ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2023, том 513, с. 109–118

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 544.478

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ g-C₃N₄ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

© 2023 г. К. О. Потапенко¹, С. В. Черепанова¹, Е. А. Козлова^{1,*}

Поступило 10.01.2023 г. После доработки 04.04.2023 г. Принято к публикации 12.04.2023 г.

В данной работе синтезированы материалы на основе графитоподобного нитрида углерода g-C₃N₄ методом термической обработки смеси меламина и мочевины и исследовано влияние условий синтеза на фотокаталитическую активность образцов в зависимости от соотношения меламин/мочевина. В качестве сокатализатора на поверхность синтезированных образцов g-C₃N₄ наносили платину (1 мас. %). Полученные фотокатализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимом диапазоне, низкотемпературной адсорбции азота. Фотокаталитическую активность определяли в реакции выделения водорода из водного раствора триэтаноламина (10 об. %) при облучении видимым светом ($\lambda = 425$ нм). Найдены оптимальные условия синтеза фотокатализатора 1% Pt/g-C₃N₄, полученного прокаливанием смеси меламина и мочевины (1 : 3), при использовании которого скорость выделения H₂ составила 5.0 ммоль г⁻¹ ч⁻¹ с кажущейся квантовой эффективностью 2.5%. Разработанный синтетический подход позволяет получать высокоактивные катализаторы благодаря образованию в процессе синтеза промежуточного супрамолекулярного комплекса меламин–циануровая кислота, который при дальнейшем нагревании превращается в g-C₃N₄, характеризующийся высоким значением удельной поверхности, превышающим 100 м² r⁻¹.

Ключевые слова: g-C₃N₄, фотокатализ, получение водорода, видимое излучение **DOI:** 10.31857/S2686953523700243, **EDN:** BJBEXX

введение

В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция к увеличению энергопотребления и росту эмиссии углекислого газа, в связи с чем остро стоит вопрос поиска новых экологически чистых источников энергии и новых энергетических стратегий [1, 2]. Особый интерес представляют технологии возобновляемых источников энергии, включающие солнечную энергетику, использование биомассы, а также энергии ветра, приливов и отливов. Эффективным способом трансформации солнечной энергии в энергию химических связей может служить фотокаталитическое получение водорода путем разложения воды и водных растворов различных веществ [3–8].

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: kozlova@catalysis.ru

Водород является высокоэнергетическим и экологически чистым топливом, единственным продуктом сгорания которого является вода. Таким образом, использование водорода позволяет в значительной степени продвинуться в решении проблемы выброса парниковых газов и загрязнения атмосферы [9, 10]. Соответственно, одной из актуальнейших задач в области альтернативной энергетики является разработка новых методов и технологий получения водорода [11]. Фотокатализатор получения водорода должен соответствовать таким требованиям, как высокая квантовая эффективность и стабильность в целевом процессе, нетоксичность, низкая стоимость. Особо актуальным вопросом является разработка фотокатализаторов, активных под действием видимого света [12].

Графитоподобный нитрид углерода относится к полупроводникам *n*-типа и привлекает к себе особое внимание как фотокатализатор из-за уни-кальных оптических, электрических, структурных и физико-химических свойств [13–15]. Впер-



Рис. 1. Схематическое изображение зонной структуры графитоподобного нитрида углерода (НВЭ – нормальный водородный электрод, ВЗ – валентная зона, ЗП – зона проводимости, ТЭА – триэтаноламин).

вые g-C₃N₄ был использован в качестве фотокатализатора в 2009 г. и с тех пор количество исследований, посвященных данному материалу, неуклонно растет [16]. Сравнительно узкая ширина запрещенной зоны (~2.7 эВ), подходящее положение валентной зоны и зоны проводимости позволяют использовать графитоподобный нитрид углерода в качестве фотокатализатора, в том числе в процессе получения водорода [17, 18] (рис. 1). Кроме того, графитоподобный нитрид углерода является нетоксичным материалом, химически и термически стабильным [15]. Традиционно g-C₃N₄ получают прокаливанием азотсодержащих предшественников, таких как дициандиамид, цианамид, а также производных тирозина, мочевины и тиомочевины, при 500-600°С на воздухе или в атмосфере инертного газа [19-21]. Однако применение данных материалов ограничено из-за низких значений удельной поверхности, а также быстрой рекомбинации электрон-дырочных пар [17, 22]. Следовательно, поиск новых синтетических подходов для получения высокоактивного графитоподобного нитрида углерода является актуальной задачей на сегодняшний день.

Для улучшения функциональных свойств графитоподобного нитрида углерода применяют различные стратегии: изменение ширины запрещенной зоны путем введения ионов металлов [23] и неметаллов [24]; контролируемое введение дефектов, а именно, создание азотных вакансий [25]; создание высокопористых материалов с помощью введения различных темплатов, таких как Al₂O₃ [25], CaCO₃ [27]; нанесение на поверхность металлов для создания эффекта поверхностного плазмонного резонанса [28]. Кроме того, одним из возможных методов увеличения фотокаталитической активности является сенсибилизация поверхности g-C₃N₄ квантовыми точками, такими как CdSe, PbS, и органическими красителями метиленовым синим, родамином Б и др. [29].

Технология молекулярной сборки рассматривается как эффективный подход к синтезу графитоподобного нитрида углерода, который отличается высокой активностью в реакции фотокаталитического выделения водорода. Супрамолекулярный комплекс меламин–циануровая кислота (МЦК), состоящий из меламина и шиануровой кислоты. соединенных водородными связями (N-H…N и N-H…O), образуется при прокаливании смеси меламин/мочевина при температуре около 400°С [30]. Благодаря формированию МЦК при дальнейшем прокаливании происходит образование пористого материала g-C₃N₄, характеризующегося высоким значением площади удельной поверхности. При этом морфологию получаемого материала можно контролировать изменением параметров синтеза, таких как температура обработки, растворитель, азотсодержащий предшественник и т.д. [17].

Целью настоящей работы являлся синтез графитоподобного нитрида углерода методом термической обработки смеси меламина и мочевины и исследование влияния условий синтеза на фотокаталитическую активность образцов в реакции образования водорода из водных растворов триэтаноламина (ТЭА). ТЭА, который используется для очистки газов от сероводорода и углекислого газа, является традиционным субстратом для фотокаталитического выделения водорода [31].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез фотокатализаторов проводили с использованием следующих реактивов: меламин, 99% (Sigma-Aldrich, США), мочевина, 99% (Acros organics, Бельгия), триэтаноламин, 98% (AO "База № 1 Химреактивов", Россия) H₂PtCl₆, 99% (Аурат, Россия), NaBH₄, 98% (Acros organics, Бельгия).

Синтез серии образцов графитоподобного нитрида углерода g- C_3N_4 . Образцы готовили согласно следующей методике: тигель с навеской необходимого количества меламина и мочевины помещали в муфельную печь с термопрограммируемым нагревом. Нагревали в течение 1 ч до 550°С со скоростью 10°С мин⁻¹, а затем выдерживали при заданной температуре 2 ч. Полученный желтый порошок остужали до комнатной температуры. Синтезируемые образцы обозначены аббревиатурой **CN** (X:Y), где X:Y – массовое отношение меламина и мочевины соответственно. Синтезировали образцы с отношением меламин : мочевина = 1 : 5, 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 5 : 1. В качестве образца

сравнения был приготовлен графитоподобный нитрид углерода $g-C_3N_4$ методом прокаливания меламина согласно вышеописанной схеме синтеза и обозначен как **CN** (1:0).

Нанесение платины на поверхность образцов графитоподобного нитрида углерода $g-C_3N_4$, полученного согласно методике, описанной выше, проводили методом химического восстановления H₂PtCl₆ боргидридом натрия. В смесь 300 мг g-C₃N₄ в 5–7 мл дистиллированной воды по каплям добавляли 304 мкл 0.05 М раствора H₂PtCl₆, перемешивали в течение 1 ч. К полученной суспензии приливали двукратный избыток 0.05 М раствор NaBH₄ и перемешивали в течение часа. Осадок промывали дистиллированной водой 4 раза, сушили при температуре 50°С в течение 1 ч. Таким образом получали катализаторы состава 1 мас. % Pt/g-C₃N₄. Для фотокатализаторов фактическое содержание платины контролировали методом АЭС с ИСП (атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой) (iCAP-6500, Thermo Scientific, США). отклонение от заложенного значения не превышало 5%. Образцы полученных фотокатализаторов обозначены как Pt-CN (X:Y).

Изучение физико-химических свойств образцов

Фазовый состав исследуемых материалов изучали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 (Bruker, Германия) с использованием Cu K_{α} -излучения. Угол 2 θ варьировали от 20° до 70° с шагом сканирования 0.05°. Точный состав синтезируемых катализаторов, константы решетки, размер кристаллитов рассчитывали с применением программного обеспечения TOPAS.

Текстурные характеристики образцов исследовали методом высокотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции N_2 измеряли на приборе Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Электронные спектры диффузного отражения синтезируемых катализаторов регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 450—850 нм с разрешением 0.5 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2501 PC с приставкой для диффузного отражения ISR-240А. Для определения ширины запрещенной зоны исследуемых фотокатализаторов спектры отражения были пересчитаны в координаты Кубелки—Мунка следующим образом:

$$F(R) = \frac{\left(1 - \frac{R}{100}\right)^2}{2R/100},$$
(1)

где *R* — коэффициент отражения, %. Оптическую ширину запрещенной зоны оценивали в коорди-



Рис. 2. Схема установки для фотокаталитического выделения водорода: 1 - реактор цилиндрической формы, 2 - LED-источник ($\lambda = 425$ нм), 3 - магнитная мешалка, 4 - магнитный мешальник, 5 - кварцевое окошко, 6 - пробоотборник.

натах Таука на основании графика зависимости $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ от E(E = hv), где h – частота излучения, v – постоянная Планка) и линейной экстраполяции на ось x.

Измерение фотокаталитической активности. Активность синтезируемых материалов исследовали в реакции фотокаталитического выделения водорода из 10 об. % раствора триэтаноламина в воде. Эксперименты проводили в стационарном реакторе цилиндрической формы с кварцевым окном площадью 3.5 см^2 (рис. 2). В качестве источника излучения был выбран LED-источник с максимумом испускания на длине волны 425 нм (мощность 450 мВт см⁻²).

Эксперимент проводили следующим образом: 50 мг катализатора в 100 мл 10 об. % раствора триэтаноламина в воде суспендировали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин, а затем помещали в реактор. Далее реактор продували аргоном в течении 20 мин для удаления присутствующего в системе воздуха, а затем облучали видимым светом с максимумом полосы испускания при 425 нм. Количество выделившегося водорода определяли с помощью газового хроматографа ХРОМОС ГХ-1000 (Россия) с NaX цеолитной колонкой (газ-носитель – аргон).

Кажущуюся квантовую эффективность (Ф) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{2 \cdot W(\mathrm{H}_2)}{N_{\phi \text{отонов}}} \times 100\%, \qquad (2)$$

где $W(H_2)$ – скорость фотокаталитического выделения водорода (моль мин⁻¹), $N_{\text{фотонов}}$ – число фо-

N⁰	Аббревиатура	L_{a}^{a} , нм	$L_{\rm c}^{\ \delta}$, нм	$d_{ m Pt}$, нм	d_{002} , Å	$E_{\rm g}, \Im { m B}$	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² г ⁻¹
1	Pt-CN (1:5)	1.7 ± 0.2	6.5 ± 0.7	3.1 ± 0.3	3.23 ± 0.01	2.74 ± 0.03	22 ± 1
2	Pt-CN (1:3)	1.8 ± 0.2	4.9 ± 0.5	3.1 ± 0.3	3.23 ± 0.01	2.71 ± 0.04	116 ± 5
3	Pt-CN (1:2)	4.1 ± 0.4	4.9 ± 0.5	4.8 ± 0.5	3.25 ± 0.01	—	54 ± 3
4	Pt-CN (1:1)	4.1 ± 0.4	6.7 ± 0.7	4.7 ± 0.5	3.24 ± 0.01	—	61 ± 3
5	Pt-CN (5:1)	4.1 ± 0.4	6.1 ± 0.6	4.4 ± 0.4	3.25 ± 0.01	2.54 ± 0.03	32 ± 2
6	Pt-CN (1:0)	4.6 ± 0.5	9.0 ± 0.9	3.9 ± 0.4	3.25 ± 0.01	2.65 ± 0.03	20 ± 1

Таблица 1. Физико-химические свойства приготовленных фотокатализаторов, где $E_{\rm g}$ – ширина запрещенной зоны, $S_{\rm FPT}$ – площадь удельной поверхности, определенная методом БЭТ

^{*a*} Средний размер кристаллитов в плоскости слоев *g*-C₃N₄. ^{*b*} Средний размер кристаллитов перпендикулярно плоскости слоев *g*-C₃N₄.

тонов падающего излучения (фотон c^{-1}). Число фотонов составило 330 ммоль фотон мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства фотокатализаторов. Рентгенограммы синтезируемых катализаторов представлены на рис. 3, а параметры, рассчитанные по данным РФА, представлены в табл. 1.

На рентгенограмме (рис. 3) присутствуют два характерных для $g-C_3N_4$ дифракционных пика при $2\theta \approx 13^\circ$ и 27° , которые соответствуют отражению от плоскости (100) и (002). Рефлекс с наибольшей интенсивностью при 27° обусловлен межслоевой укладкой орторомбических колец в структуре графитоподобного нитрида углерода, а



Рис. 3. Рентгенограммы для образцов серии Pt-CN (X:Y).

рефлекс (100) при $2\theta \approx 13^\circ$ соответствует структуре упаковки три-s-триазиновых колец. Стоит отметить, что пик дифракции, расположенный при $2\theta \approx 13^\circ$, не смещается при изменении условий синтеза g-C₃N₄, что указывает на одинаковое расстояние между три-s-триазиновыми кольцами в плоскости (002) для всех исследуемых образнов. Было показано, что интенсивность пиков дифракции отличается в зависимости от массового соотношения исходных азотсодержащих соединений. Интенсивность рефлекса (002) возрастает при увеличении общего содержания меламина в исходной смеси меламин/мочевина. Кроме того, при увеличении содержания мочевины в исходной смеси происходит уменьшение межплоскостного расстояния d₀₀₂ с 3.25 до 3.23 Å. Уменьшение данного межплоскостного расстояния характеризует более высокую кристалличность и, соответственно, перенос носителей заряда между слоями графитоподобного нитрида углерода происходит лучшим образом [29]. При этом ранее было показано, что атомы кислорода в структуре мочевины индуцируют процесс конденсации в $g-C_3N_4$, а также обеспечивают структурную целостность в формировании наноструктур графитоподобного нитрида углерода [32].

Для всех образцов были рассчитаны параметры L_a (ОКР в плоскости) и L_c (ОКР перпендикулярно плоскости) по уравнению Шеррера (табл. 1). Согласно результатам, представленным в табл. 1, при переходе от чистого меламина и увеличении содержания мочевины в исходной смеси меламин/мочевина до 1 : 3, значительно уменьшается параметр L_c , что характеризует более плотную упаковку слоев g-C₃N₄, при этом при дальнейшем росте содержания мочевины (1 : 5) L_c растет. При этом параметр L_a монотонно падает с ростом количества мочевины. Следует отметить, что согласно данным РФА, размеры частиц платины варьируются от 3.1 до 4.8 нм.



Рис. 4. Электронные спектры диффузного отражения УФ-видимой спектроскопии (а) и графики зависимости $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ от *E* для катализаторов серии **Pt-CN (X:Y)**.

Оптические свойства приготовленных катализаторов изучали по данным спектров диффузного отражения (рис. 4а) и построенным зависимостям в координатах Таука для непрямого перехода в полупроводниках (рис. 4б). Установлено, что происходит смещение края поглощения в



Рис. 5. Изотерма адсорбции N₂ для образца **Pt-CN (1:3)**. P – Давление адсорбата, p_0 – давление насыщенных паров адсорбата, p/p_0 – относительное давление паров адсорбата.

более коротковолновую область при увеличении массовой доли мочевины в фотокатализаторах **Pt-CN (X:Y)**. Так, при переходе от **Pt-CN (5:1)** к **Pt-CN (1:5)** наблюдалось увеличение ширины запрещенной зоны от 2.54 до 2.74 эВ. При этом для фотокатализатора **Pt-CN (5:1)** спектр диффузного отражения имеет сложную форму, что может свидетельствовать о наличии примесей.

Были исследованы текстурные свойства синтезированных фотокатализаторов. Показано, что при увеличении содержания мочевины до отношения меламин : мочевина = 1 : 3 удельная поверхность g-C₃N₄ значительно растет: с 20 до 116 м² Γ^{-1} , а при дальнейшем росте содержания мочевины (до 1 : 5) — падает до значения 22 м² Γ^{-1} . Для катализатора Pt-CN (1:3) полученная изотерма адсорбции N_2 (рис. 5) относится к типу IV, где начальный участок указывает на протекание полимолекулярной адсорбции, а петля гистерезиса свидетельствует о процессе капиллярной конденсации в мезопорах. Согласно данным экспериментов, объем пор материала составил $0.57 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, а средний диаметр пор – 20 нм, что также свидетельствует о наличии мезопористой структуры.

Стоит отметить, что полученные значения $S_{\text{БЭТ}}$ для фотокатализаторов с отношением меламина к мочевине (1 : 3)—(1 : 1) являются высокими для графитоподобного нитрида углерода [33, 34].

Фотокаталитическая активность приготовленных образцов. Фотокаталитическую активность синтезированных образцов определяли в ходе реакции образования водорода из водного раствора триэтаноламина при облучении види-



Рис. 6. Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от соотношения меламин : мочевина для катализаторов серии **Pt-CN (X:Y)**. Условия эксперимента: 10 об. % водный раствор ТЭА, масса катализатора $m_{\text{кат}} = 50$ мг, объем суспензии $V_{\text{сусп}} = 100$ мл, $\lambda = 425$ нм.

мым светом с длиной волны 425 нм. Была проанализирована зависимость скорости фотокаталитического образования водорода от соотношения меламин : мочевина в катализаторах серии **Pt-CN (X:Y)**.

Как показано на рис. 6, скорость фотокаталитического выделения водорода из водного раствора ТЭОА при добавлении Pt-CN (1:0), полученного прокаливанием меламина при 550°С в течение 2 ч, составила 0.1 мкмоль мин⁻¹. Напротив, фотокаталитическая активность образцов серии Pt-CN (X:Y), полученных прокаливанием смеси меламин/мочевина в тех же условиях, значительно возрастает. При совместном прокаливании смеси меламина и мочевины происходит разложение мочевины с образованием циануровой кислоты, в результате чего посредством водородных связей происходит формирование супрамолекулярного комплекса меламин-циануровая кислота (МЦК). Дальнейшее нагревание приводит к превращению МЦК в графитоподобный нитрид углерода g-C₃N₄ с развитой системой пор благодаря выделению газов (NH₃, CO₂ и др.) [35]. Подобное заключение подтверждается данными по удельной поверхности, представленными в табл. 1.

При увеличении массовой доли мочевины (Y) в **Pt-CN (X:Y)** происходит увеличение активности, достигая максимального значения 4.2 мкмоль мин⁻¹ для катализатора **Pt-CN (1:3)**. Стоит отметить, что

W(H₂), мкмоль мин⁻¹

Рис. 7. Исследование стабильности фотокатализатора **Pt-CN (1:3)** в реакции получения водорода. Условия эксперимента: 10 об. % раствор ТЭА в воде, $m_{\rm cat} = 50$ мг, $V_{\rm сусп} = 100$ мл, $\lambda = 425$ нм, длительность одного цикла 1.5 ч.

его эффективность в реакции выделения водорода в 42 раза выше, чем при использовании фотокатализатора Pt-CN (1:0), который получен только из меламина, прокаленного в тех же условиях. Дальнейшее увеличение содержания мочевины в смеси с меламином при прокаливании привело к незначительному снижению активности для фотокатализатора Pt-CN (1:5). Анализируя совокупность характеристик исследованных катализаторов, установлено, что катализатор Pt-CN (1:3) обладает оптимальными параметрами, такими как высокое значение площади поверхности фотокатализатора, равное 116 м² г⁻¹, плотная упаковка слоев g-C₃N₄, характеризующаяся значением параметра $L_{\rm c} = 4.9$ нм, и высокая кристалличность, характеризующаяся значением межплоскостного расстояния $d_{002} = 3.23$ Å, при которых процесс фотокаталитического выделения водорода является наиболее эффективным. Ширина запрещенной зоны фотокатализатора Pt-CN (1:3) составила 2.71 эВ, что обусловливает эффективное поглощение излучения видимого диапазона.

Кроме активности, одним из самых важных свойств фотокатализаторов является стабильности фотокатализатора Рt-CN (1:3) проводили в течение 4 полуторачасовых циклических экспериментов по фотокаталитическому выделению водорода (рис. 7). Анализируя данные рис. 7, можно

		*	1 · 1				
N⁰	Образец	Метод синтеза <i>g</i> -C ₃ N ₄	Источник излучения	Донор электронов	<i>W</i> (H ₂), ммоль ч ⁻¹ г ⁻¹	$\Phi, \%$	Ссылка
1	1 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Предобработка меламина при 200°С в течение 12 ч. Прокалива- ние смеси меламин/мочевина (2 : 2): 550°С, 1.5 ч (скорость нагрева 5 °С мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт (λ > 420 нм)	15 об. % ТЭА	0.6	1.1	[33]
2	0.5 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание меламина: 550°С, 2 ч (скорость нагрева 5 °С мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт (λ≥420 нм)	20 об. % ТЭА	1.1	_	[36]
3	1 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание смеси мела- мин/хлорид аммония: 550°С, 4 ч (скорость нагрева 5°С мин ⁻¹). Прокаливание продукта: 620°С, 2 ч	Хе-лампа 300 Вт (λ≥420 нм)	10 об. % ТЭА	4.3	3.0	[37]
4	3 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание мочевины: 550°С, 4 ч (скорость нагрева 2.5°С мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт (λ ≥ 420 нм)	15 об. % ТЭА	0.76	_	[38]
5	3 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание мочевины: 550°С, 3 ч (скорость нагрева 2.5°С мин ⁻¹). Прокаливание продукта: 500°С, 3 ч	Хе-лампа 300 Вт (λ >420 нм)	15 об. % ТЭА	4.3	_	[34]
6	1 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание смеси моче- вина/глюкоза: 500°С, 2 ч (скорость нагрева 5 °С мин ⁻¹)	Хе-лампа 350 Вт (λ ≥ 420 нм)	15 об. % ТЭА	0.21	0.9	[39]
7	3 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание меламина: 550°С, 4 ч (скорость нагрева 5°С мин ⁻¹). Прокаливание про- дукта: 530°С, 30 мин	Хе-лампа 300 Вт (λ≥420 нм)	10 об. % ТЭА	1.43	_	[40]
8	3 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание мочевины: 550°С, 2 ч (скорость нагрева 9 °С мин ⁻¹)	Источник види- мого света 250 Вт (λ не указана)	10 об. % ТЭА	0.16	_	[41]
9	0.5 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание меламина: 550°С, 4 ч (скорость нагрева 5 °С мин ⁻¹)	Хе лампа 300 Вт (λ не указана)	10 об. % ТЭА	1.4	_	[42]
10	1 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание мочевины: 550°С, 3 ч (скорость нагрева 5 °С мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт (λ≥400 нм)	10 об. % ТЭА	0.56	_	[43]
11	1 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание меламина: 500° С, 2 ч (скорость нагрева 2° С мин ⁻¹). Прокаливание продукта с гипо- фосфитом натрия: 350° С, 1 ч (скорость нагрева 5° С мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт (λ≥420 нм)	10 об. % ТЭА	0.32	_	[44]
12	0.5 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание цианурата мела- мина: 550°C, 1 ч (скорость нагрева 1°C мин ⁻¹)	LED-источник 450 мВт см ² $(\lambda = 425 \text{ нм})$	10 об. % ТЭА	8.5	5.0	[15]
13	1 мас. % Pt/g-C ₃ N ₄	Прокаливание смеси мела- мин/мочевина (1 : 3): 550°С, 2 ч (скорость нагрева 10°С мин ⁻¹)	LED-источник 450 мВт см ² $(\lambda = 425 \text{ нм})$	10 об. % ТЭА	5.0	2.5	Наст. работа

Таблица 2. Сравнение активности синтезированных образцов с ранее опубликованными данными

сделать заключение, что данный катализатор характеризуется высокой стабильностью (рис. 7).

Значение удельной каталитической активности для фотокатализатора **Pt-CN (1:3)** составило 5.0 ммоль H_2 на грамм фотокатализатора в час с кажущейся квантовой эффективностью $\Phi = 2.5\%$ ($\lambda = 425$ нм). В табл. 2 представлено сравнение полученных результатов с литературными данными.

Анализ литературных данных (табл. 2) показывает, что значение активности и квантовой эффективности разработанного в настоящей работе фотокатализатора превосходят показатели для большинства систем на основе платинированного графитоподобного нитрида углерода, описанных в литературе, несмотря на то, что в ряде случаев в качестве источника излучения используются мощные ксеноновые лампы без каких-либо светофильтров и фотокатализаторы с высоким содержанием платины (до 3 мас. %). Ранее нами были разработаны два метода синтеза g-C₃N₄: с предварительной гидротермальной обработкой смеси меламина и глюкозы и дальнейшей термической обработкой образовавшегося материала при температуре 550°C, а также путем прокаливания при 550°С цианурата меламина, полученного, в свою очередь, взаимодействием меламина и циануровой кислоты [15, 45]. В обоих случаях платину наносили путем хемосорбции нитратокомплексов платины с последующим восстановлением в токе водорода. Активность этих фотокатализаторов составила 5.1 ммоль г⁻¹ ч⁻¹ [45] и 11 ммоль Γ^{-1} ч⁻¹ [15] соответственно, что выше, чем для систем, описанных в настоящей работе. Однако следует отметить, что предложенный в рамках данной работы одностадийный метод синтеза g-C₃N₄ намного проще в исполнении и не требует использования дорогостоящих предшественников, что, безусловно, определяет его практическую ценность, а фотокаталитическая активность синтезированных образцов сравнима с материалами, полученными описанными выше прецизионными методами [15, 45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый простой метод синтеза высокоактивных катализаторов $g-C_3N_4$, состоящий в прокаливании смеси меламин/мочевина с последующим нанесением платины. В процессе прокаливания происходит образование супрамолекулярного комплекса меламин—циануровая кислота, который при дальнейшем нагревании превращается в графитоподобный нитрид углерода, характеризующийся высоким значением площади удельной поверхности. Кроме того, использование смеси меламин : мочевина позволяет получать графитоподобный нитрид углерода с плотной упаковкой и высокой кристаллично-

стью, что благоприятно влияет на фотокаталитические свойства синтезированных материалов. В реакции образования водорода из водного раствора триэтаноламина под действием видимого света с $\lambda = 425$ нм максимальную каталитическую активность 5.0 ммоль Н₂ г⁻¹ ч⁻¹ с кажущейся квантовой эффективностью 2.5% проявил фотокатализатор Pt-CN (1:3) на основе смеси меламин : мочевина = 1 : 3. В реакции фотокаталитического выделения водорода предложенный нами фотокатализатор проявил высокую стабильность. Анализ литературных данных показал, что полученный образец не уступает по целевым параметрам известным подобным системам. Создание с использованием несложных синтетических подходов и недорогих предшественников активных и стабильных фотокатализаторов получения водорода под действием видимого света открывает перспективы развития новых направлений альтернативной энергетики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Д.Б. Васильченко за измерение спектров диффузного отражения и А.Б. Аюпову за исследование текстурных характеристик фотокатализаторов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00314.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ran J., Zhang J., Yu J., Jaroniec M., Qiao S.Z. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7787–7812. https://doi.org/10.1039/C3CS60425J
- Wu L.Z., Chen B., Li Z.J., Tung C.H. // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 2177–2185. https://doi.org/10.1021/ar500140r
- Zamaraev K.I., Parmon V.N. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1980. V. 22. P. 261–324. https://doi.org/10.1080/03602458008066536
- Acar C., Dincer, I., Naterer G.F. // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. P. 1449–1473. https://doi.org/10.1002/er.3549
- Kozlova E.A., Parmon V.N. // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 870–906. https://doi.org/10.1070/rcr4739
- Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Cheprakov A.V., Ziankou I.S., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 458. P. 214331. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214331
- Zenkov I.S., Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Beletskaya I.P. // Russ. J. Org. Chem. 2021. V. 57. P. 1398–1404. https://doi.org/10.1134/S1070428021090025

- Morozkov G.V., Abel A.S., Filatov M.A., Nefedov S.E., Roznyatovsky V.A., Cheprakov A.V., Mitrofanov A.Yu., Ziankou I.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Michalak J., Bucher C., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 13612–13630. https://doi.org/10.1039/D2DT01364A
- Wang X., Chen L., Chong S.Y., Little M.A., Wu Y., Zhu W.H., Clowes R., Yan Y., Zwijnenburg M.A., Sprick R.S., Cooper A.I. // Nature Chem. 2018. V. 10. P. 1180–1189. https://doi.org/10.1038/s41557-018-0141-5
- Hu Z., Shen Z., Jimmy C.Y. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 588–613. https://doi.org/10.1039/C6GC02825J
- Corredor J., Rivero M.J., Rangel C.M., Gloaguen F., Ortiz I. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2019. V. 94. P. 3049–3063. https://doi.org/10.1002/jctb.6123
- 12. *Matsumura M., Saho Y., Tsubomura H. //* J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3807–3808. https://doi.org/10.1021/j100243a005
- Hayat A., Syed J.A.S., Al-Sehemi A.G., El-Nasser K.S., Taha T.A., Al-Ghamdi A.A., Amin M.A., Ajmal Z., Iqbal W., Palamanit A., Medina D.I., Nawawi W.I., Sohail M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 10837–10867. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.252
- Zhu B., Cheng B., Fan J., Ho W., Yu J. // Small Struct. 2021. V. 2. P. 2100086. https://doi.org/10.1002/sstr.202100086
- Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136721. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136721
- Wang X., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J.M., Domen K., Antonietti M. // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 76–80. https://doi.org/10.1038/nmat2317
- Ye S., Wang R., Wu M.Z., Yuan Y.P. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. P. 15–27. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.08.173
- Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Sheven D., Eltsov I., Asanov I., Sidorenko N., Saraev A., Gerasimov E., Kurenkova A., Kozlova E. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 35600–35612. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C07485
- Cao S., Low J., Yu J., Jaroniec M. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 2150–2176. https://doi.org/10.1002/adma.201500033
- 20. Zhong Y., Wang Z., Feng J., Yan S., Zhang H., Li Z., Zou Z. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 295. P. 253–259. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.01.008
- Zhu B., Xia P., Ho W., Yu J. // Appl. Surf. Sci. 2015.
 V. 344. P. 188–195. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.03.086
- Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 346. https://doi.org/10.3390/IJMS24010346

- Han C., Gao Y., Liu S., Ge L., Xiao N., Dai D., Xu B., Chen C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 22765–22775. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.07.154
- 24. Tian X., Sun Y.-J., He J.-Y., Wang X.-J., Zhao J., Qiao, S.-Z., Li F.-T. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 7628–7635. https://doi.org/10.1039/C9TA00129H
- 25. Niu P., Yin L.C., Yang Y.Q., Liu G., Cheng H.M. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 8046–8052. https://doi.org/10.1002/ADMA.201404057
- Bian S.W., Ma Z., Song W.G. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 8668–8672. https://doi.org/10.1021/JP810630K
- Wang J., Zhang C., Shen Y., Zhou Z., Yu J., Li Y., Wei W., Liu S., Zhang Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 5126–5131. https://doi.org/10.1039/C4TA06778A
- Zhuang J., Lai W., Xu M., Zhou Q., Tang D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 8330–8338. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B01923
- Li X., Wen J., Low J., Fang Y., Yu J. // Sci. China Mater. 2014. V. 57. P. 70–100. https://doi.org/10.1007/S40843-014-0003-1
- Li R., Cui X., Bi J., Ji X., Li X., Wang N., Huang Y., Huang X., Hao H. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 23459– 23470. https://doi.org/10.1039/d1ra03524j
- de Ávila S.G., Logli M.A., Matos J.R. // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2015. V. 42. P. 666–671. https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2015.10.001
- Cui Y., Zhang J., Zhang G., Huang J., Liu P., Antonietti M., Wang X. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13032– 13039. https://doi.org/10.1039/C1JM11961C
- 33. Xu Q., Ma D., Yang S., Tian Z., Cheng B., Fan J. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 495. P. 143555. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.143555
- 34. Li Y., Zhong J., Li J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 39886–39897. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.09.147
- 35. Wang X., Zhou C., Shi R., Liu Q., Waterhouse G.I.N., Wu L., Tung C.H., Zhang T. // Nano Res. 2019. V. 12. P. 2385–2389. https://doi.org/10.1007/S12274-019-2357-0
- Ding J., Sun X., Wang Q., Li D., Li X., Li X., Chen L., *Zhang X., Tian X., Ostrikov K.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 873. P. 159871. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.159871
- Han C., Su P., Tan B., Ma X., Lv H., Huang C., Wang P., Tong Z., Li G., Huang Y., Liu Z. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 581. P. 159–166. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.07.119
- Rao F., Zhong J., Li J. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 1439–1445. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.09.130
- 39. Xu Q., Cheng B., Yu J., Liu G. // Carbon. 2017. V. 118. P. 241–249.

https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.03.052

40. Yang L., Huang J., Shi L., Cao L., Yu Q., Jie Y., Fei J., Ouyang H., Ye J. // Appl. Catal. B. 2017. V. 204.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 513 2023

118

P. 335–345.

https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.11.047

 Alcudia-Ramos M.A., Fuentez-Torres M.O., Ortiz-Chi F., Espinosa-González C.G., Hernández-Como N., García-Zaleta D.S., Kesarla M.K., Torres-Torres J.G., Collins-Martínez V., Godavarthi S. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 38–45.

https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.08.228

- 42. Bi L., Zhang R., Zhang K., Lin Y., Wang D., Zou X., Xie T. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 15137–15145. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHE-MENG.9B04153
- Zhang S., Gao M., Zhai Y., Wen J., Yu J., He T., Kang Z., Lu S. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 622. P. 662– 674.

https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2022.04.165

- 44. Lin Q., Li Z., Lin T., Li B., Liao X., Yu H., Yu C. // Chin. J. Chem. Eng. 2020. V. 28. P. 2677–2688. https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2020.06.037
- Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 11326–11340. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.09.253

A NEW STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF HIGHLY ACTIVE CATALYSTS BASED ON g-C₃N₄ FOR THE PHOTOCATALYTIC PRODUCTION OF HYDROGEN UNDER VISIBLE LIGHT

K. O. Potapenko^a, S. V. Cherepanova^a, and E. A. Kozlova^{a,#}

^aFederal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation [#]E-mail: kozlova@catalysis.ru

In this work, materials based on graphite-like carbon nitride were synthesized by thermal treatment of a mixture of melamine and urea and the effect of synthesis conditions on the photocatalytic activity of the samples was studied. As a cocatalyst, platinum (1 wt. %) was deposited on the surface of the synthesized g-C₃N₄ samples. The photocatalysts were characterized by X-ray phase analysis, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy in the UV and visible range, and low-temperature nitrogen adsorption. Photocatalytic activity was determined in the reaction of hydrogen evolution from an aqueous solution of triethanolamine (10 vol. %) under visible light irradiation ($\lambda = 425$ nm). The optimal conditions for the synthesis of the photocatalyst 1% Pt/g-C₃N₄, obtained by calcination of a mixture of melamine and urea (1 : 3), were found, using which the rate of H₂ evolution was 5.0 mmol g⁻¹ h⁻¹ with an apparent quantum efficiency of 2.5%. The developed synthetic approach makes it possible to obtain highly active catalysts due to the formation of an intermediate supramolecular melamine-cyanuric acid complex during the synthesis, which, upon further heating, turns into g-C₃N₄, which is characterized by a high specific surface area exceeding 100 m² g⁻¹.

Keywords: g-C₃N₄, photocatalysis, hydrogen production, visible light