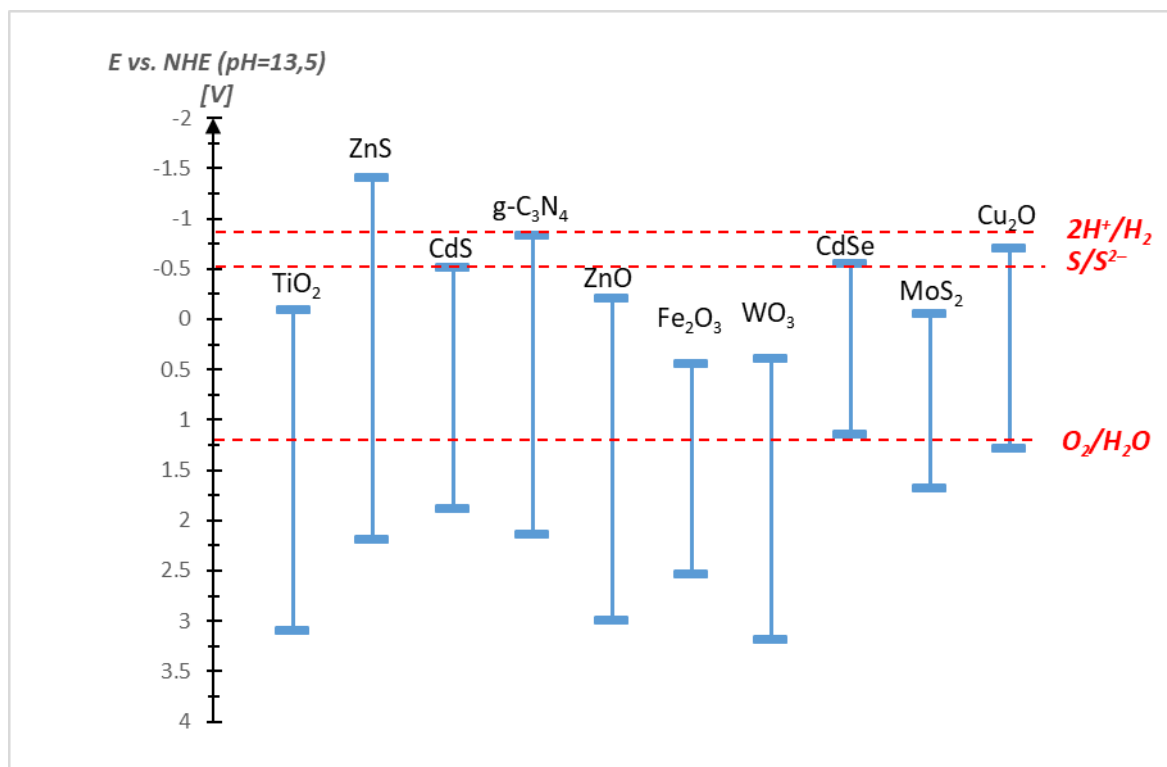
**1. ábra:** A fotokatalizátorban végbemenő folyamatok ábrázolása [4].

Minél nagyobb a CB energiaszintje (negatívabb a redukciós potenciálja), annál erősebb redukáló hatása van a CB elektronnak, és minél alacsonyabb a VB szintje, annál erősebb oxidálószerként viselkedhet a VB-beli lyuk. A fotokatalizátor CB és VB potenciáljai tehát meghatározzák, hogy milyen redoxi reakciókban lehetnek hatékonyak, a két sáv közötti energiakülönbség pedig meghatározza az alkalmazható fényforrást. Minél szélesebb a tiltott sáv, annál nagyobb energiájú fotonra van szükség ahhoz, hogy az elektronokat a vegyérték sávból a vezetési sávba juttassuk.

Amiatt, hogy napenergiát lehessen hasznosítani, az utóbbi időben a legtöbb fotokatalitikus hidrogénfejlesztéssel foglalkozó kutatás során olyan katalizátorokat részesítették előnyben, amelyek a látható fény tartományában aktívak ( $BG < 3,0$  eV). Az említett alapvető tulajdonságokon kívül a katalizátorok kiválasztásának fontos szempontjai a megfelelő

fotostabilitás, kicsi elektron-lyuk rekombinációs sebesség, alacsony költségvetés a technológiai kivitelezésük szempontjából, valamint ne legyenek toxikusak.

A fotokatalizátorként alkalmazott félvezetők közül leggyakrabban a kiváló fotostabilitású és olcsó  $\text{TiO}_2$ -ot, a nagy negatív CB potenciállal rendelkező grafitszerű szén-nitridet ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ), valamint a látható fény tartományában is kimagasló hatékonyságot mutató CdS-alapú kompozitokat vizsgálták. A tiszta CdS használata azonban önmagában nem bizonyult előnyösnek, ugyanis a fotogerjesztés során keletkező elektron-lyuk párok nagy mértékű rekombinációja miatt alacsony az aktivitása, valamint savas és semleges közegben hajlamos a fotodegradációra, ami korlátozza a felhasználhatóságát. Ezt a fellépő problémát különböző módszerekkel igyekeztek orvosolni, például Chu és munkatársai a CdS-et polimer mátrixba ágyazták [6], de leggyakrabban nemesfémekkel [7] [8] vagy más fémszulfidokkal módosítják [6] [7].



**2. ábra:** Különböző katalizátorok tiltotsáv-szélessége és pozíciója [5].

Az utóbbi lehetőségen belül nagy érdeklődést váltott ki a CdS és a ZnS kombinációja. Ahogy a 2. ábraáról is látszik, a tiszta CdS vezetési sávjának potenciálja nem elég negatív ahhoz, hogy a vizet redukálja lúgos közegben. Bár a tiszta ZnS CB potenciálja már kellően negatív, de a tiltotsáv-szélessége túl nagy ahhoz, hogy látható fénnel gerjeszthető legyen. A CdS és a ZnS együtt kristályosításával azonban olyan homogén kompozitot kaphatunk, amelynek a CB

potenciálja a ZnS-éhoz közeli, a tiltotsávszélessége pedig alig nagyobb a CdS-énál, így hidrogénfejlesztésre látható fénnel gerjesztve is alkalmas. Mindezt az teszi lehetővé, hogy mind a ZnS, mind a CdS szfalerit rácsban kristályosodik, ahol korlátlanul tudják a Zn- és Cd-ionok egymást helyettesíteni.

### **2.2.1. A rekombináció csökkentése**

Bármennyire is optimális a tiltott-sáv szélessége, és annak pozíciója, legtöbbször így is elkerülhetetlen, hogy a fotokatalízis során keletkezett elektron-lyuk párok rekombináldjanak. Ezekben az esetekben a fotokatalizátor aktivitásának növelését úgy tudjuk elérni, ha csökkentjük a töltésrekombináció mértékét azzal, hogy elősegítjük az elektronok és/vagy a lyukak csapdázódását. Ezt elérhetjük, ha a katalizátor felületét vagy fő tömegét módosítjuk pl. dópólással [3] [4] vagy különböző katalizátorokat együtt alkalmazva, ún. heteroátmenetet (heterojunction) hozunk létre.

A rekombináció megelőzésének egy hatékony megoldása, ha csapdázzuk a vezetési sávra érkező elektronokat. Ez kétféleképpen valósítható meg, az első módszer esetében egy két komponensből álló heteroátmenetet (heterojunction) képző félvezetőt hozunk létre, ahol az egyik alkotó vegyérték sávja és vezetési sávja el van tolódva az egyik irányba a másikéhoz képest. A sávok közti különbség azt eredményezi, hogy az elektronok a magasabb energiaszintű helyekről az alacsonyabb energiájúakra vándorolnak, míg a lyukak ezzel ellentétesen, a magasabb energiájú helyekre kerülnek át. Valójában itt is a magasabb energiaszinten lévő elektron tölti be az alacsonyabb szinten lévő lyukat, így az elektronhiány magasabb energiánál jelenik meg. Így a töltések szét lesznek választva egymástól, ami meglehetősen lecsökkenti a rekombinálódásuk valószínűségét [9].

CdS-ZnS rendszerben is alakulhat ki ilyen heteroátmenet, a két anyag hasonló kristályszerkezetének köszönhetően. Mindkettőnek van egy köbös (szfalerit (ZnS), wurtzit (CdS)) és egy hexagonális (wurtzit (ZnS), greenokit (CdS)) szerkezete, amelyekben a  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{Zn}^{2+}$  ionok helyettesíteni tudják egymást hasonló méretük miatt. A köbös szerkezetnek kissé alacsonyabb energiáknál helyezkedik el mind a vezetési, mind a vegyérték sávja a megfelelő hexagonális formához képest. A CdS-ZnS szobahőmérsékleten történő előállítás során nagyrészt köbös szfalerit szerkezet képződik, mivel az termikusan stabilabb. Bár a wurtzit termodinamikailag csak igen magas hőmérsékleten (1000 °C felett) stabilabb, hidrotermiás hőkezelés során néhány százalékban már 140–200 °C körül megjelenik. Ily módon váltakozó szfalerit-wurtzit ikresedett szerkezet alakulhat ki. Ezek a síkhibák ideális heteroátmenetet

eredményeznek, ami nagy mértékben lecsökkentheti a rekombináció bekövetkezésének a valószínűségét [15].

Az elektron csapdázásának egy másik lehetősége, amikor segédkatalizátort viszünk fel a főkatalizátorra, ezzel módosítva annak felületét. Ilyenkor a főkatalizátor vezetési sávjának a segédkatalizátoréhoz képest magasabb energiaszinten kell elhelyezkednie, így a főkatalizátor fotogerjesztését követően annak vezetési sávbeli elektronjai a segédkatalizátorra kerülnek. A lyukak helyzete eközben nem változik, így a folyamat során megtörténik a töltésszeparáció. Komoly figyelmet kell fordítani arra, hogy milyen anyagokat használunk a folyamat során, hiszen nem szabad túlságosan lecsökkenteni a vezetési sáv szintjét, mert akkor a kémiai hajtóerő nagysága is csökkenni fog. Ehhez hasonló módon olyan segédkatalizátort is alkalmazhatunk (pl.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , [5]), ahol segédkatalizátor gyenge redukálószer, és az oxidációs potenciálja kissé negatívabb, mint a főkatalizátor VB potenciálja, így a lyukak csapdázására alkalmas. Ebben az esetben a főkatalizátor CB elektronjainak energiaszintje nem csökken, így a töltésszeparáció után is megmarad a nagy negatív redukciós potenciál.

A segédkatalizátorok egy további előnye mellett, hogy a csapdázódás kialakításával csökkentik a rekombináció mértékét, az, hogy csökkenthetik a hidrogén leválásakor kialakuló túlfeszültséget. Viszont ezen előnyei ellenére sem szabad túl nagy arányban alkalmazni segédkatalizátorokat, mivel minél nagyobb mennyiségben van jelen, annál jobban lefedí a főkatalizátor felszínét, ezáltal kevesebb foton éri azt el a megvilágítás során, így lecsökkentve a fotogerjesztett elektron-lyuk párok képződésének hatékonyságát. Ez azt jelenti, hogy az olyan segédkatalizátorokat érdemes használni, amelyek már kis mennyiségben is kifejtik hatásukat.

E célra általában nemesfém nanokristályokat alkalmaznak, azonban mivel ez igencsak megnöveli a költségeket, több kutatást is folytatnak arról, miként lehetne ezeket nemesfémet nem tartalmazó segédkatalizátorokkal helyettesíteni. Legtöbbször különböző szulfidokkal és hidroxidokkal próbálkoztak, a legjobbnak ezek közül a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  bizonyult a hidrogénfejlesztés hatékonyságának megnövelése szempontjából [9] [10].

### **2.3. $\text{H}_2$ -fejlesztés $\text{H}_2\text{S}$ -bontásával**

Az évek során különböző módszereket fejlesztettek és próbálták ki, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  fotokatalízissal történő bontását még hatékonyabbá tegyék. Többek között számos olyan kutatást is folytattak, mely során  $\text{Na}_2\text{S}$  és  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oldatot használtak reakcióközegként a fém-

szulfid katalizátorral történő hidrogénfejlesztéshez, amelyek több okból is sikeresnek bizonyultak [9] [11].



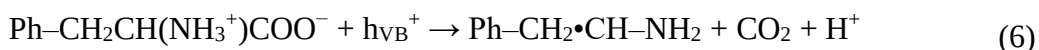
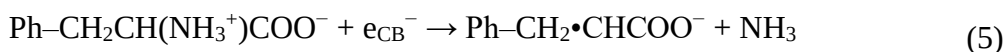
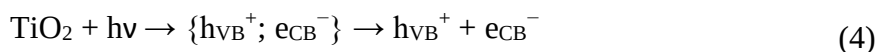
Miközben a vezetési sávban lévő elektronok a vizet redukálják (1), visszamaradt VB beli lyukak a szulfidionokat oxidálják (2) kénkiválást eredményezve. Mivel a kén a katalizátor felületén megtapadva jelentősen csökkenti annak aktivitását, nagyon fontos annak azonnali elreagáltatása. Ennek érdekében a lebontandó oldatban szulfition-felesleget alkalmaznak, ami lúgos közegben a kivált kénnel gyors reakcióban tioszulfát-iont eredményez (3), így hosszú távon növelik a katalizátor stabilitását [11].

## 2.4. Fenilalanin fotokatalitikus lebontása

Fotokatalitikus lebontás során a szennyezőanyagok bemutatására számos különböző modellvegyület alkalmazható, ezek közül a legelterjedtebbek a különféle festékanyagok, mint a metilénkék és a rodamin B, valamint szintén gyakori a fenilalanin használata.

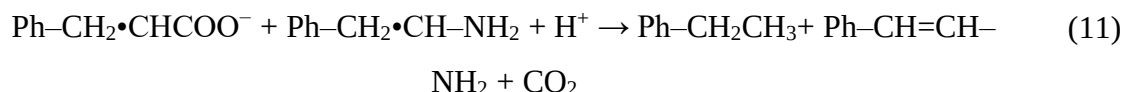
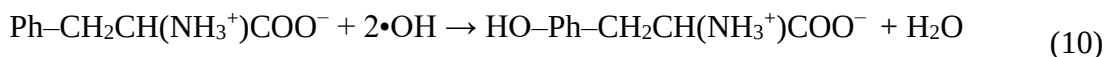
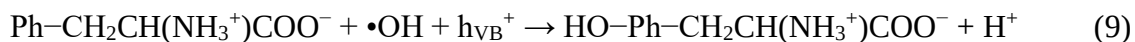
Munkám során az utóbbi modellvegyület, az L-fenilalanin lebontását figyeltem meg. A folyamat mechanizmusát kutatócsoportunk néhány évvel ezelőtt vizsgálta  $\text{TiO}_2$  katalizátor alkalmazásával, mind aerob, mind anaerob körülmények között, ám az előbbi jóval hatékonyabbnak bizonyult. [12]

A foton elnyelődését követően a következő gyökképződéssel járó reakciók játszódnak le a rendszerben:



A fenilalanin bomlását elindíthatja közvetlenül a katalizátor fotogerjesztésekor képződő elektron vagy lyuk (4)-(6), vagy a vízmolekulák, illetve hidroxid-ionok és pozitív töltésű

lyukak reakciójakor létrejövő hidroxil-gyökök (7)-(8) támadják meg a fenilalanint. A folyamat során hidroxifenilalanin (9)-(10), esetenként dihidroxifenilalanin képződik. A primer termékként keletkező gyökök reakcióba léphetnek egymással közvetlenül (11), vagy láncreakciók folyamán.



Lejátszódhatnak a fentebb kiemeltéken kívül más reakciók is, azonban csak sokkal kisebb valószínűséggel. Előfordulhat, hogy a hidroxil-gyökök megtámadhatják a molekula alifás részén található szénatomokat is, amely egy hidrogén kilépésével járó folyamat, valamint különböző mellékreakciók is végbe mehetnek, mint például a képződő gyökök dimerizációja.

A képződő hidroxifenilalanin, illetve dihidroxifenilalanin jelenléte egyértelműen kimutatható spektroszkópai vizsgálatok során, az adszorpciós görbén megjelenő, rájuk jellemző karakterisztikus csúcsok miatt.

Továbbá az eddigieken kívül megfigyelték, hogy a vezetési sáv elektronjai reakcióba léphetnek a levegő oxigénjével, és szuperoxid-gyökanion képződik (12).



Az eddigiekben feltüntetett folyamatok során képződő  $\bullet\text{OH}$  és  $\text{O}_2^{\bullet-}$  gyökök a dihidroxifenilalanin molekulák esetén gyűrűnyitást idéznek elő. Fontos kiemelni, hogy a gyűrű felnyílása kizárólag aerob körülmények között volt megfigyelhető, hiszen csak ebben az esetben képződnek nagy mértékben oxigéntartalmú reaktív gyökök. [12]

## 2.5. Leggyakrabban alkalmazott fotokatalizátorok

A különböző katalizátoroknak több feltételnek is meg kell felelnie ahhoz, hogy hatékonyan lehessen felhasználni hidrogén fejlesztésére, illetve szennyezőanyagok lebontására. A legfontosabb, hogy minél kisebb legyen a tiltott sáv szélessége, mert így kevesebb energia is elegendő annak áthidalására, vagyis a folyamat látható fény mellett is végbemegy. Figyelni kell arra, hogy a katalizátor fotostabil legyen, vagyis ne léphessen fel olyan helyzet, hogy a keletkezett elektron vagy lyuk redukálja, illetve oxidálja magát a katalizátort. Emellett a

katalizátor tiltott sávjának energiaszintbeli elhelyezkedése is alapvető fontosságú. Például, ha a katalizátort hidrogénfejlesztésre szeretnénk használni, akkor a VB redukciós potenciáljának negatívabbnak kell lennie, mint a  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  folyamat redoxipotenciálja. Természetesen azt sem hagyhatjuk figyelmen kívül, hogy milyen esetleges környezetszennyező hatással léphet fel a használatakor, illetve mennyire veszélyes az emberre nézve.

### **2.5.1. Fém-szulfid katalizátorok**

Több tanulmány is kimutatta már a különböző szulfidok katalizátorként való alkalmazásának hatékonyságát. Megfigyelték, hogy a kis tiltottsáv-szélességgel rendelkező fém-szulfidok már látható fényben is kedvezőnek bizonyultak a fotokatalízissel történő hidrogénfejlesztés szempontjából. Közülük a CdS-ot alkalmazzák a leggyakrabban, elsősorban a viszonylag kicsi, 2,4 eV-os tiltott sáv szélessége miatt. Ezen felül optikai és elektromos tulajdonságai miatt is kiemelkedik a többi katalizátor közül. Azonban hajlamos a fotodegradációra, ami a hidrogénfejlesztés hatékonyságának csökkenéséhez vezethet, emiatt pedig önmagában nem kedvező fotokatalizátorként való használatra [9] [13].

Ezen okból kifolyólag több kutatást is folytattak nemesfémekkel, illetve más fém-szulfidokkal módosított CdS katalizátorral, különösen nagy érdeklődés irányult a ZnS-dal való módosítás felé. A ZnS megfelelő redoxipotenciál értékkel rendelkezik ahhoz, hogy még lúgos közegben is képes legyen hidrogént fejleszteni, azonban túl széles a tiltott sávja, így csak UV fénnel gerjeszthető, látható fénnel nem. Ennek a problémának az orvoslására több kutatócsoport is kísérletezésbe kezdett a két fém-szulfid hatékony kombinálásának céljával, melyek sikerrel zárultak [13].

### **2.5.2. Grafitos szén-nitrid (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)**

Az elmúlt időszakban a grafitos szén-nitrid különösen nagy népszerűségnek örvendett, mivel igencsak ígéretes fotokatalizátornak mutatkozik, tekintve egyszerű és olcsó előállítását, magas stabilitását, valamint nem túl széles, 2,7 eV-os tiltott sávját. Ezen felül sokkal környezetbarátabb és kevésbé toxikus, mint más, nehézfémeket tartalmazó katalizátorok, mint például a korábban tárgyalt CdS és ZnS, vagy a gyakran segédkatalizátorként alkalmazott  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [14].

Azonban a sok kedvező tulajdonsága mellett van néhány hátránya is a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-nek, amelyek miatt mégsem bizonyult olyan hatékonynak. Egyrészt a képződő elektron-lyuk párok csak kis mértékben különülnek el egymástól, így nagy mértékű a rekombinálódás valószínűsége, másrészt viszonylag kis méretű felülettel rendelkezik. Ezen tulajdonságai miatt meglehetősen

alacsony fotokatalitikus aktivitást mutat, így ennek növelése érdekében számos kutatás indult a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eredményes módosítása és fejlesztése érdekében [14].

### 2.5.3. Fém-szulfiddal módosított g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Többen is kísérleteztek korábban a grafitos szén-nitrid módosításával, különböző fém-szulfidok, elsősorban a CdS segítségével. A kutatócsoportok azzal a céllal kezdtek ezzel a témával foglalkozni, hogy képesek legyenek ötvözni a két anyag kedvező tulajdonságait, miközben kiküszöbölik a katalizátorok módosítások nélküli használatakor felmerülő hátrányait, ezzel növelve a hidrogénfejlesztő hatékonyságukat.

A következőkben néhány ilyen kutatást fogok részletezni, bemutatni az általuk készített katalizátorokat, valamint ismertetni az eddig elért eredményeiket.

Zhang és társai g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-del bevont CdS nanoszálakat készítettek. A különböző mintákban a grafitos szén-nitrid aránya a CdS-hoz viszonyítva 0, 0,5, 1, 2, 3, illetve 4 tömegszázalékos volt, amelyeket Pt-val is módosítottak. A vizsgált fotokatalitikus reakciók során 50 mg katalizátort szuszpendáltak 80 ml 0,25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-ot és 0,35 M Na<sub>2</sub>S-ot tartalmazó oldatban, majd az oxigénmentes környezet megteremtése érdekében nitrogént buborékkoltattak át a rendszeren. A bevilágítás, folyamatos kevertetés mellett történt. Fényforrásként egy 350 W teljesítményű xenonlámpát használtak 420 nm-es vágószűrővel kiegészítve [7].

Az előállított katalizátorok meglepően stabilnak bizonyultak annak ellenére, hogy a bevilágítás áldozati reagenstől mentes közegben történt. A g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jelenlétében jelentősen megnövekedett a CdS hidrogénfejlesztő képessége, a legmagasabb értéket a 2 tömegszázalékos összetétel esetében érte el. A hidrogénfejlesztő hatékonyság egészen 4152 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> értékig nőtt, miközben a kvantumhasznosítási tényező (quantum efficiency (QE)) 4,3% volt 420 nm-en. Ezt az alábbi képlet alapján határozták meg:

$$QE (\%) = \frac{\text{a reakcióban résztvevő elektronok száma}}{\text{a beeső fotonok száma}} \cdot 100 \quad (13)$$

Az egyenlet a következőképpen is felírható:

$$QE (\%) = \frac{\text{a fejlődő } H_2 \text{ molekulák száma} \cdot 2}{\text{a beeső fotonok száma}} \cdot 100 \quad (14)$$

Továbbá megfigyelték, hogy ha a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mennyiségét 4%-nál tovább növelik, az a katalizátor tulajdonságainak romlásához vezethet [7].

Wang és munkatársai g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdS kompozitokat állítottak elő úgy, hogy különböző mennyiségű CdS nanorészecskéket vittek fel a grafitos szén-nitrid felületére. Az elkészített katalizátorokból 10 mg mintát szuszpendáltak fel, áldozati reagensként trietanolamint használva, amely az így elkészített oldat 20%-át tette ki. A bevilágításhoz 300 W-os xenonlámpát használtak ( $\lambda > 400$  nm) [16].

A minták jelentősen megnövekedett hidrogénfejlesztő hatékonyságot mutattak az eredeti g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hez és CdS nanorészecskékhez képest. A legmagasabb elért érték 1070,9  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  volt, amely nagyjából négyszer nagyobb, mint a tiszta grafitos szén-nitridé. Ezen kívül az elkészült g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdS katalizátorok magas stabilitást és újrahasznosíthatóságot mutatnak, amely ígéretesnek bizonyul a későbbi gyakorlatban való felhasználás szempontjából [16].

Egy kínai kutatócsoport grafitos szén-nitriddel módosított CdS nanorudakat állított elő, Ni(OH)<sub>2</sub>-t alkalmazva segédkatalizátorként. Különböző összetételű mintákat készítettek, majd azt vizsgálták, hogy az így létrehozott g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub>, CdS/Ni(OH)<sub>2</sub>, illetve a CdS@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> katalizátorok közül melyik mutat kedvezőbb tulajdonságokat. A hidrogénfejlesztést 30 ml 10%-os tejsav oldatban végezték el, melyhez 10 mg katalizátort kevertek, ezt követően pedig nitrogéngázt vezettek át a rendszeren, hogy oxigénmentes közeget hozzanak létre. A reakció során egy 5 W teljesítményű LED-et használtak ( $\lambda \geq 420$  nm). A katalizátorok hidrogénfejlesztő hatékonyságának vizsgálatakor a QE értékét is kiszámították, ennek értéke 5,59% volt 420 nm-en [10].

Továbbá, a CdS@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> katalizátor hidrogénfejlesztő hatékonysága jelentős mértékben megnövekedett az eredeti CdS-hoz és g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hez képest, az értéke 1445,58  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ -re emelkedett [10].

A g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> olcsó, környezetbarát fotokatalizátor, de csak UV tartományban gerjeszthető, és akkor is nagy a rekombináció valószínűsége. A CdS-ZnS alapú kompozitok ugyanakkor a látható fény tartományában is aktívak, de rossz vízőldhatóságuk ellenére sem mondhatók környezetbarátnak. Céлом e két katalizátor kombinálása révén olyan – látható fény tartományában is hatékony – fotokatalizátor előállítását és vizsgálata, amelyben jelentősen csökkentem a Cd- és Zn-tartalmat úgy, hogy mind hidrogénfejlesztésre, mind pedig szerves anyagok fotokatalitikus lebontására alkalmas legyen.

### 3. Mérési módszerek

#### 3.1. Felhasznált anyagok

A katalizátorok előállítása során analitikai tisztaságú cink(II)-acetát-dihidrátot (Reanal), kadmium(II)-acetát-dihidrátot (Reanal) és 25%-os  $\text{NH}_3$ -oldatot alkalmaztam. A kísérletekhez felhasznált további anyagok: nátrium-szulfid-nonahidrát (Sigma- Aldrich), nátrium-szulfid (Reanal) tioacetamid (VWR), nikkel(II)-klorid-hexahidrát (Reanal), fenilalanin (VWR).

Az oldatok elkészítéséhez felhasznált vizet Millipore Elix készülékkel állítottam elő, amely a fordított ozmózis elvén működik, majd ezt a vizet tovább tisztította a Millipore MilliQ 50 készülék. A tisztítási folyamat után kapott víz fajlagos ellenállása körülbelül  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ -on) és TOC (szerves széntartalma) 5 ppb alatt van.

Az oldatok oxigénmentesítéséhez legalább 99,999%-os tisztaságú argon gázt használtam, amely kevesebb, mint 5 ppm oxigént tartalmaz.

#### 3.2. Katalizátorok előállítása

A következőkben az elmúlt hónapokban előállított katalizátoraim összetételét, illetve elkészítésük menetét fogom részletezni.

Az alkalkatalizátor előállításához 10 g melamint mértem be egy izzítótégelybe, majd ezt lefedve 4 órán át  $550^\circ\text{C}$ -on hőkezelttem. A mintát ezután mozsárban porítottam, majd a további módosításokig **gCN** névvel ellátva tároltam. A kitermelés 5,45 g volt.

A **gCN** katalizátorral párhuzamosan készítettem el a **gCNS** és **gCNT** mintákat. Az előbbi esetében 10 g melamint és 2 g  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ -t, utóbbi esetében pedig 10 g melamint és 5 ml 0,955 M tioacetamid oldatát mértem ki egy izzítótégelybe, majd mindkét mintát  $550^\circ\text{C}$ -on 4 órát kalcináltam. A **gCNS** katalizátort inhomogenitása miatt mosást követően teflonbéléses autoklávba téve újabb hőkezelésnek vettem alá  $170^\circ\text{C}$ -on 3 órán át. A mintában azonban ezután enyhe ammónia szaga volt érezhető, ami bomlatlan melamin jelenlétére utalt. Ezt pH méréssel igazolni is tudtam, a minta vizes oldata enyhén lúgos kémhatású volt ( $\text{pH}=9$ ). Újabb mosást, centrifugálást, majd szárítást követően a **gCNS** és **gCNT** mintákat porítottam, lemértem, majd eltároltam. Előbbi 3,3 g, utóbbi pedig 5,13 g tömegű lett. Később azonban szerkezeti vizsgálatok során kimutatható volt, hogy a kén egyik katalizátor esetében sem épült be a **gCN** szerkezetébe.

Ezután a gCN katalizátorból kiindulva állítottam elő egy módosított kompozitot, amely során 200 mg mintához 1 ml 0,25 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -t és 1 ml 0,25 M  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ -t adtam, majd 30 perc kevertetést követően 2 ml MQ vizet és 1,5 ml 0,955 M tioacetamid oldatot mértem hozzá. Ezután 80 °C-on újabb 30 percet kevertettem az oldatot. Miután kihűlt, centrifugáltam és mostam a mintát, majd **gCN-CZT** névvel jelöltem.

Készítettem egy nikkellel módosított mintát is, amely esetében 10 g melamint és 0,2025g (1%)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -t mértem be egy izzítótégelybe, majd 550 °C-on 4 órán át hőkezeltam. Mozsárban való porítást követően **gCNNi** névvel tároltam el, 5,79 g kitermeléssel.

Előállítottam egy g- $\text{C}_3\text{N}_4$ -mentes katalizátort is. amely esetben 2,0 ml 0,25 M-os  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -hoz és 2,0 ml 0,25 M-os  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ -hoz 1,5 ml 25%-os  $\text{NH}_3$ -oldatot adtam, majd 5 percig kevertettem mágneses keverővel. Eközben feloldottam 312 mg  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -t (30% feleslegben alkalmazva) 5 ml argonozott MQ vízben, majd az így kapott oldatot cseppenként adagolva hozzáadtam a fém-acetátok oldatához. Ezt újabb 15 perc kevertetés követte, utána pedig kétszer centrifugáltam és mostam a mintát. A továbbiakban **CZS** néven utalok erre a katalizátorra.

A CZS és gCN-CZT minták egy-egy részletét Ni-módosításnak vetettem alá. Előbbi esetében 20 mg katalizátort tartalmazó szuszpenzióhoz 5 ml argonozott MQ vizet és 20  $\mu\text{l}$  0,1 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -ot adtam, majd 20 perc kevertetés után 24 órát állni hagytam. Végül centrifugálást és mosást követően **CZS-Ni** névvel ellátva tároltam a kompozitot. A gCN-CZT katalizátor esetében szintén impregnációs módszert alkalmaztam. 45 mg katalizátort tartalmazó szuszpenzióhoz 1,5 ml MQ vizet és 400  $\mu\text{l}$  25%-os  $\text{NH}_3$ -oldatot, valamint 40  $\mu\text{l}$  0,1 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -ot adtam hozzá. 24 óra állást követően centrifugáltam és mostam a mintát, majd **gCN-CZT-Ni** névvel eltároltam.

### 3.3. IR, SEM, EDS és DRS mérések

Az FT-IR mérések BRUKER Vertex 70 típusú készülék segítségével történtek, platina szorítótüskével ellátott Bruker Platinum márkájú gyémánt-ATR egységen. A spektrumokat 2  $\text{cm}^{-1}$  felbontással, 500 scan átlagolásával készítettük szobahőmérsékletű DTGS detektor használatával. A porított minták IR spektrumait további mintaelőkészítés nélkül vettük fel az ATR egységeken.

A katalizátorok morfológiáját Schottky-field emissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (FEI/ThermoFisher Apreo S) vizsgáltuk nagyvákuumban.

Az energiadiszperzív spektroszkópai (EDS) vizsgálatokat Octane Elect Plus detektorral felszerelt EDAX Ametek készüléssel végeztük.

A diffúz reflexiós színekpek (DRS) felvételéhez integrálgömb-feltéttel felszerelt Specord S600 típusú spektrofotométert használtam.

### 3.4. Fotokatalitikus H<sub>2</sub>-fejlesztési mérések körülményei

A mérésekhez egy 40 ml térfogatú, henger alakú, lapos, kétnyakú, boroszilikát üvegből készült reaktort használtam, amibe minden bevilágítás során 30 ml össztérfogatú szuszpenziót töltöttem. Az oldat mindig 4,0 mmol Na<sub>2</sub>S-ot és 5,2 mmol Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-t (30% felesleget alkalmazva) tartalmazott, 45 mg katalizátor mellett.

A mérések előtt az összeállított oldaton 15 percen át argont vezettem át, oxigénmentes közeg létrehozása érdekében. Fényforrásként 2 db 7 W teljesítményű, látható fényű 6000 K Optonica SP1275 LED-eket használtam. A méréshez használt berendezést a 3. ábra mutatja be.



3. ábra: A bevilágításhoz használt berendezés.

Ahogy az a képen is látható, a reaktorhoz egy pufferedényt csatlakoztattam. A bevilágítás során a reaktorban fejlődő hidrogén tefloncsöveken át távozott ebbe az edénybe, amelyből ezután a keletkező gázzal megegyező térfogatú oldat csepegett le az alatta elhelyezett szedőedénybe. A NaOH-ra azért van szükség a folyamat során, hogy ha véletlenül kijut egy kevés  $\text{H}_2\text{S}$  a reaktorból, akkor megkösse azt. A szedőedényt egy KERN PCB típusú táramérlegen helyeztük el, amely így folyamatosan mérte a lecsöpögő folyadék tömegét, ezáltal a fejlődő  $\text{H}_2$  mennyiségét. Az adatokat egy számítógépes program rögzítette percenként, amely összeköttetésben állt a mérleggel. A rögzített adatokat Microsoft Excel programmal értékeltem ki, ahol számoltam az idő- és katalizátortömeg-egységre eső hidrogénfejlődés sebességét  $\mu\text{mol H}_2/\text{g/h}$  egységben (RHP – rate of hydrogen production).

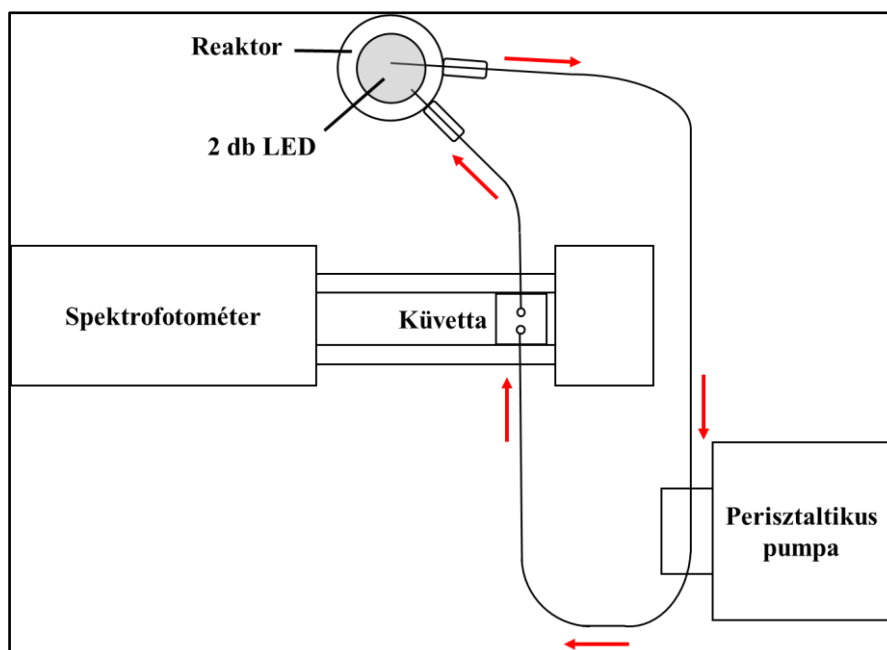
### 3.5. Fenilalanin oldat lebontásának körülményei

A mérésekhez a bevilágítások során is alkalmazott 40 ml térfogatú reaktort használtam, amelybe minden alkalommal 45 mg katalizátort és 35 ml 0,001 M fenilalanin oldatot töltöttem.

A mérőoldat keringetéséhez egy Leadfluid BT100S típusú perisztaltikus pumpát, valamint egy Leadfluid YZ15 típusú feltétet használtam, fényforrásként pedig 2 db 7 W teljesítményű, látható fényű 6000 K Optonica SP1275 LED-eket alkalmaztam.



4. ábra: A lebontási folyamatokhoz használt berendezés.



**5. ábra:** A lebontási folyamatokhoz használt berendezés sematikus vázlata.

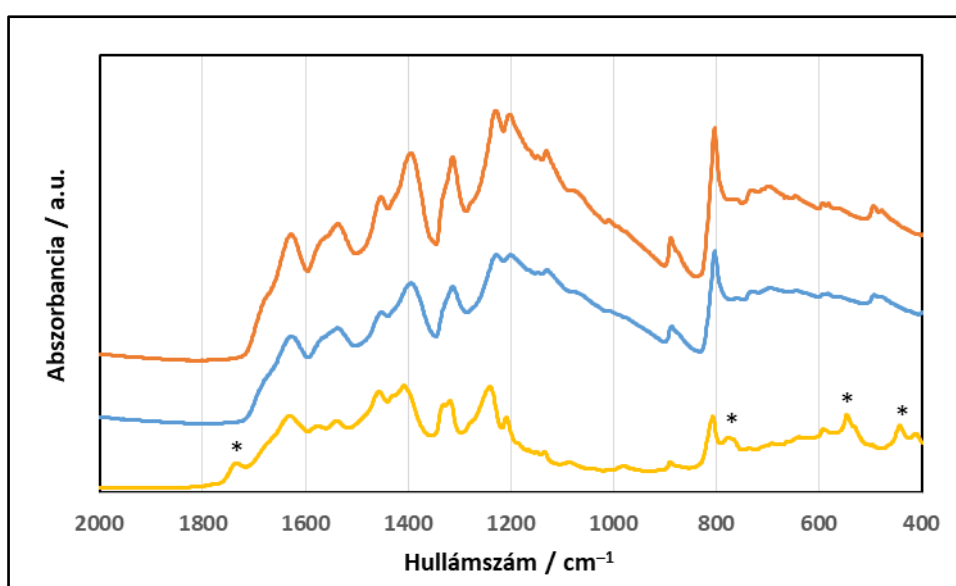
Ahogy a 4. ábra és az 5. ábra is mutatja, a reaktorból egy tefloncsövön át haladt az oldat egy perisztaltikus pumpán keresztül egy 1 cm optikai úthosszúságú átfolyós kvarc küvetába, amelyből azt egy újabb tefloncsővel vezettem vissza a reaktorba, így a reakcióelegy keringetésével folyamatos elemzést tudtam lehetővé tenni mintavétel nélkül. Miután a reakcióelegyet a reaktorba mértem, és összeállítottam a rendszert, legalább 3 órát vártam. Ezalatt beállt az adszorpciós egyensúly, és a katalizátor nagy része leülepedett. Ez utóbbi azért volt fontos, hogy a katalizátor szilárd szemcséi ne zavarják a mérést, illetve a zavaró hatást minimálisra csökkentsük, ami alapvonal-korrekciónal még jól kiküszöbölhető. A katalizátor leülepedését követően kapcsoltam be a perisztaltikus pumpát lassú áramoltatási sebességgel (~2 ml/perc). Mivel a küvetta és a csövek összterfogata is kb. 2 ml, a fotométer kb. 1 perces késéssel mérte a valós abszorbanciát, ami 20 órás rögzítési időtartományánál gyakorlatilag elhanyagolható. Az UV-VIS elnyelési színeképek felvételéhez egy Specord S600 típusú spektrofotométert használtam.

## 4. Eredmények és értékelésük

Az előállított katalizátorok jellemzésére különböző szerkezetvizsgálati módszereket alkalmaztunk, mint például infravörös spektroszkópia (IR), pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), energiadiszperzív spektroszkópia (EDS), diffúz reflexiós spektroszkópia (DRS) és röntgen diffrakciós mérések (XRD).

### 4.1. IR elemzések

Három katalizátor esetében (gCN, gCNT és gCN-CZT) került sor FTIR mérésekre, ezek hullámszám függvényében ábrázolt elnyelési görbéit a 6. ábra mutatja.



**6. ábra:** A módosítatlan gCN (kék), a gCNT (narancessárga) és a gCN-CZT (sárga) kompozitok FTIR színeképei. Az utóbbi színeképen \*-gal jelöltem a CdS-ZnS-hoz rendelhető csúcsokat.

A gCN mintára kapott elnyelési csúcsok helye (1627, 1537, 1453, 1313, 1228, 804 cm<sup>-1</sup>) megegyezik az irodalomban közölt értékekkel [17] [18], amiből arra következtethetünk, hogy a katalizátor előállítása és tisztítása sikeres volt.

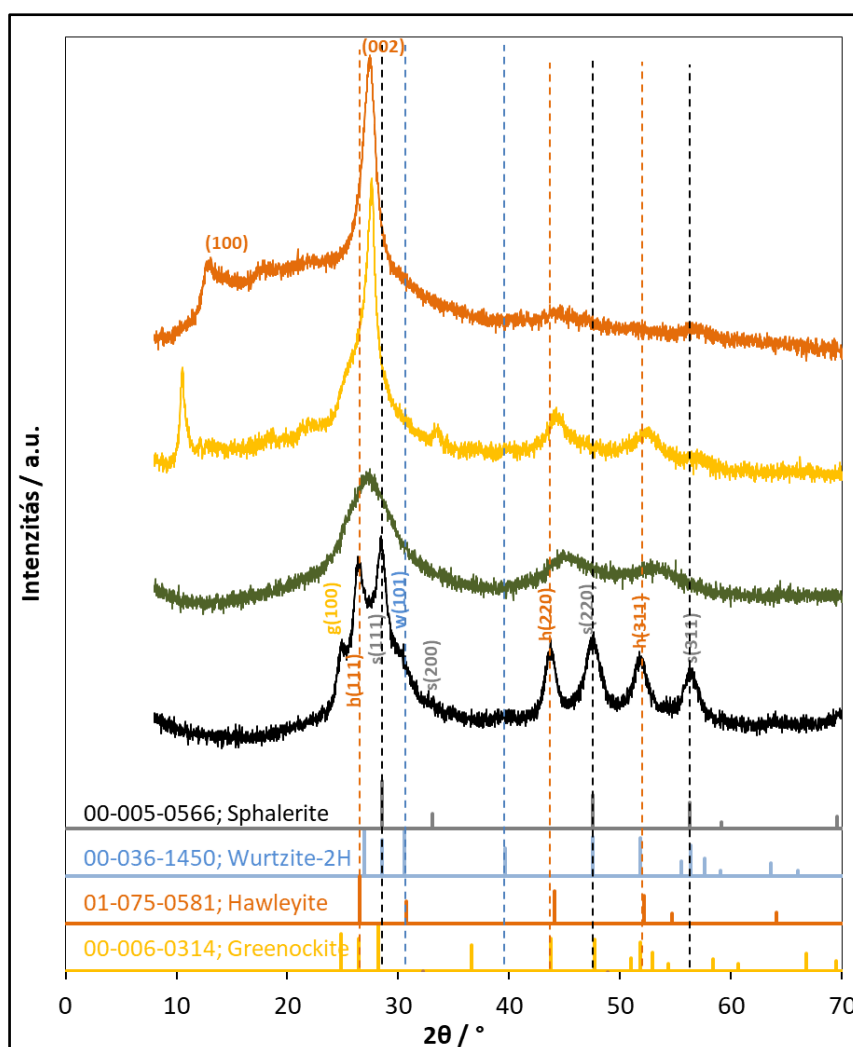
A gCN és a gCNT hasonló energiáknál mutat elnyelést a 400–2000 cm<sup>-1</sup> tartományban, ami arra utal, hogy ezek a minták azonos összetételűek. Ez azonban azt jelenti, hogy a gCNT esetében a tioacetamiddal történő módosítás során nem épült be a kén a katalizátor szerkezetébe. Az EDS elemzések során kapott eredmények összhangban vannak az itt tapasztaltakkal, alátámasztva a feltételezésünket.

Továbbá azt is megfigyeltük, hogy a gCN-nél mért csúcsok a gCN-CZT kompozitnál is megtalálhatók, de kivétel nélkül minden csúcs 3–4 cm<sup>-1</sup> értékkel a nagyobb energiák irányába

tolódott, ami egyértelműen a gCN és a szulfidok közötti jelentős kölcsönhatásra utal. Emellett négy új csúcs is megjelent 1735, 778, 547 és 444  $\text{cm}^{-1}$ -nél, amelyek a  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  katalizátorhoz rendelhetők, ezeket csillaggal jelöltem az ábrán.

## 4.2. Röntgen diffrakciós mérések

Az XRD mérések eredményeit a 7. ábra mutatja be. A g- $\text{C}_3\text{N}_4$  felvételében az irodalom alapján  $13,1^\circ$   $2\theta$  értéknél egy kisebb intenzitású (100) csúcs,  $27,5^\circ$ -nál pedig a legintenzívebb diffrakció (002) várható [19]. Az említett irodalomban bemutatott ábráról továbbá leolvasható  $44^\circ$  és  $57^\circ$ -nál egy-egy kis intenzitású széles sáv is. Az általunk előállított g-CN minta XRD felvétele jó összhangot mutat az irodalmi eredményekkel, ami az FTIR-hez hasonlóan megerősíti a sikeres előállítást.

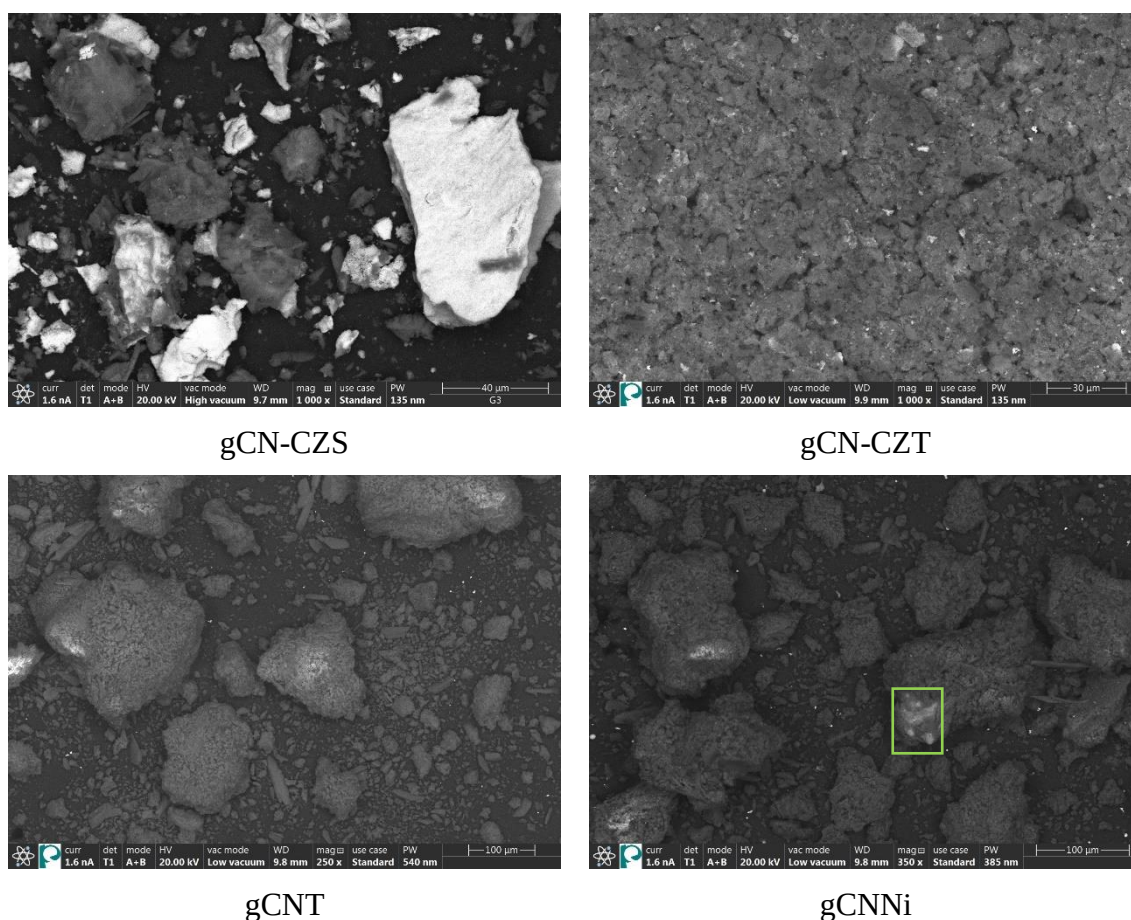


7. ábra: Néhány előállított katalizátor XRD felvétele: referencia -  $\text{CdS-ZnS}$  1:1 molarányú keveréke (fekete), CZS (zöld), gCN-CZT (citromsárga), gCN (narancssárga).

A CZS minta esetében jól látható, hogy a ZnS és a CdS csúcsai nem külön jelennek meg, mint a referenciaként használt CdS-ZnS porkeveréknél, hanem egymás felé eltolódva találhatók  $27,5^\circ$ ,  $44,9^\circ$  és  $53,5^\circ$ -nál. Ebből arra a következtetésre juthatunk, hogy az előállított termékben a  $\text{Zn}^{2+}$  és a  $\text{Cd}^{2+}$  ionok egymást helyettesítve szilárd oldatot alkotnak. Sajnos a  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  (111) legintenzívebb csúcsa  $27,5^\circ$ -nál átlapol a g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (002) diffrakciójával, és emellett  $44\text{--}45^\circ$  környezetében is átlapolást figyelhetünk meg, így a gCN-CZT kompozit felvételének értékelése nehezebb. Az azonban jól látszik, hogy a  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  összes jellemző csúcsa megfigyelhető, amelyek közül az  $53,5^\circ$ -nál lévő egyértelműen csak a CdS-ZnS szilárd oldatára jellemző. Az, hogy ebben az esetben is csak egy csúcs látható a hawleyit és a szfalerit (311) csúcsai helyett, itt is azt jelzik, hogy a Cd- és Zn-ionok egymást helyettesítik a rácsukban.

### 4.3. SEM-EDS elemzések

Az elemzések során készült felvételeken a világosabb részek a nagyobb rendszámú atomok, a sötétebb részek pedig az alacsonyabb rendszámú atomok jelenlétére utalnak. Ezeket a 8. ábra keretein belül tüntettem fel.



8. ábra: A minták visszaszórt elektron detektálási móddal készített SEM felvételei.

Az első képen egy korábbi munkám során előállított katalizátor látható, amelynek előállítási módját nem részleteztem a korábbi fejezetek során. A folyamat meglehetősen különbözött a többi mintától, ugyanis ebben az esetben egy előzetesen szobahőmérsékleten előállított  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  katalizátor és melamin keverékének 2 órán át  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on történő hőkezelésével kaptam a kompozitot.

Megfigyelhető, hogy a világosabb CdS és ZnS, illetve a sötétebb g- $\text{C}_3\text{N}_4$  szemcsék egymástól elkülönülve helyezkednek el, ezzel egy meglehetősen heterogén kompozitot alkotva, emellett hidrogénfejlesztő képessége sem mutatkozott ígéretesnek. Így megbizonyosodva arról, hogy a gCN-CZS fent említett módon történő előállítása nem bizonyult hatékonynak, az idei év során egy homogénebb és hatékonyabb katalizátor előállítását tűztem ki célomnak.

A gCN-CZT megfelelt ezen elvárásoknak, hiszen ahogyan az ábrán is látható, a CdS és ZnS egyenletesen oszlik el a katalizátor felületén. Néhány helyen megfigyelhetők ugyan éles kontúrú kirívóan világos szemcsék, azonban a Zn- és Cd-tartalom nagyrészt a tompább kontúrú világosabb foltok helyén található. Összevetve az FTIR színeképeknél tapasztalt csúcscsúcsoltódásokkal, elmondhatjuk, hogy ezek is beágyazódva helyezkednek el a g- $\text{C}_3\text{N}_4$  szerkezetében. Ezekből arra következtethetünk, hogy szoros kötődés alakult ki a részecskék között, vagyis sikeresnek bizonyult a katalizátor módosítása.

Ezzel szemben a gCNT minta esetén nem tapasztalható ehhez hasonló beépülés, a gCNNi kompozitnál azonban jól látható a nikkell beágyazódása (pl. a 8. ábra zölddel bekeretezett részén). Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy ilyen Ni-tartalmú részek csak elvétve találhatók a mintában. Az elemösszetétel vizsgálata alapján még pontosabb képet kaptunk a katalizátorok összetételét illetően, a kapott adatokat az 1. táblázatban foglaltam össze:

A C:N arány a gCNNi minta esetében jól megközelíti az optimális 3:4 arányt, a többi kompozitnál azonban eltérést tapasztalhatunk, aminek fő oka az lehet, hogy a mintát grafitos ragasztón rögzítettük.

Az EDS elemzés megerősítette a korábbi megfigyeléseinket, amelyek szerint a gCNT előállítása során a kén beépülése nem történt meg. (Ezt az 1. táblázat szürkével jelölt cellájában található érték bizonyítja.) Ez amiatt következhetett be, hogy a TAA már a melamin polimerizációja előtt ( $2\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$  tartományban) elbomlott.

**1. táblázat:** Néhány előállított kompozit nagy területen (1–2 mm<sup>2</sup>) EDS elemzéssel számolt elemösszetétele. (A feltüntetett értékek atom%-ok)

|                  | gCN-CZS | gCN-CZT | gCNNi<br>(zöld keret) | gCNNi | gCNT  |
|------------------|---------|---------|-----------------------|-------|-------|
| <b>C</b>         | 53,6%   | 34,1%   | 40,9%                 | 42,3% | 34,4% |
| <b>N</b>         | 43,7%   | 62,6%   | 55,3%                 | 57,6% | 65,6% |
| <b>S</b>         | 0,90%   | 1,75%   | -                     | -     | 0,00% |
| <b>Zn</b>        | 1,00%   | 0,27%   | -                     | -     | -     |
| <b>Cd</b>        | 0,77%   | 1,24%   | -                     | -     | -     |
| <b>Ni</b>        | -       | -       | 3,77%                 | 0,09% | -     |
| <b>ZnS + CdS</b> | 2,68%   | 3,25%   | -                     | -     | -     |

Összehasonlítva a régebben előállított gCN-CZS és az újabb gCN-CZT kompozitok Cd-Zn-S elemösszetételét, megállapíthatjuk, hogy mindkettő kb. 3%-ot tartalmaz összesen ezekből az elemekből, de míg az újabb mintánál a kén mennyisége azt mutatja, hogy a Zn és a Cd teljes mennyisége szulfid formában található, addig a régebben előállított kén-tartalma csak kb. fele az elvártnak. Feltehetően itt részben oxidok alakulhattak ki. Emellett jelentős az eltérés a Cd és Zn egymáshoz viszonyított hányadát illetően, ugyanis a gCN-CZT mintánál a Cd atomszázalékos aránya közel ötszöröse a Zn-ének.

A gCNNi kompozit esetében fontos kiemelni, hogy azon részein, ahol nikkal beágyazódása figyelhető meg (pl. a 8. ábra zölddel bekeretezett részén), közel 4% a Ni mennyisége, azonban a minta egészét tekintve ez az érték csupán 0,09%, ami azt mutatja, hogy igen ritkásan helyezkednek el a nikkalban dús helyek.

#### 4.4. Diffúz reflexió vizsgálata

A diffúz reflexió egy olyan fényvisszaverődési jelenség, amely során egy egyenetlen felületet világítunk meg egy fénysugárral. Ebben az esetben a beeső sugár több különböző szögben éri a felületet, illetve több szögben is verődik vissza róla, ellenben a tükörreflexió jelenségével, amikor mindez egy szögben történik. Továbbá reflexió során a fény nem lép semmiféle kölcsönhatásba az anyaggal, így a visszavert fény hullámhossza megegyezik a beeső fény hullámhosszával.

A Kubelka-Munk elmélet fogalmazza meg a diffúz reflexión alapuló mérések elméleti hátterét [20].

$$k = s * f_{KM} \quad (15)$$

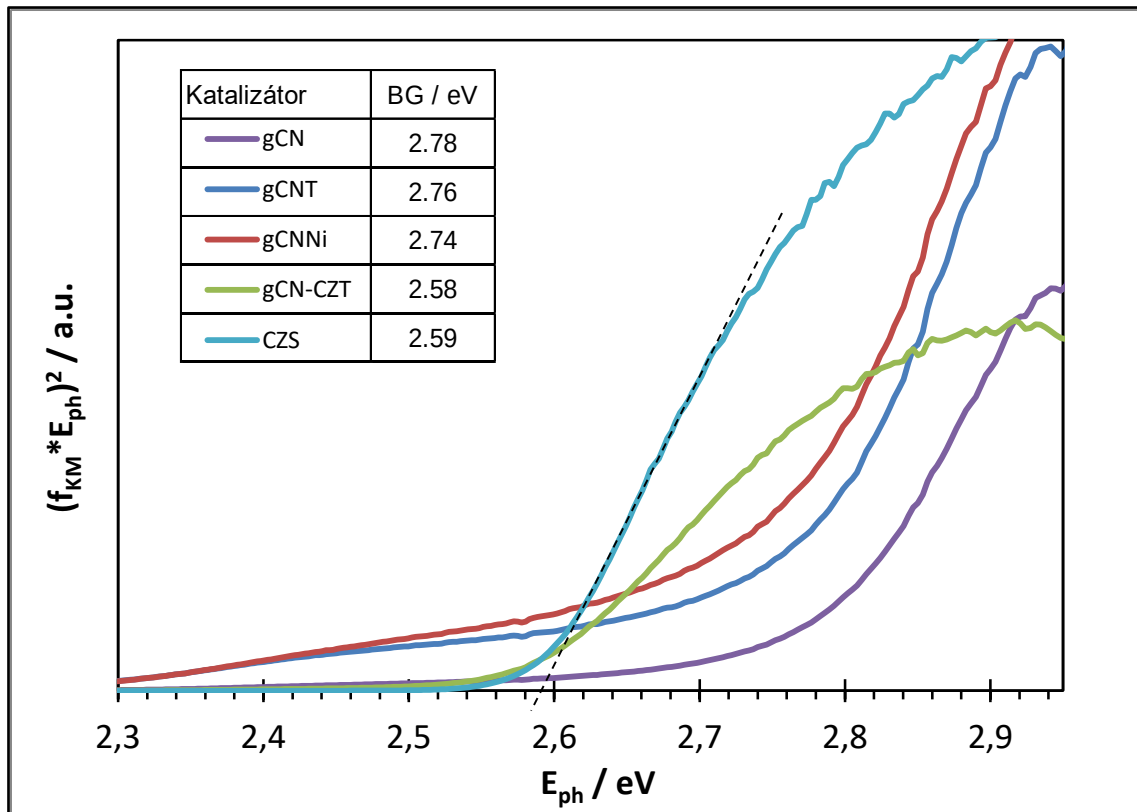
$$f_{KM} = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (16)$$

Ahogy az (15) és (16) egyenletek mutatják, a Kubelka-Munk függvény ( $f_{KM}$ ) teremt kapcsolatot az adszorpciós koefficiens ( $k$ ) és a szórási koefficiens ( $s$ ) között. [21]  $R_{\infty}$  a diffúz reflektált fény számára végtelennek tekinthető vastagságú réteget jelöli, azaz az adott réteg által visszavert fény színeképét.

A tiltotsáv-szélességet (BG) a Kubelka-Munk függvényekből határoztam meg Tauc módszerével. [22] A módszer során  $f_{KM}$  és a gerjesztő foton energiájának ( $E_{ph}$ ) a szorzatának négyzetét ábrázoljuk  $E_{ph}$  függvényében. Az így kapott Tauc-függvény ( $f_{Tauc}$ ) (17) a BG közelében lineárisan változik.

$$f_{Tauc} = (f_{KM} * E_{ph})^2 \quad (17)$$

Amennyiben egyeneseket illesztünk a kapott görbék lineáris szakaszaira, úgy, hogy azok metsszék az x-tengelyt, az adott metszéspontok helyéről grafikusán leolvasható a BG érték. Az így kapott adatokat a 9. ábra tartalmazza.



9. ábra: A különböző katalizátorok Tauc-módszerrel való ábrázolása.

A gCN minta esetében meghatározott tiltotsáv-szélesség energiája megegyezik az irodalomban közölt értékkel, ami az XRD, illetve az FTIR eredményeihez hasonlóan sikeres előállításra utal.

Megfigyelhető, hogy a gCNT katalizátor esetében nem történt jelentős változás, BG értéke közel azonos a gCN mintáéval, ami a többi szerkezetvizsgálati méréssel egyetemben megerősíti a kén beépülésének sikertelenségét.

A gCNNi kompozitnál megfigyelhető az alapvonal minimális elemelkedése, amely feltehetően a Ni(II)-módosítás során bekövetkezett enyhe színváltozásnak volt köszönhető. Azonban a minta halvány szürkés-sárgás árnyalata okozta kisebb eltolódás ellenére, a BG értéket továbbra is a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> határozza meg.

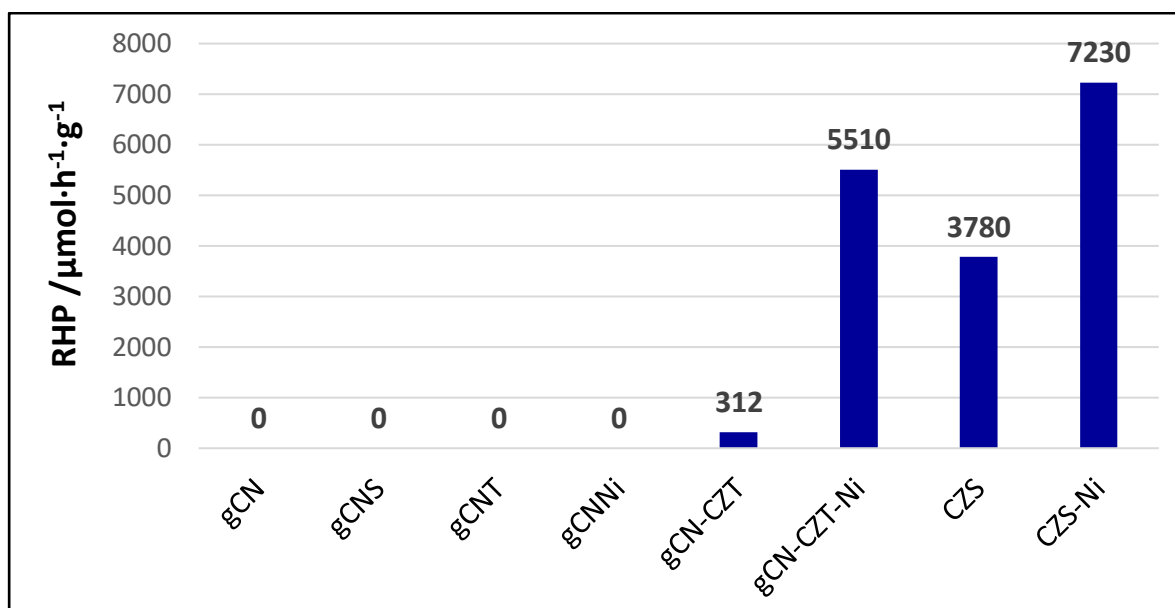
A gCN-CZT katalizátor előállítása során jelentős színváltozást tapasztaltam, továbbá az élénk sárga kompozit nemcsak színében, hanem BG értékében is a CZS mintához hasonló. A tiltotsáv-szélesség energiája jelentősen lecsökkent a módosítatlan gCN-hez képest, ami pedig arra utal, hogy a CdS-ZnS beépült a katalizátorba és bevonja annak felszínét.

#### 4.5. H<sub>2</sub>-fejlesztési mérések

A fotokatalitikus hidrogénfejlesztési vizsgálatok során mind a nyolc előállított katalizátorral elvégeztem a bevilágítást a 3.4. fejezetben leírtaknak megfelelően. Ugyan a készülék percenként detektálta a fejlődött H<sub>2</sub> mennyiségét, amelyből az idő- és katalizátortömeg-egységre eső hidrogénfejlődés sebességét (RHP) számoltam. A jobb átláthatóság kedvéért oszlopdiagram formájában csak a maximális RHP környezetében vett 3 órás átlagot ábrázoltam (**Hiba! A hivatkozási forrás nem található.**).

A gCN (módosítatlan grafitszerű szén-nitrid) minta nem mutatott mérhető aktivitást. A módosítatlan g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> CB potenciálja az irodalmi adatok alapján elég negatív ahhoz, hogy alkalmas legyen lúgos közegből hidrogén fejlesztésére, de a nagy tiltotsáv-szélessége azt vetíti előre, hogy látható fényű LED-del nem gerjeszthető. Másrészt a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ről több esetben is leírták, hogy nagy a rekombináció valószínűsége. Mindezek alapján az, hogy a gCN minta nem fejlesztett H<sub>2</sub>-t, várakozásnak megfelelő volt.

A gCN katalizátort kétféleképpen is próbáltuk kénnel (szulfidionnal) módosítani (gCNS és gCNT), de sajnos ahogy a szerkezetvizsgálati mérések is mutatták, ez sikertelen volt, ezen minták összetétele is hasonló a gCN alapkatalizátorhoz, így ezen kompozitok nemmérhető aktivitása sem meglepő.



**10. ábra:** Az egyes katalizátorok hidrogénfejlesztési hatékonysága.

A gCN-CZT kompozit  $312 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  hidrogénfejlődési sebessége már jelentős javulást jelentett a gCN katalizátorhoz képest, de még így sem volt képes megközelíteni a CZS minta  $3780 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  hatékonyságát. Azonban fontos kihangsúlyozni, hogy bár a gCN-CZT kompozit nagyjából tizedakkora  $\text{H}_2$ -fejlesztő hatékonyságot mutatott, de mindezt 3,25% toxikus hatóanyag-tartalommal (CdS-ZnS) értük el, amely csupán töredéke a CZS katalizátorénak.

Ezt követően terveztem vizsgálni a Ni(II)-módosítás hatását. Ehhez először a gCN katalizátornak állítottam elő és vizsgáltam a módosított változatát. A gCNNi katalizátor esetében a kezdeti hidrogénfejlesztő hatékonyság ugrásszerűen megnövekedett a módosítatlan gCN hatékonyságához képest azonban rövid időn belül hanyatlásnak indult, és a mérés második órájában közel nullára csökkent ez az érték, így összességében ebben az esetben sem fejlődött számottevő mennyiségű hidrogén.

Bár ezen kompozit esetében a szín, a DRS és a SEM vizsgálatok is a nikkelt beépülését mutatták, az eredmény arra utal, hogy a Ni(II) önmagában nem elegendő a fotokatalitikus aktivitás növeléséhez.

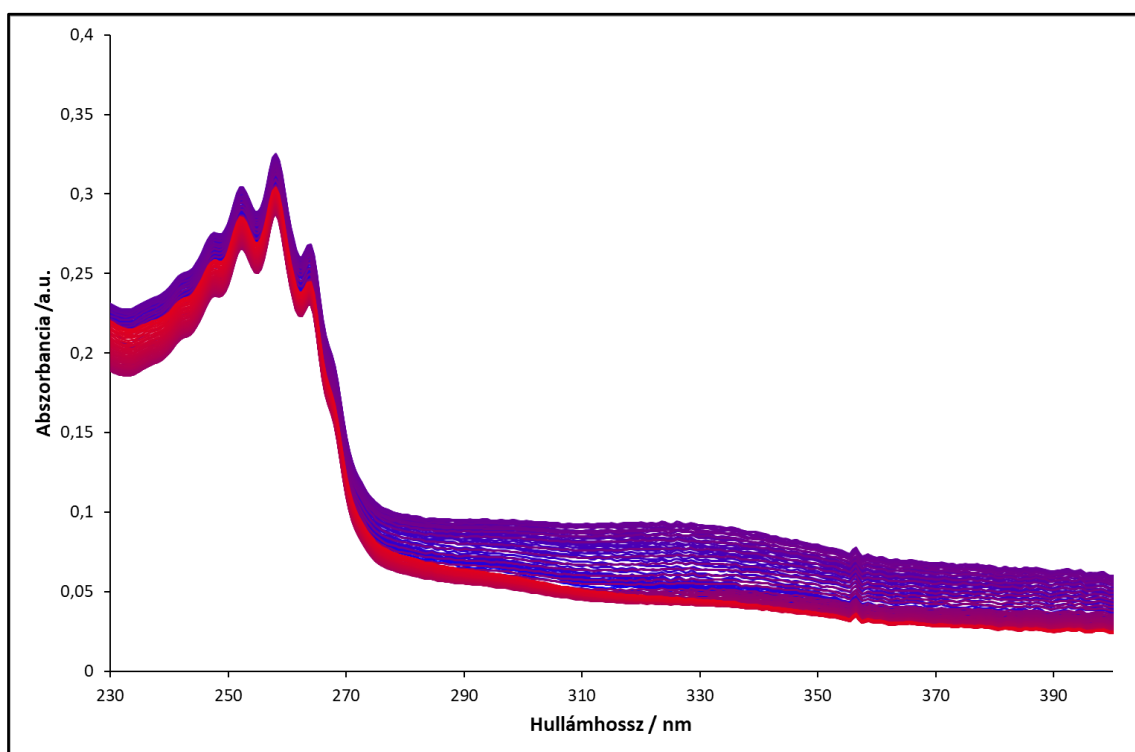
Ebből kiindulva végeztem el a gCN-CZT, illetve a CZS katalizátorok Ni-módosítását. A várakozásnak, és kutatócsoportunk korábbi eredményeinek megfelelően a tiszta  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  (CZS) katalizátor Ni(II)-módosítása (CZS-Ni) jelentősen növelte a hatékonyságot (3780-ról  $7230 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  értékre). Azonban ennél is markánsabb javulást tapasztaltam a gCN-CZT kompozitnál, ahol 18-szoros növekedést figyeltem meg. Az RHP érték ebben az esetben 312-

ről  $5510 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  értékre nőtt. Bár ez az érték kisebb, mint a CZS-Ni kompozitra kapott RHP, de ebben az esetben a CdS-ZnS-tartalom csupán 3,25%, a Ni-tartalom pedig a Cd+Zn összes anyagmennyiségének is csak 1%-a. Így ugyan összes katalizátortömegre vetítve kisebb a mért RHP, de, ha csak a CdS-ZnS tömegére vonatkoztatnánk, akkor már többszörös javulást kapnánk.

#### 4.6. Lebontási vizsgálatok

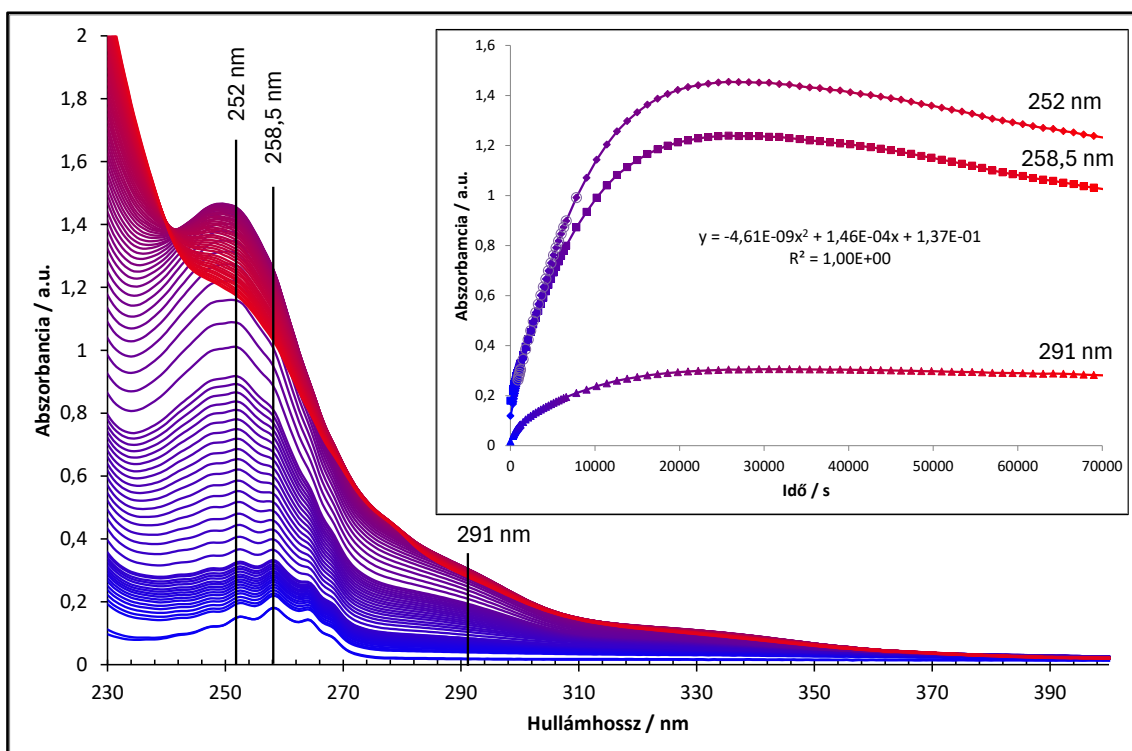
Az előállított katalizátorokkal a 3.5. pontban leírtak szerint fenilalanin oldat lebontásának folyamatát is vizsgáltam. Az ábrákon egységesen a görbék kék színből pirosba történő átváltása az idő előrehaladtát jelzi.

A gCN, gCNT, gCNS és gCNNi minták esetén nem következett be számottevő változás, a feltüntetett görbékből csupán a katalizátor további ülepedése volt megfigyelhető. A 11. ábra a gCNNi alkalmazása során tapasztaltakat mutatja.

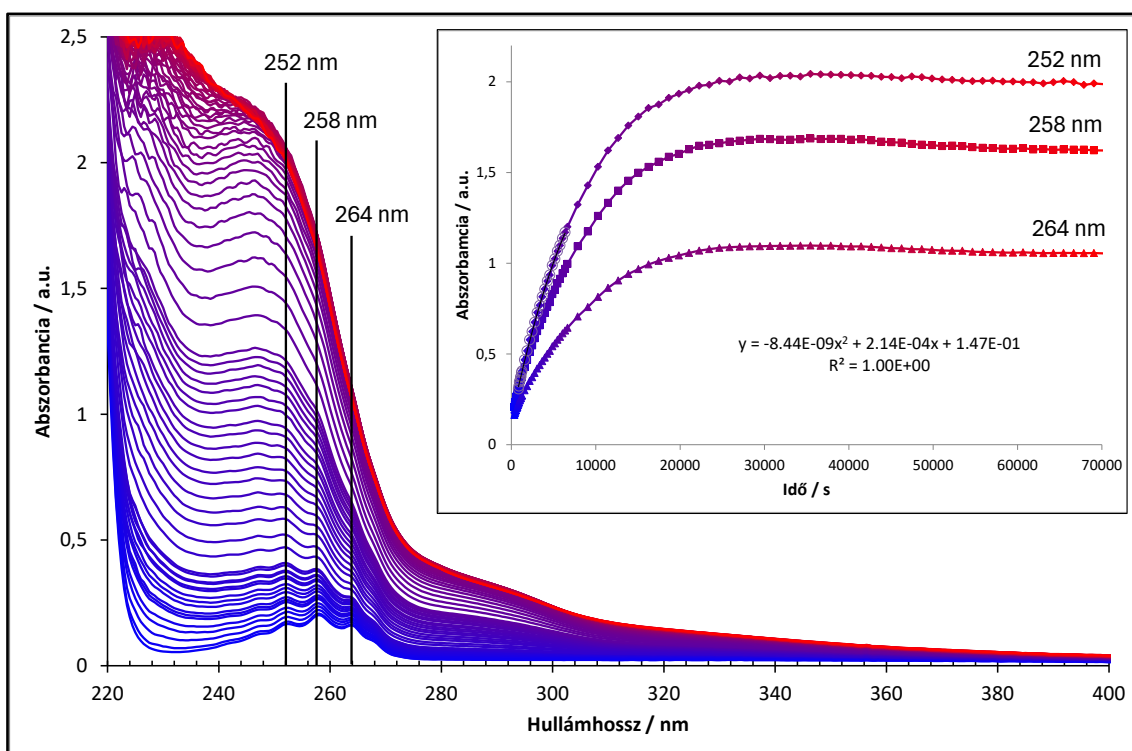


**11. ábra:** Az oldat abszorbanciájának változása a gCNNi katalizátor jelenlétében.

A CZS és a gCN-CZT kompozitok esetében már megfigyelhető a bomlási folyamat lejátszódása. A 12. ábra és a 13. ábra jól mutatja a fenilalaninra jellemző karakterisztikus csúcsok (250–270 nm tartományban) fokozatos eltűnését, illetve helyettük egy új csúcs megjelenését 252 nm-es maximummal.



**12. ábra:** Az oldat abszorbanciájának változása a CZS katalizátor jelenlétében. A beszúrt ábrán 3 kiválasztott hullámhossz értéken (252, 258 és 291 nm) mutatom be az abszorbancia időbeli változását.



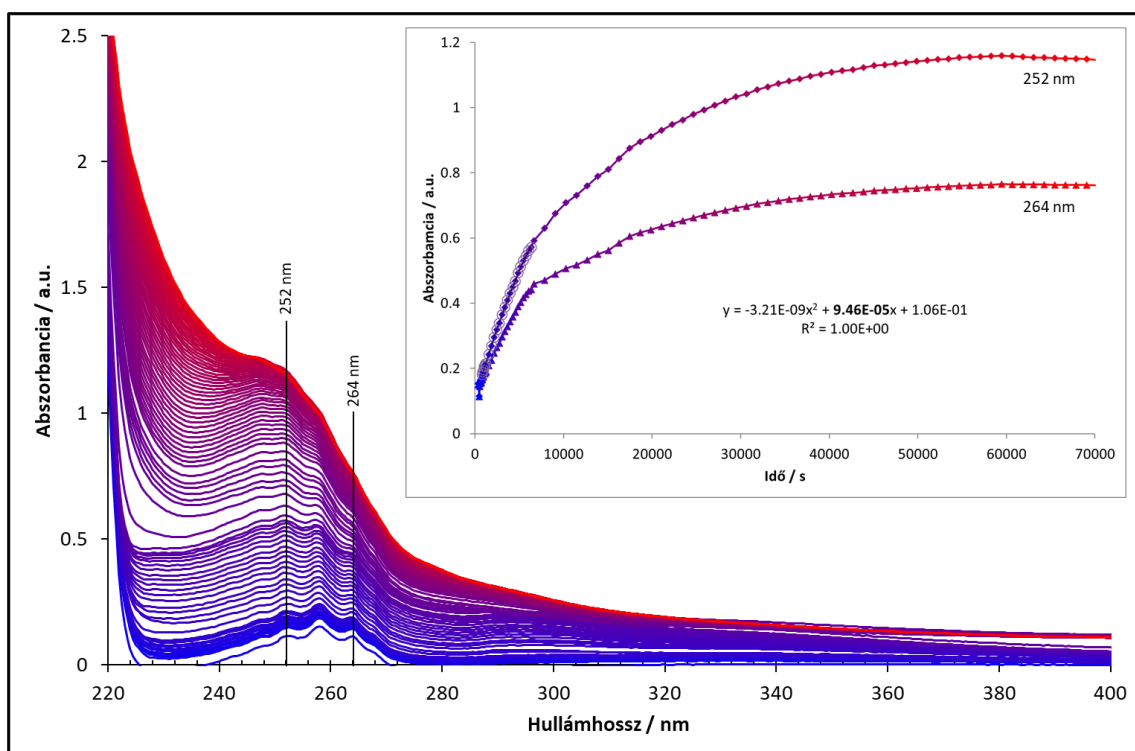
**13. ábra:** Az oldat abszorbanciájának változása a gCN-CZT katalizátor jelenlétében. A beszúrt ábrán 3 kiválasztott hullámhossz értéken (252, 258 és 264 nm) mutatom be az abszorbancia időbeli változását.

Ezekben az esetekben három választott hullámhosszon tüntettem fel a minták  $dA/dt$  görbéit, továbbá mivel a pontos mechanizmus felírása még további vizsgálatokat igényel, a

reakciósebességet a  $dA/dt$  kezdeti értékei alapján hasonlítottam össze. A 12. ábra és a 13. ábra jól mutatja, hogy mindkét katalizátor esetében egy kezdeti növekedés tapasztalható 247 nm hullámhossznál, ami nagyjából 6–8 órát követően csökkenni kezd. Ha a színképi változásokat összehasonlítjuk Szabó-Bárdos és társainak munkájával [12], valószínűsíthetjük, hogy kezdetben a fenilalanin aromás gyűrűje hidroxileződhet, és ez okozza a 247 nm-nél tapasztalt növekedést. Ezt követően a teljes vizsgált színképi tartományban (190–900 nm) mért csökkenés, valamint az, hogy a CZS mintánál a lebontás végére az oldat TOC értéke közel a felére csökkent (128 mg/l-ről 67 mg/l-re), a fenilalanin mineralizációjára utal.

A két katalizátor aktivitásának összehasonlítása alapján azt láthatjuk, hogy a gCN-CZT mintánál a kezdeti abszorbanciaváltozás ( $2,14 \cdot 10^{-4}$  1/s) 46%-kal nagyobb, mint a CZS katalizátornál ( $1,46 \cdot 10^{-4}$  1/s). Ugyanakkor az utóbbi esetében az abszorbancia csökkenése hamarabb kezdődik, és a csökkenés mértéke is nagyobb. Mindez arra utal, hogy a CZS katalizátornál a kezdetben keletkező közttermék továbbalakulása gyorsabb, valamint abból is erre lehet következtetni, hogy az abszorbancia kisebb értéknél éri el a maximumát.

Ez alapján elmondható, hogy a CZS katalizátor ugyan aktívabb a fenilalanin lebontásában mint a gCN-CZT, de a bomlási sebesség csak kismértékben csökkent, ugyanakkor az utóbbi CdS-ZnS tartalma csupán 3,25%.



**14. ábra:** Az oldat abszorbanciájának változása a gCN-CZT-Ni katalizátor jelenlétében. A beszúrt ábrán 2 kiválasztott hullámhossz értéken (252 és 264 nm) mutatom be az abszorbancia időbeli változását.

A gCN-CZT-Ni minta esetében (14. ábra) is jól látható a bomlási folyamat lezajlása, azonban megfigyelhető, hogy az abszorbanciaváltozás kezdeti sebessége ( $9,46 \cdot 10^{-4}$  1/s) közel felére csökkent a módosítás előtti állapotéhoz képest. Ez feltehetően annak köszönhető, hogy a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a lyukak csapdázását segíti elő azáltal, hogy az  $\text{Ni}(\text{III})$ -vegyületté oxidálódik. Ennek következménye, hogy csökkenti a rekombinálódás valószínűségét és növeli azon folyamatok hatékonyságát, amelyekben a CB-beli elektron az egyik reaktáns. Ezt alátámasztja a korábban tapasztalt RHP érték jelentős növekedése is. Ezzel egyidőben a nagy oxidációs potenciállal rendelkező lyukak reakciójával keletkező kevésbé pozitív potenciálú  $\text{Ni}(\text{III})$ -vegyület már nem elég erős oxidálószer a fenilalanin hatékony bontásához. Mindez azt is alátámasztja, hogy a lyukaknak fontos, sebességmeghatározó szerepe van.

## 5. Összefoglalás

Munkám során nyolc különböző katalizátort állítottam elő, amelyek szerkezetét IR, SEM, EDS, DRS és XRD felvételekkel elemeztem. Ezen felül  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  áldozati reagenst használva mértem az egyes kompozitok  $\text{H}_2$ -fejlesztő képességét, valamint, hogy milyen hatékonysággal alkalmazhatók fenilalanin oldat fotokatalitikus lebontására.

Megállapítottam, hogy sem  $\text{Na}_2\text{S}$ -dal, sem tioacetamiddal nem sikerült kén atomok beépítése a g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (gCN) szerkezetébe annak termikus előállítása során. Ennek megfelelően a gCN az említett két mintával egyetemben nem mutatott mérhető aktivitást sem hidrogénfejlesztés terén, sem a lebontási vizsgálatok során.

Szerkezeti vizsgálatok során kimutattam, hogy a gCN kompozit módosítása CdS-ZnS-dal (gCN-CZT) sikeres volt, illetve a minta javulást mutatott a módosítatlan gCN-hez képest hidrogénfejlesztés terén.  $312 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  hatékonyságával, azonban így is elmarad a  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  (CZS) minta esetében tapasztalt  $3780 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  értéktől. A lebontási folyamatok során azonban mindkét CdS-ZnS-tartalmú katalizátor hatékonynak bizonyult, valamint azt tapasztaltam, hogy bár a CZS minta kicsivel nagyobb aktivitást mutatott, de a gCN-CZT kompozit esetében a közel akkora bomlási sebességet csupán 3,25% CdS-ZnS tartalommal értük el.

Továbbá a gCnNi vizsgálata során megfigyeltem, hogy bár beépült a nikkel a katalizátor szerkezetébe, a fotokatalitikus aktivitás növeléséhez ez nem volt elegendő. Ebből kiindulva előállítottam a gCN-CZT-Ni és CZS-Ni kompozitokat, amelyek esetében az előbbi vizsgálatokkor  $5510 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , utóbbinál pedig  $7230 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  hatékonyságot mértem, vagyis mindkét katalizátor hidrogénfejlesztő képessége többszörösére növekedett a Ni-módosítást megelőző mérések során tapasztaltakhoz képest. Lebontási vizsgálatok folyamán a gCN-CZT-Ni alkalmazásakor is megfigyelhető volt a bomlási folyamat lejtéscsökkenése, azonban kevésbé bizonyult aktívnak, mint a gCN-CZT minta, ami alátámasztotta azt, hogy a PhAla fotokatalitikus lebontásában a fotogenerált lyukak sebességhatározó szerepet játszanak.

Jövőbeli terveim közé tartozik a lebontási kísérletek folytatása, már nemcsak fotometriás nyomon követéssel, hanem spektrofotometriás mérésekkel, valamint részletesebb TOC vizsgálatokkal, hogy egy pontosabb képet kaphassunk a lejátszódó mechanizmusról.

## Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretném megköszönni a témavezetőmnek, Dr. Fodor Lajosnak, hogy idejét nem sajnálva annyit foglalkozott velem és nap mint nap segítette a munkámat. A Tanár Úr szakmai támogatása nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

Köszönettel tartozom még Dr. Kristófné Dr. Makó Évának az XRD mérések elvégzéséért, Dr. Zsirka Balásznak az FT-IR felvételekért, és Dr. Jakab Miklósnak a SEM-EDS vizsgálatokért. Valamint szeretném köszönetem kifejezni a 2019-2.1.12-TÉT\_VN-2020-00009 azonosító számú projekteken keresztül nyújtott anyagi támogatásért.

## Irodalomjegyzék

- [1] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**(5358), 37-38.
- [2] Kumar, P., Kumar, A., Joshi, C., Boukherroub, R., & Jain, S. L. (2016). Graphene–semiconductor hybrid photocatalysts and their application in solar fuel production. *Advanced 2D Materials*, 355.
- [3] Ohtani, B. (2011). Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. *In Advances in inorganic chemistry* (Vol. 63, pp. 395-430). Academic Press.
- [4] Vasant Kumar, R., & Coto, M. (2018). Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications. *Visible Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications*, 499-526.
- [5] Páll Bence, "Impregnálással történő felületmódosítás hatása a  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő hatékonyságára", Szakdolgozat, Pannon Egyetem, 2022.
- [6] Chu, J., Han, X., Yu, Z., Du, Y., Song, B., & Xu, P. (2018). Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production on  $\text{CdS}/\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  ternary heterostructures. *ACS applied materials & interfaces*, **10**(24), 20404-20411.
- [7] Zhang, J., Wang, Y., Jin, J., Zhang, J., Lin, Z., Huang, F., & Yu, J. (2013). Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core/shell  $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanowires. *ACS applied materials & interfaces*, **5**(20), 10317-10324.
- [8] Ma, X., Jiang, Q., Guo, W., Zheng, M., Xu, W., Ma, F., & Hou, B. (2016). Fabrication of  $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{CdZnS}$  Z-scheme photocatalyst to enhance photocatalysis performance. *RSC advances*, **6**(34), 28263-28269.
- [9] Dan, M., Yu, S., Li, Y., Wei, S., Xiang, J., & Zhou, Y. (2020). Hydrogen sulfide conversion: How to capture hydrogen and sulfur by photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **42**, 100339.

- [10] Zhang, Y., Jin, Z., Yan, X., Wang, H., & Wang, G. (2019). Effect of Ni(OH)<sub>2</sub> on CdS@gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite for efficient photocatalytic hydrogen production. *Catalysis Letters*, **149**, 1174-1185.
- [11] Dan, M., Wei, S., Doronkin, D. E., Li, Y., Zhao, Z., Yu, S., ... & Zhou, Y. (2019). Novel MnS/(In<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite for robust solar hydrogen sulphide splitting via the synergy of solid solution and heterojunction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **243**, 790-800.
- [12] Szabó-Bárdos, E., Somogyi, K., Törő, N., Kiss, G., & Horváth, A. (2011). Photocatalytic decomposition of l-phenylalanine over TiO<sub>2</sub>: Identification of intermediates and the mechanism of photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**(3-4), 471-478.
- [13] Wang, J., Li, B., Chen, J., Li, N., Zheng, J., Zhao, J., & Zhu, Z. (2012). Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S nanocrystals by surface loading MS (M= Ni, Co, Cu) species. *Applied Surface Science*, **259**, 118-123.
- [14] Ye, Z., Kong, L., Chen, F., Chen, Z., Lin, Y., & Liu, C. (2018). A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes. *Optik*, **164**, 345-354.
- [15] Xue, F.; Fu, W.; Liu, M.; Wang, X.; Wang, B.; Guo, L. (2016) Insight into Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>S solid-solution nanotetrapods: Growth mechanism and their application for photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 20455–20464.
- [16] Wang, M., Wang, M., Peng, F., Sun, X., & Han, J. (2021). Fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets anchored with controllable CdS nanoparticles for enhanced visible-light photocatalytic performance. *Frontiers in Chemistry*, **9**, 746031.
- [17] Li, C., Wu, H., Hong, S., Wang, Y., Song, N., Han, Z., & Dong, H. (2020). 0D/2D heterojunction constructed by high-dispersity Mo-doped Ni<sub>2</sub>P nanodots supported on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets towards enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**(43), 22556-22566.

- [18] Luo, B., Song, R., Zeng, Z., & Jing, D. (2020). Efficient NiS<sub>x</sub> cocatalyst to promote visible light photocatalytic H<sub>2</sub> production over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: A novel solvothermal synthesis method. *Applied Surface Science*, **511**, 145646.
- [19] Chong, B., Chen, L., Han, D., Wang, L., Feng, L., Li, Q., ... & Wang, W. (2019). CdS-modified one-dimensional g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> porous nanotubes for efficient visible-light photocatalytic conversion. *Chinese Journal of Catalysis*, **40**(6), 959-968.
- [20] Kubelka, P., & Munk, F. (1931). An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys*, **12**(593-601), 259-274.
- [21] Dincer, I., & Zamfirescu, C. (2016). Hydrogen production by photonic energy. *In Sustainable Hydrogen Production* (pp. 309–391). Elsevier.
- [22] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica status solidi. B, Basic research*, **15**(2), 627–637.