

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Журенок Ангелина Владимировна

Разработка фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида
углерода для получения водорода из водных растворов триэтанолamina
под действием видимого света

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Козлова Екатерина Александровна

Новосибирск – 2024

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	10
1.1 Принцип фотокаталитического выделения водорода на полупроводниковых материалах	10
1.2 Способы оценки эффективности функционирования фотокатализатора.....	11
1.3 Фотокаталитическое разложение воды с использованием полупроводниковых катализаторов.....	13
1.4 Полупроводниковые фотокатализаторы получения водорода под действием видимого света.....	14
1.5 Общая характеристика графитоподобного нитрида углерода.....	17
1.6 Способы изменения текстурных свойств графитоподобного нитрида углерода	21
1.7 Методы уменьшения скорости рекомбинации носителей зарядов в структуре нитрида углерода.....	23
1.7.1 Допирование нитрида углерода гетероатомами.....	23
1.7.2 Модификация поверхности нитрида углерода металлами.....	27
1.7.3 Создание композитных фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода и другого полупроводника	31
1.8 Жертвенные агенты, используемые для фотокаталитического выделения водорода в присутствии графитоподобного нитрида углерода	36
1.9 Выводы по литературному обзору	42
Глава 2. Материалы и методы.....	45
2.1 Реактивы и материалы	45
2.1.1 Приготовление g-C ₃ N ₄ термической поликонденсацией предшественника	45
2.1.2 Приготовление g-C ₃ N ₄ термической поликонденсацией смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергающихся гидротермальной обработке	45
2.1.3 Приготовление g-C ₃ N ₄ термической поликонденсацией супрамолекулярного комплекса	45
2.1.4 Нанесение металлов платиновой группы на g-C ₃ N ₄	46
2.2 Характеристика катализаторов комплексом физико-химических методов исследования	56
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	56
2.2.2 Просвечивающая электронная спектроскопия.....	56
2.2.3 Спектроскопия диффузного отражения	56
2.2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	57
2.2.5 Низкотемпературная адсорбция азота	57
2.2.6 Атомно-эмиссионная спектроскопия	57
2.2.7 Термогравиметрический анализ	58
2.2.8 Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса	58

2.3 Измерение активности катализаторов.....	58
Глава 3. Исследование фотокаталитического получения водорода в присутствии катализаторов на основе g-C ₃ N ₄	61
3.1 Изучение влияния условий приготовления g-C ₃ N ₄ на его физико-химические и каталитические свойства	61
3.1.1 Характеристика фотокатализаторов g-C ₃ N ₄ , полученных термической поликонденсацией предшественников.....	62
3.1.2 Характеристика фотокатализаторов g-C ₃ N ₄ , полученных термической поликонденсацией смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергнутых гидротермальной обработке.....	66
3.1.3 Характеристика фотокатализаторов g-C ₃ N ₄ , полученных термической поликонденсацией супрамолекулярного комплекса цианурата меламина	68
3.1.4 Изучение влияния условий приготовления образцов g-C ₃ N ₄ на его фотокаталитическую активность.....	71
3.2 Оптимизация метода нанесения платины на поверхность g-C ₃ N ₄	75
3.2.1 Исследование влияния метода нанесения платины на каталитическую активность CN(МГ).....	75
3.2.2 Изучение влияния метода нанесения платины на каталитическую активность CN(МЦК).....	87
3.3 Исследование влияния нанесения палладия и родия на физико-химические и каталитические свойства g-C ₃ N ₄	105
3.3.1 Характеристики фотокатализаторов на основе g-C ₃ N ₄ , Pd и Rh	106
3.3.2 Исследование фотокаталитической активности катализаторов на основе g-C ₃ N ₄ , Pd и Rh	111
Заключение к главе 3	117
Выводы	122
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации	124
Благодарности.....	126
Список сокращений и условных обозначений	127
Список библиографических ссылок	129

Введение

Актуальность темы исследования. Истощение запасов ископаемого топлива в качестве источника энергии может привести к энергетическому кризису [1; 2], вследствие чего становится востребованным переход к альтернативной энергетике [3]. Использование водорода в качестве источника энергии является перспективным направлением исследований. При сгорании традиционного топлива, такого как нефть, природный газ и уголь, выделяется углекислый газ (CO_2) и различные токсичные соединения – угарный газ (CO), оксиды азота (NO_x) и сернистый газ (SO_2) [4]. Водород же является экологически чистым топливом, так как при его сгорании образуется вода [5]. Также водород считается более эффективным и экономичным, чем традиционные виды топлива. Водород обладает высокой энергетической плотностью, то есть содержит большую энергию на единицу массы по сравнению с другими видами топлива. Это позволяет использовать меньшее количество водорода для получения необходимой энергии по сравнению с использованием традиционного топлива [5]. На данный момент существует множество промышленных процессов, позволяющих получать водород [6], однако зачастую эти процессы энергозатратны, протекают при высоких температурах и экономически целесообразны только в крупных масштабах [6]. Поэтому получение водорода с использованием возобновляемых источников энергии представляет особый интерес. Солнечное излучение является одним из наиболее доступных источников возобновляемой энергии и обладает высокой мощностью (энергия Солнца, достигающая поверхности Земли за 1 час, составляет 173000 ТВт) [7; 8]. К тому же, процесс фотокаталитического получения водорода осуществляется при комнатной температуре и атмосферном давлении и имитирует собой фотосинтез – прямое преобразование солнечной энергии в энергию химических связей [9–11]. Важно отметить, что водород, получаемый таким образом, считается «зеленым». Он экологически безопасен – при его получении и использовании не образуются вредные выбросы – поэтому обладает большим потенциалом использования в различных отраслях. Водородные топливные элементы, к примеру, могут быть задействованы в транспортной отрасли, что позволит снизить загрязнение воздуха [12].

Степень разработанности темы. Впервые процесс фотокаталитического разложения воды исследовали Фуджишима и Хонда в 1972 году с использованием фотокатализатора TiO_2 под действием УФ-излучения [13], после чего начались активные исследования по получению водорода путем фотокаталитического разложения воды в присутствии различных полупроводниковых катализаторов. В качестве фотокатализаторов, активирующихся под действием ультрафиолетового (УФ) и видимого излучения, применяют TiO_2 [14–16], ZnO [17], Fe_2O_3 [18], CdS [19], Bi_2WO_6 [20], BiVO_4 [21], Ta_2O_5 [22], Ta_3N_5 [23], TaON [24] и другие соединения. На сегодняшний день разработка полупроводниковых фотокатализаторов,

активирующихся под действием видимого света, стала важнейшей областью исследований, поскольку спектр солнечного излучения включает в себя большую долю видимого света (около 43%) [13]. Диоксид титана, широко использующийся в фотокатализе, активируется только под действием УФ-света, составляющего небольшую долю от солнечного спектра [25–27]. В качестве полупроводникового фотокатализатора следующего поколения, способного поглощать видимый свет, можно рассматривать графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Оптимальные значения энергии зоны проводимости и валентной зоны, химическая стабильность, простота синтеза, низкая стоимость и безвредность для окружающей среды делает его одним из самых эффективных фотокатализаторов [28; 29]. Однако существует ряд недостатков, которые усложняют его применение и негативно влияют на его фотокаталитические характеристики – это быстрая рекомбинация электрон-дырочных пар на поверхности этого фотокатализатора и невысокие значения удельной площади поверхности данного материала [30]. Для улучшения фотокаталитических свойств применяют разнообразные подходы к синтезу и модификации $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Одним из наиболее часто применяемых подходов является нанесение металлов платиновой группы на поверхность $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что способствует разделению фотогенерированных зарядов на поверхности катализатора и увеличивает активность в получении водорода. Однако этот подход экономически не выгоден: наибольшие значения каталитической активности достигается при относительно высоком содержании дорогостоящих металлов (платина, палладий, золото) – от 1 до 5 масс.%. В связи с этим возникает потребность в создании совокупного подхода, позволившего бы увеличить каталитическую активность графитоподобного нитрида углерода и снизить его стоимость за счет уменьшения содержания металлов платиновой группы.

Цель и задачи. Исходя из вышеуказанного, целью работы является разработка методов синтеза фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для получения водорода из водных растворов триэаноламина под действием видимого света. Для решения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем оптимизации природы предшественника (меламин, дициандиамин, супрамолекулярный комплекс на основе меламина и циануровой кислоты), условий гидротермальной предварительной обработки и термической поликонденсации предшественника.

2. Сравнительный анализ методов нанесения платины на нитрид углерода: химического и фотохимического восстановления H_2PtCl_6 , хемосорбции $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$ с последующим восстановлением в токе водорода. Изучение влияния других металлов платиновой группы, таких как Pd и Rh, на фотокаталитическую активность.

3. Изучение фотокатализаторов комплексом физико-химических методов: рентгенофазовым анализом (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), низкотемпературной адсорбцией N_2 (БЭТ), спектроскопией диффузного отражения (СДО), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), термогравиметрическим анализом (ТГ), атомно-эмиссионной спектроскопией (АЭС), спектроскопией ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

4. Исследование каталитической активности и стабильности синтезированных фотокатализаторов в получении водорода под действием видимого света с длинами волн 450 и 428 нм, нахождение корреляций между структурой фотокатализаторов и каталитической активностью в получении водорода из водных растворов триэтаноламина, выбор наиболее эффективных синтетических подходов.

Научная новизна. Впервые было проведено систематическое исследование активности графитоподобного нитрида углерода, модифицированного различными способами, в котором удалось от традиционно принятых методов перейти к усовершенствованным методам, позволившим получить скорости, ранее не зафиксированные в литературе. Впервые были предложены методы нанесения платины, палладия и родия из соответствующих нитратных комплексов на поверхность $g-C_3N_4$, позволяющие модифицировать поверхность графитоподобного нитрида углерода Pt, Pd и Rh и значительно увеличить площадь поверхности $g-C_3N_4$. Использование систематизированного комплексного подхода позволило получить фотокатализатор Pt/ $g-C_3N_4$, показавший каталитическую активность в реакции выделения водорода при освещении светодиодом с длиной волны 428 нм, равную $11,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Впервые было проведено масштабирование процесса получения водорода и осуществлено его использование в топливном элементе на лабораторном уровне.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате выполненной работы разработаны подходы для создания материалов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода под действием видимого излучения из водных и водно-щелочных растворов триэтаноламина. Предлагаемый метод синтеза $g-C_3N_4$ путем термообработки супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты является легко масштабируемым и основан на использовании доступных реагентов. Таким образом, предложенный в данной работе подход к синтезу может служить основой для коммерческого производства фотокатализаторов Pt/ $g-C_3N_4$. При этом удалось достичь уменьшения содержания платины в качестве сокатализатора с 1% до 0,5%, что позволит потенциально снизить стоимость синтеза Pt/ $g-C_3N_4$.

Установленные зависимости между типом предшественников нитрида углерода и платины и физико-химическими и каталитическими свойствами полученных образцов

позволяют получить дополнительные знания о приготовлении данных типов фотокатализаторов. Полученные научные результаты могут быть полезны при создании материалов для фотокаталитических и электрохимических приложений.

Найденная последовательная комбинация синтеза для получения высокоэффективного g-C₃N₄ с Pt в качестве сокатализатора позволяет достигнуть одного из самых высоких значений активности в получении H₂, зафиксированных на данный момент в литературе, что открывает перспективы для практического использования фотокаталитического метода синтеза водорода в лабораторных условиях и условиях автономного производства небольшой мощности.

Таким образом, полученные научные результаты имеют большое теоретическое значение, особенно в областях материаловедения и приготовления катализаторов, и представляют практическую ценность для внедрения фотокаталитического метода.

Методология и методы исследования. В ходе работы был выполнен синтез графитоподобного нитрида углерода с использованием 3 подходов, таких как термическая поликонденсация предшественников (меламина и дициандиамида), предварительная гидротермальная обработка смеси меламина и глюкозы и синтез из супрамолекулярного комплекса цианурата меламина. Платину наносили методами химического восстановления боргидридом натрия платинохлороводородной кислоты, фотохимического восстановления платинохлороводородной кислоты, хемосорбции нитратного комплекса платины (Me₄N)₂[Pt₂(μ-OH)₂(NO₃)₈] с последующим восстановлением в токе H₂. Палладий и родий наносили путем хемосорбции нитратных комплексов (Et₄N)₂[Pd(NO₃)₄] и [Rh₂(H₂O)₈(μ-OH)₂](NO₃)₄·4H₂O, соответственно, с последующим восстановлением в токе H₂. Для исследования полученных образцов применялись физико-химические методы: рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция N₂, атомно-эмиссионная спектроскопия, термогравиметрический анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Концентрацию полученного в ходе каталитических испытаний водорода определяли методом газовой хроматографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сформулированные подходы к синтезу графитоподобного нитрида углерода g-C₃N₄, включая выбор предшественника, для процесса фотокаталитического получения водорода из растворов триэтаноламина;
2. Установленная взаимосвязь между подходами к синтезу g-C₃N₄, физико-химическими свойствами образцов и каталитической активностью в процессе получения водорода;

3. Зависимости между природой металла платиновой группы, методом его нанесения на поверхность графитоподобного нитрида углерода, зарядовым состоянием и каталитической активностью фотокатализаторов $\text{Me/g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$) в получении водорода;

4. Механизм формирования структуры активных фотокатализаторов $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$ при получении $\text{g-C}_3\text{N}_4$ из цианурата меламина и нанесения платины из нитратоккомплексов.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного оборудования с высоким уровнем точности измеряемых параметров, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Основные результаты работы были представлены на IV Школе молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2020 год), 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021), научном семинаре «Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии» (Новосибирск, 2021), IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 год), международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022» (Минск, 2022 год, доклад отмечен дипломом за высокий уровень доклада), конференции Catalysis: from Science to Industry: VII International School-Conference for Young Scientists (Томск, 2022 год), IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Водород. Технологии. Будущее» (Новосибирск, 2023 год).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано семь статей, индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, включая обзор, посвященный сравнительной характеристике методов синтеза графитоподобного нитрида углерода. Дополнительно материалы работы были опубликованы в виде тезисов семи докладов.

Личный вклад соискателя. Автором были синтезированы фотокатализаторы, измерены скорости выделения водорода, представлены результаты работы на конференциях. При непосредственном участии автора работы проводились постановка задач, обсуждение результатов, интерпретация данных физико-химических методов анализа образцов, подготовка публикаций. Автором самостоятельно был исследован ряд фотокатализаторов методом спектроскопии диффузного отражения.

Соответствие специальности. Диссертационная работа соответствует пунктам 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование

существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и 4 «Исследование каталитических превращений в условиях физических воздействий (электрокатализ, фотокатализ, катализ под действием СВЧ излучения, кавитации, звукового поля, механохимии и проч.)» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Работа выполнена в научно-трудовом коллективе по исследованию процессов для альтернативной энергетики в отделе гетерогенного катализа федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук" (Институт катализа СО РАН) в рамках госзадания № АААА-А21-121011390009-1 «Водородная энергетика. Каталитические материалы и технологии получения, хранения, транспортировки и применения водорода и водородсодержащих смесей», гранта РФФИ № 20-33-70086 «Создание систем на основе полупроводниковых гетероструктур для фотокаталитического разложения воды под действием видимого света» и гранта РНФ № 21-13-00314 «Синтез фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода с ультрамалым содержанием благородных металлов».

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Принцип фотокаталитического выделения водорода на полупроводниковых материалах

Схематическое изображение процесса фотокаталитического разложения воды в присутствии полупроводниковых фотокатализаторов представлено на рисунке 1. При возбуждении квантом света с энергией, превышающей энергию запрещенной зоны полупроводника, образуется электрон-дырочная пара (см. рисунок 1а) электрон переходит в зону проводимости, в валентной зоне остается дырка (см. рисунок 1б).



где ФК – это фотокатализатор, e^- – электрон, h^+ – дырка.

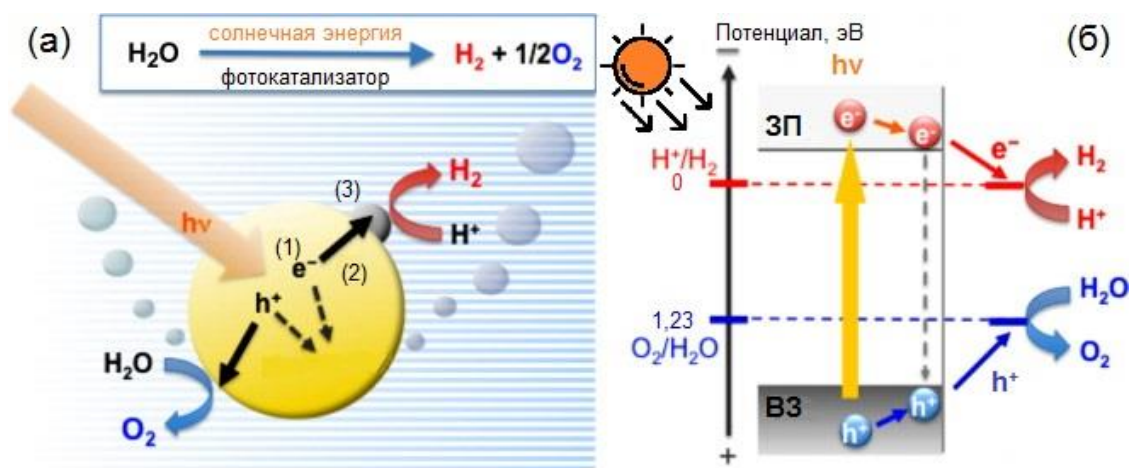


Рисунок 1 – Схематическое изображение фотокаталитического разложения воды в присутствии полупроводниковых фотокатализаторов (адаптировано из [31])

После этого фотогенерированные носители зарядов мигрируют на поверхность полупроводника (на рисунке 1а эта стадия обозначена стрелками черного цвета, на рисунке 1б направление диффузии электронов указано оранжевым цветом, дырок – синим). Если на поверхности полупроводника адсорбированы вещества, то электроны и дырки могут взаимодействовать с ними. В случае адсорбции воды на поверхности полупроводника электрон восстанавливает ее до газообразного водорода (см. реакции (2), (3)), дырка окисляет адсорбат с образованием кислорода (см. реакцию (4)). Гидроксильная группа окисляется дырками, образуя кислород и воду (см. реакцию (5)). Реакция (6) представляет собой суммарное уравнение разложения воды до водорода и кислорода под действием света в присутствии фотокатализатора.



Фотокатализатор, способный разлагать воду, должен обладать подходящими значениями энергетических потенциалов зон для проведения соответствующих окислительно-восстановительных превращений [11]. Потенциал «дна» зоны проводимости должен обладать более отрицательным значением, чем потенциал восстановления протонов до H_2 ($E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ эВ (относительно нормального водородного электрода (НВЭ))). В случае окисления воды с образованием O_2 потенциал «потолка» валентной зоны должен превышать потенциал окисления воды ($E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$ эВ отн. НВЭ).

Не участвующие в химических превращениях электроны могут перейти из зоны проводимости в валентную зону и, сталкиваясь с дырками, аннигилировать. Этот процесс называется рекомбинацией, на рисунке 1 он показан пунктирной стрелкой. Рекомбинация электрон-дырочных пар оказывает существенное влияние на эффективность целевого процесса: чем выше скорость рекомбинации носителей зарядов, тем меньше электронов и дырок участвует в окислительно-восстановительных превращениях и тем ниже каталитическая активность образцов.

1.2 Способы оценки эффективности функционирования фотокатализатора

Одним из способов оценки производительности фотокатализатора служит каталитическая активность. Каталитическую активность определяют как скорость фотокаталитической реакции, нормированную на массу фотокатализатора. Наряду с каталитической активностью для сравнения эффективности фотокатализаторов используют частоту оборотов катализатора (TOF) [8; 32–34]. Частоту оборотов катализатора рассчитывают как количество молекул водорода, полученных на одном активном центре фотокатализатора за определенный период времени (в с^{-1}):

$$\text{TOF} = \frac{N_{\text{H}_2}}{N_{\text{акт.ц.}} \cdot t} \quad (7)$$

где N_{H_2} – количество молекул водорода;

$N_{\text{акт.ц.}}$ – число активных центров катализатора;

t – время, с.

Поскольку каталитическая активность фотокатализатора сильно зависит от условий освещения (мощность источника излучения, длина излучения), то для сравнения

эффективности работы фотокатализаторов по этим параметрам используют квантовый выход. Квантовый выход представляет собой отношение фотонов, которые поглощены активными центрами фотокатализатора, к общему количеству фотонов, падающих на поверхность полупроводника. Однако существует ряд трудностей в определении числа фотонов, поглощенных частицами катализатора, из-за рассеяния света. Поэтому используют такое понятие как кажущийся квантовый выход – это отношение количества фотонов, задействованных в химической реакции, к числу фотонов, попадающих в реакционную систему. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК [35], термин «кажущийся квантовый выход» используют в случае освещения реакционной системы монохроматическим светом. Если свет немонохроматический, то применяют понятие «кажущаяся квантовая эффективность» [8]. Кажущуюся квантовую эффективность каталитического процесса (Φ) можно рассчитать следующим образом [32]:

$$\Phi(\%) = \frac{2 \cdot N_{H_2}}{N_{\text{фот.}}} \cdot 100\% \quad (8)$$

где N_{H_2} – число выделившихся молекул водорода;

$N_{\text{фот.}}$ – число фотонов, падающих на систему.

Число фотонов ($N_{\text{фот.}}$), падающих на систему, рассчитывают следующим образом [35]:

$$NS = N_{\text{фот.}} \cdot \Phi_i \cdot \sum_i h \frac{c}{\lambda_i}, \quad (9)$$

где N – мощность излучения, мВт/см²;

S – площадь светового пятна, см²;

Φ_i – относительная интенсивность i -ого пика;

λ_i – длина волны i -ого пика в спектре испускания источника света;

h – постоянная Планка, Дж с, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

c – скорость света, м/с, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Фотокаталитическая реакция представляет собой преобразование энергии света в энергию химических связей. Для оценки эффективности этого процесса используют параметр – коэффициент конверсии солнечной энергии в энергию химических связей водорода (STH) [32]. Параметр STH можно рассчитать следующим образом:

$$STH(\%) = \frac{E_{H_2}}{E_{\text{Solar}}} \cdot 100\%, \quad (10)$$

где E_{H_2} – энергия, запасенная в молекулах водорода, Дж;

E_{Solar} – энергия падающего солнечного излучения, Дж.

$$E_{H_2} = W(H_2) \cdot \Delta G, \quad (11)$$

где $W(H_2)$ – скорость получения водорода, моль/с;

ΔG – изменение стандартной энергии Гиббса в процессе разложения воды на водород и кислород.

$$E_{\text{Solar}} = P \cdot S, \quad (12)$$

где P – мощность падающего излучения, Вт/м²;

S – площадь освещения, м².

1.3 Фотокаталитическое разложение воды с использованием полупроводниковых катализаторов

Фотокаталитическое разложение воды на H_2 и O_2 в присутствии полупроводниковых катализаторов привлекло большое внимание исследователей из-за экономической выгоды использования солнечной энергии и возможности получения экологически чистого H_2 из воды [1; 2]. Развитие этой технологии позволит получать «зеленый» водород в больших масштабах, имеющий широкий потенциал использования в различных отраслях. Тем не менее, на сегодняшний день существует ряд задач, которые необходимо решить для практического применения фотокаталитического метода. К ним относят расширение диапазона поглощения видимого света фотокатализаторами, повышение степени пространственного разделения фотогенерированных зарядов на поверхности фотокатализатора и уменьшение скорости фотокоррозии катализаторов [31]. Одной из основных проблем для осуществления процесса фотокаталитического разложения воды под действием видимого излучения является ограниченный диапазон поглощения света большинством фотокатализаторов [31]. Например, TiO_2 , достаточно долго и успешно применяющийся в фотокатализе, способен поглощать свет только в ультрафиолетовой области, составляющей менее 5% солнечного спектра. Доля видимого излучения в солнечном спектре составляет около 43%. Некоторые материалы, например, сульфиды и нитриды металлов, способны поглощать видимый свет. Однако эффективность таких фотокатализаторов часто ограничивается низким квантовым выходом и высокой скоростью рекомбинации электронно-дырочных пар. Чтобы расширить чувствительность фотокатализаторов к свету видимого диапазона, исследователи разработали различные стратегии, такие как допирование полупроводников атомами неметаллов, создание композитных материалов на основе исходных полупроводников и полупроводников с более узкой шириной запрещенной зоны, модификация поверхности полупроводников металлами [36].

Другая проблема заключается в низкой эффективности разделения фотогенерированных электрон-дырочных пар на поверхности фотокатализатора и высокой скорости их рекомбинации. Для решения этой задачи также применяют стратегии, основанные на способах оптимизации структуры и текстуры фотокатализаторов, а именно допирование неметаллами,

создание композитных материалов и модификация поверхности фотокатализаторов переходными металлами [36].

Процесс фотокаталитического разложения воды часто проводят в условиях при температурах выше комнатных ($\sim 50-85\text{ }^{\circ}\text{C}$) [37] и в сильноокислых или сильнощелочных средах [32], что может привести к разрушению структуры фотокатализатора и, соответственно, является причиной снижения скорости каталитического процесса. Кроме того, процессы коррозии могут протекать и при освещении фотокатализаторов, приводя к потере активных центров и дальнейшему снижению эффективности в целевых процессах.

Таким образом, основным сдерживающим фактором для реализации фотокаталитического разложения воды в присутствии полупроводников является отсутствие активных, стабильных и чувствительных к действию видимого излучения фотокатализаторов.

1.4 Полупроводниковые фотокатализаторы получения водорода под действием видимого света

Впервые о возможности фотокаталитического разложения воды на полупроводником катализаторе диоксиде титана сообщили Фуджишима и Хонда [13]. Данный труд положил начало развитию фотокатализа на полупроводниках. В течение последующих 40 лет продвижения тематики были разработаны различные фотокаталитические материалы для разложения воды, среди которых оксиды, сульфиды, нитриды металлов и материалы на основе углерода. В таблице 1 представлены основные особенности различных химических соединений, наиболее часто использующихся в качестве фотокатализаторов.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика различных химических соединений, наиболее часто используемых в качестве фотокатализаторов под действием видимого света

Фотокатализаторы		Преимущества	Недостатки
Оксиды	ZnO Fe ₂ O ₃ WO ₃	Высокая стабильность Низкая стоимость Доступность сырья для получения оксидов Разнообразие получаемых форм соединений (наночастицы, нанотрубки)	Низкая эффективность в области видимого спектра

Фотокатализаторы		Преимущества	Недостатки
Сульфиды	CdS CuS ZnS	Простота и разнообразие подходов к синтезу	Низкая стабильность Токсичность Высокая скорость рекомбинации фотогенерированных зарядов
Углеродные материалы	Графен Нанотрубки	Большая площадь поверхности Низкая токсичность Высокая химическая стабильность Легко функционализируемы	Низкая квантовая эффективность Высокая стоимость синтеза
Нитриды металлов	TiN WN Ta ₃ N ₅	Высокая стабильность Высокая электропроводимость Высокие значения восстановительного потенциала полупроводника	Высокая стоимость синтеза Трудности контроля свойств фотокатализатора
Нитриды неметаллов	g-C ₃ N ₄	Подходящие положения краев зон, позволяющее проводить и окисление, и восстановление воды Низкая стоимость синтеза	Низкая площадь поверхности Агломерация частиц при высокотемпературном прокаливании предшественника

Оксиды переходных металлов – цинка [17], железа (III) [18] и вольфрама (VI) [38]) были активно изучены в реакции фотокаталитического получения водорода. К достоинствам этих материалов можно отнести высокую стабильность, низкую стоимость и доступность сырья для получения оксидов, возможность синтеза частиц различной формы (наночастицы, нанотрубки и т.д.), простоту приготовления композиционных материалов, обладающих более высокой

активностью. Среди недостатков отмечают низкую эффективность функционирования в видимой области солнечного спектра.

Сульфиды металлов (кадмия [20], меди и цинка [39]) способны поглощать значительную часть видимого света, поскольку обладают более узкой шириной запрещенной зоны по сравнению с оксидами. Однако сульфиды часто химически нестабильны и могут разрушаться в условиях реакции, некоторые из них являются токсичными соединениями. Кроме этого, на поверхности сульфидов металлов наблюдают высокие скорости рекомбинации электрон-дырочных пар, что снижает квантовую эффективность процесса.

Материалы на основе углерода – графен и углеродные нанотрубки – обладают рядом уникальных электронных и механических свойств и также могут выступать в качестве фотокатализаторов получения водорода. Эти материалы имеют большую площадь поверхности, могут поглощать свет в широком диапазоне длин волн. Они нетоксичны, химически стабильны и легко подвергаются ковалентной и нековалентной функционализации различными способами. Ковалентная функционализация представляет собой формирование поверхностных карбоксильных или аминных групп. Нековалентная функционализация – создание связей между графеном/углеродными нанотрубками и ароматическими соединениями, полимерами или поверхностно-активными веществами. Часто создают композитные материалы с другими полупроводниками для фотокаталитического применения графена или углеродных нанотрубок. К примеру, для получения водорода были предложены композиты на основе графена и ZnO [40]. Тем не менее, данные материалы сами по себе обладают низкой квантовой эффективностью в процессе получения водорода, что ограничивает возможность их практического применения. Другим ограничивающим фактором является высокая стоимость синтеза подобных фотокатализаторов [41].

В литературе описаны нитриды титана TiN [42], вольфрама WN, тантала Ta₃N₅ [23] в качестве фотокатализаторов для получения водорода. Эти соединения обладают высокой стабильностью и электронной проводимостью, активируются под действием видимого света [43]. Нитриды металлов отличает высокое положение зоны проводимости (см. рисунок 2), что обуславливает хорошую восстановительную способность образцов и позволяет повысить скорость выделения водорода.

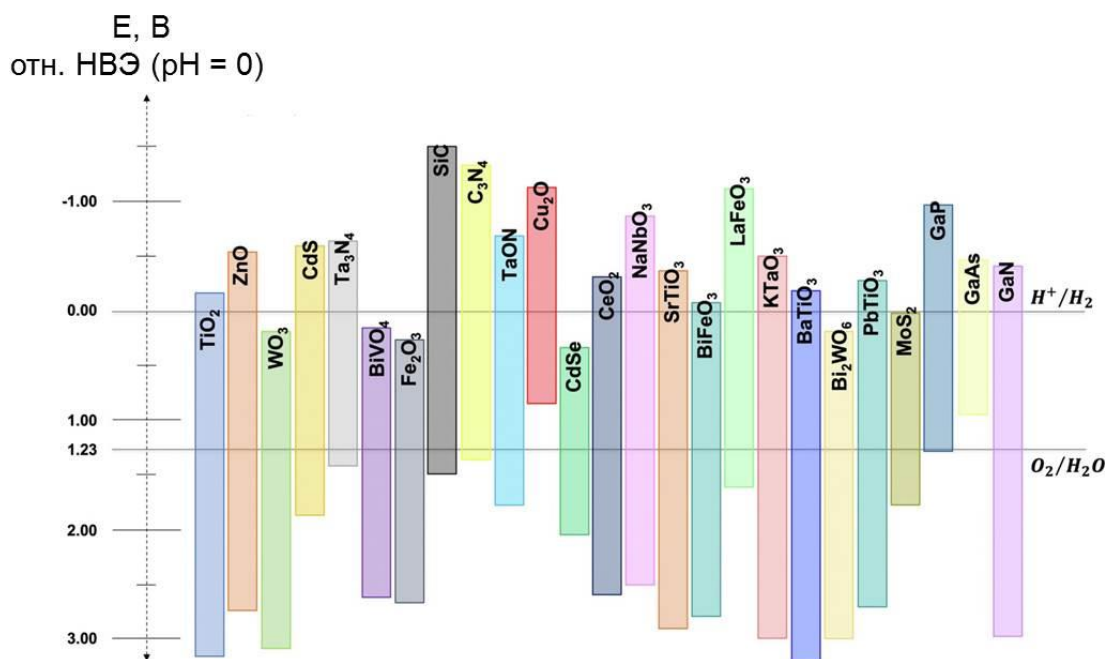


Рисунок 2 – Величины запрещенных зон и положения краев зон (относительно уровня вакуума и НВЭ) некоторых полупроводников. Горизонтальными красными линиями показаны края зоны проводимости, горизонтальными зелеными линиями – края валентной зоны. Пунктирные линии показывают потенциалы окисления и восстановления воды (адаптировано из [11])

В качестве недостатков упомянутых полупроводниковых фотокатализаторов следует отметить высокую стоимость синтеза и трудности контроля свойств фотокатализатора в процессе приготовления. Таких недостатков лишен графитоподобный нитрид углерода. Этот материал, хотя и известен был еще в 20-х годах прошлого столетия, в фотокаталитическом получении водорода стал применяться 15 лет назад [28]. Нитрид углерода чувствителен к действию видимого излучения, обладает положениями краев зон, позволяющих проводить и окисление, и восстановление воды (см. рисунок 2), его можно синтезировать из дешевых предшественников [44]. В следующем разделе будут подробно рассмотрены свойства графитоподобного нитрида углерода, выделяющие его среди остальных полупроводниковых фотокатализаторов.

1.5 Общая характеристика графитоподобного нитрида углерода

История графитоподобного нитрида углерода начинается с открытия Берцелиусом и Либихом соединения «мелон» в 1830-х годах [44]. Мелон представляет собой линейный полимер, состоящий из три-*s*-триазинов, связанных между собой вторичными атомами азота. При термической поликонденсации мелона образуется нитрид углерода. Нитрид углерода известен давно: после открытия мелона в 1830-х годах еще в течение 100 лет исследователями проводились различные опыты по установлению структуры, однако возникали трудности в

воспроизводимости данных и определении точной химической формулы полученного соединения. Только в 1990-х годах вновь возник исследовательский интерес к $g\text{-C}_3\text{N}_4$, но применение данного соединения в качестве фотокатализатора было описано лишь в 2009 году [28]. С каждым годом интерес исследователей к этому материалу возрастает (см. рисунок 3а). На сегодняшний день около 10-12% всех исследований по фотокаталитическому получению водорода посвящены синтезу и изучению фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (см. рисунок 3б).

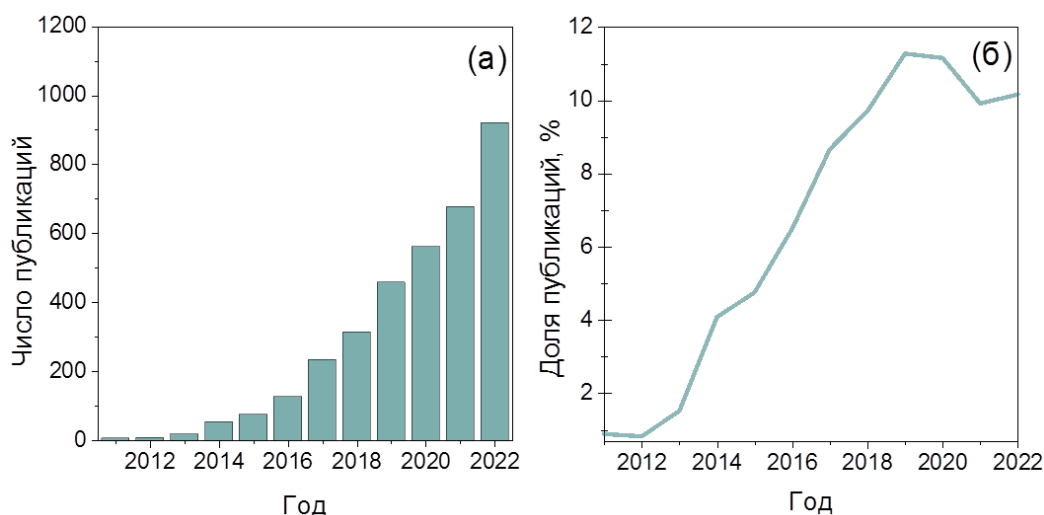


Рисунок 3 – а) Количество публикаций, посвященных фотокаталитическому выделению водорода, начиная с 2011 г. (поиск по ключевым словам « $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalytic H_2 production»); б) Доля публикаций, посвященных фотокаталитическому получению водорода в присутствии графитоподобного нитрида углерода, (поиск количества статей по ключевым словам « $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalytic H_2 production» и «photocatalytic H_2 production» по базе данных Science Direct (Elsevier)) [45]

В литературе описано несколько политропных форм нитрида углерода, таких как $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, графитоподобная, кубическая, псевдокубическая формы, g -отриазин, g -триазин [46]. Ширина запрещенной зоны псевдокубической формы равна 4,13 эВ, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ – 4,85 эВ, графитоподобной формы – 2,7 эВ, g -отриазина – 0,93 эВ, g -триазина – 2,97 эВ, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ – 5,5 эВ, кубической формы – 4,3 эВ, соответственно [47]. Для проведения фотокаталитических процессов под действием видимого излучения можно использовать только g -триазин и графитоподобный нитрид углерода, ширины запрещенной зоны которых позволяет использовать излучение видимого диапазона для активации полупроводников. Следует отметить, что самой термодинамически стабильной политропной модификацией C_3N_4 является графитоподобный нитрид углерода. Кроме этого, ширина запрещенной зоны этой модификации

ниже, чем у g-триазина, что способствует более эффективному поглощению видимого излучения. Исходя из вышесказанного, наибольшее внимание исследований приковано к графитоподобному нитриду углерода в качестве фотокатализатора.

К достоинствам графитоподобного нитрида углерода относят термическую стабильность, устойчивость к действию кислот и щелочей [48]. Наблюдаемые свойства являются следствием особенностей строения материала. Кристаллическая структура нитрида углерода похожа на кристаллическую структуру графита, углеродная решетка которого частично замещена атомами азота. О сходстве строения нитрида углерода и графита свидетельствуют данные рентгенофазового анализа: на типичных рентгенограммах представлены два дифракционных пика (100) и (002) при $13,1$ и $27,3^\circ$, соответствующих расстоянию между три-s-триазиновыми звеньями и расстоянию между слоями g-C₃N₄, соответственно [28]. Атомы С и N, присутствующие в одном слое, удерживаются вместе прочными ковалентными связями, взаимодействие между слоями осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса. В плоскости слоя расположена полимерная структура, в которой s-триазиновые или три-s-триазиновые (s-гептазиновые) звенья связаны друг с другом через третичные атомы азота [28]. Структура три-s-триазина также содержит атомы водорода, присутствующие в виде аминогрупп вследствие неполной конденсации предшественников. Присутствие атомов водорода в структуре три-s-триазина в g-C₃N₄ приводит к образованию поверхностных дефектов и способствует более равномерному распределению электронов внутри полимера, что играет важную роль в фотокаталитических процессах.

На эффективность фотокаталитических процессов оказывает существенное влияние зонная структура полупроводника. Известно, что валентная зона графитоподобного нитрида углерода образована 2p-орбиталями азота, зона проводимости возникает в результате гибридизации состояний N 2p и C 2p. Положения валентной зоны и зоны проводимости нитрида углерода на энергетической шкале благоприятны для проведения процессов окисления и восстановления воды. Потенциал края зоны проводимости составляет $-1,3$ эВ отн. НВЭ, что значительно ниже потенциала восстановления протонов и позволяет катализировать процесс получения водорода с достаточно высокой эффективностью [28].

Другой особенностью нитрида углерода является простота и низкая стоимость его синтеза. Этот материал можно легко получить путем термической поликонденсации недорогих азотсодержащих предшественников, таких как дициандиамид, цианамид, меламин, мочевины и тиомочевина (см. рисунок 4) [44].

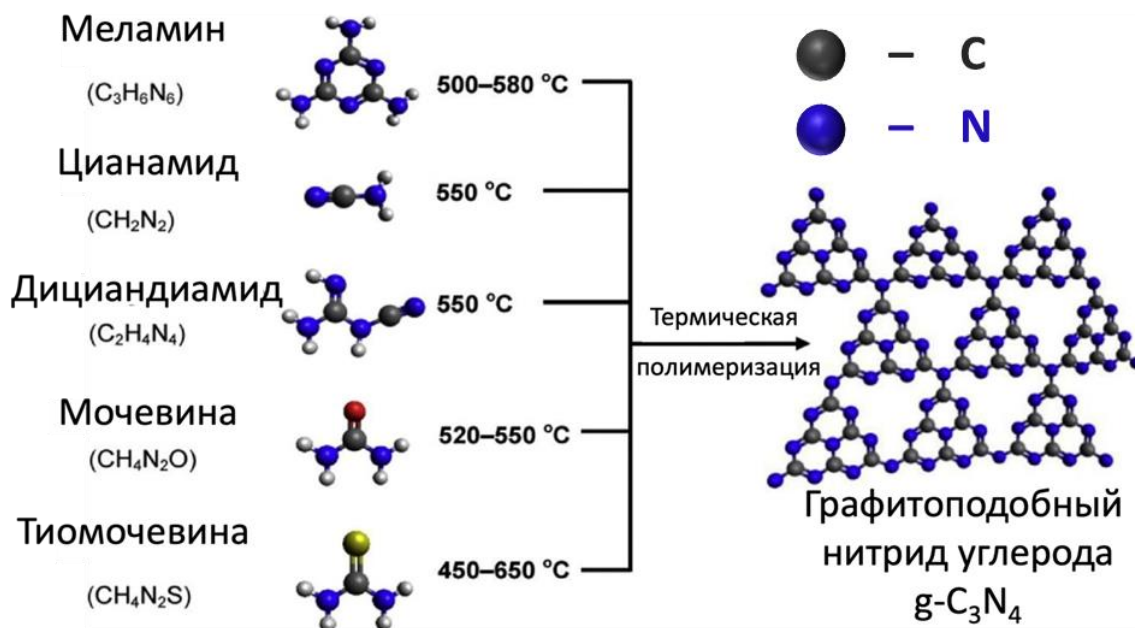


Рисунок 4 – Термическая полимеризация различных предшественников для синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (адаптировано из [44])

Образование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ происходит по различным путям термической конденсации вышеупомянутых предшественников. При термическом пиролизе циклизация любого из упомянутых выше азотсодержащих предшественников приводит к образованию меламина [48] (см. схему синтеза нитрида углерода, показанную на рисунке 5). Димеризация меламина приводит к образованию мелема и мелона при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, что позволяет получить при температуре выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ полимерный $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

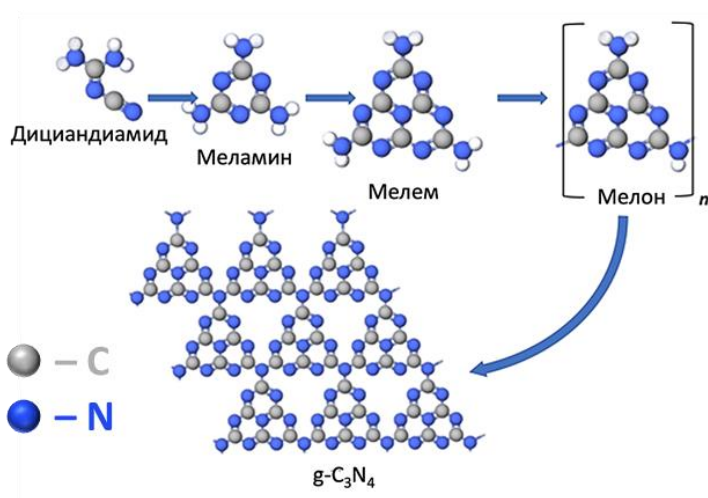


Рисунок 5 – Схема термической поликонденсации дициандиамида (ДЦДА), приводящей к образованию $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (адаптировано из [45])

Несмотря на ряд описанных выше преимуществ, применение графитоподобного нитрида углерода в качестве фотокатализатора ограничено высокой скоростью рекомбинации электрон-дырочных пар в этом материале и низкими текстурными характеристиками [44]. Известно, что графитоподобный нитрид углерода обладает богатой дефектами структурой, которая возникает в результате неполного дезаминирования в процессе термической поликонденсации [48]. Дефекты выступают в качестве центров рекомбинации, что отрицательно сказывается на реакционной способности нитрида углерода в фотокаталитических процессах. Относительно низкое количество электронов, перемещающихся внутри кристалла, на количественном уровне может отражаться в низкой величине электропроводности и подвижности зарядов. Для снижения скорости рекомбинации исследователи используют ряд подходов, среди которых допирование гетероатомами [49-62]; модификация металлами [63-81]; создание композитных фотокатализаторов [82-91] (см. раздел 1.7).

Другим существенным недостатком нитрида углерода являются низкие значения удельной площади поверхности и объема пор. Значения удельной площади поверхности напрямую связаны с адсорбционной способностью катализатора. Чем выше адсорбция реагентов фотокатализатором, тем больше скорость целевого процесса. Улучшение текстурных характеристик чаще всего осуществляют путем введения темплатов либо порообразователей [92-102] (см. раздел 1.6).

Таким образом, на основании литературных данных можно сделать вывод, что графитоподобный нитрид углерода является перспективным фотокатализатором. Тем не менее, есть некоторые недостатки, ограничивающие практическое применение данного материала. Способы улучшения каталитических свойств нитрида углерода будут рассмотрены в разделах 1.6 и 1.7.

1.6 Способы изменения текстурных свойств графитоподобного нитрида углерода

Удельная площадь поверхности и объем пор графитоподобного нитрида углерода, полученного термической поликонденсацией предшественников, обычно достаточно низкие (около $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [65]). Для улучшения текстурных свойств фотокатализаторов исследователи либо вводят темплаты и порообразователи, либо проводят предварительную обработку предшественника нитрида углерода перед прокаливанием. Рассмотрим более подробно каждый из этих способов [92-102].

Пористость, структуру, морфологию, площадь поверхности и размер пор можно изменять путем введения соответствующих темплатов. В зависимости от степени стойкости к удалению темплатов подразделяются на «жесткие» и «мягкие». В качестве «жестких» темплатов используются, к примеру, SiO_2 , Al_2O_3 [92; 93]. Графитоподобный нитрид углерода, полученный

путем прокаливания смеси предшественников и «жестких» темплатов, обладает большими значениями площадей поверхности ($\sim 200\text{--}260 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ [93]) высокой пористостью и достаточным количеством активных центров для нанесения различных сокатализаторов. Однако для удаления «жестких» темплатов требуется выдерживать полученный материал в кислой среде. Например, для удаления SiO_2 используют бифторид аммония (NH_4HF_2) или плавиковую кислоту (HF), которые являются токсичными соединениями, опасны для окружающей среды и требуют особых условий работы с ними. Поэтому значительный интерес представляет применение «мягких» темплатов, которые, в отличие от «жестких», разлагаются в процессе прокаливании реакционной смеси. К мягким темплатам относят крахмал и глюкозу [94; 95], добавление которых к предшественнику нитрида углерода позволяет получить площадь поверхности, превышающую $60 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ [94]. В качестве «мягких» темплатов используют также амфифильные молекулы, поверхностно-активные вещества и ионные жидкости [96]. Однако из-за слишком раннего разложения темплатных материалов поры в $\text{g-C}_3\text{N}_4$ могут снова «запечатываться», а полученный на выходе материал может содержать большое количество углерода. Это изменяет структуру $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и, следовательно, снижает фотокаталитическую активность. Таким образом, подходить к выбору темплата нужно с учетом особенностей его термического разложения.

Значительно улучшить текстурные характеристики графитоподобного нитрида углерода могут порообразователи. Среди наиболее часто используемых порообразующих агентов в литературе приводят хлорид аммония [97] и мочевины [98]. Использование порообразователей позволяет получить сложную пористую структуру, а благодаря расслоению и полимеризации структуры $\text{g-C}_3\text{N}_4$ формируются ультратонкие наноллисты [97]. Порообразователи разлагаются при более низких температурах, чем предшественники нитрида углерода, что упрощает процесс синтеза и очистки фотокатализатора. К примеру, добавление хлорида аммония к предшественнику $\text{g-C}_3\text{N}_4$ приводит к тому, что при температуре около $280\text{--}370^\circ\text{C}$ NH_4Cl разлагается на NH_3 и HCl , под влиянием которых образуется рыхлая ультратонкая наноллистовая структура толщиной $1,0\text{--}2,4 \text{ нм}$ (около $3\text{--}7$ атомных слоев) с дефектной матрицей [97; 99]. Площадь поверхности при этом удается увеличить практически в 10 раз: с $3,6 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ для нитрида углерода, полученного прокаливанием меламина; до $30 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ для образца $\text{g-C}_3\text{N}_4$, полученного прокаливанием смеси меламина, обработанного NH_4Cl [97]. Однако данный метод улучшения текстурных характеристик нитрида углерода требует дальнейшего изучения, например, поиска новых дешевых и экологически безопасных порообразующих агентов.

Другим методом регулирования текстурных характеристик нитрида углерода является **предварительная обработка его предшественников**. Описано множество исследований, в которых предшественники нитрида углерода модифицируют перед прокаливанием [100–102].

Одним из таких способов модификации является предварительная обработка предшественника кислотами (H_2SO_4 , HNO_3), что позволяет получить значительно большую удельную поверхность образующегося $\text{g-C}_3\text{N}_4$ – $50\text{-}65 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [101]. При добавлении кислот разделяются слои $\text{g-C}_3\text{N}_4$ на более тонкие наноллисты, ослабляется сила Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между ними [101]. Добавление сильных щелочей (NaOH) также облегчает создание ультратонких наноллистов. Однако полученные результаты обладают плохой воспроизводимостью [101], что существенно ограничивает дальнейшее внедрение этого способа улучшения текстурных характеристик и открывает простор для дальнейших исследований.

1.7 Методы уменьшения скорости рекомбинации носителей зарядов в структуре нитрида углерода

Высокая скорость рекомбинации электрон-дырочных пар в структуре нитрида углерода существенно ограничивает его практическое применение в качестве фотокатализатора. Для того, чтобы уменьшить скорость рекомбинации носителей зарядов, исследователи изменяют электронную структуру полупроводников путем введения гетероатомов, нанесения металлов или создания композиционных материалов на основе $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Каждая из этих стратегий позволяет улучшить разделение носителей зарядов в пространстве и повысить фотокаталитическую активность. Влияние перечисленных стратегий на скорость процесса обусловлено различными физико-химическими процессами, которые необходимо учитывать при выборе способа повышения каталитической активности материала. В последующих разделах будут детально рассмотрены каждая из упомянутых стратегий.

1.7.1 Допирование нитрида углерода гетероатомами

Полимерная структура графитоподобного нитрида углерода позволяет вводить другие атомы или молекулы различными химическими способами, что позволяет управлять электронной структурой полупроводника. В настоящее время распространено допирование нитрида углерода неметаллами – серой, фосфором, бором, фтором, хлором, бромом, йодом. Типичные значения каталитической активности графитоподобного нитрида углерода, допированного гетероатомами, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение величин каталитической активности Pt/g-C₃N₄, допированного неметаллами, в реакции фотокаталитического выделения водорода под действием видимого излучения

№	Состав катализатора	Экспериментальные условия	Источник света	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ссылка
1	3 масс.% Pt/ g-C ₃ N ₄	15 об.% триэаноламина (ТЭОА), pH 8,5	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420$ нм	4,5	[56]
2	Допированный S (0,80 масс.%) g-C ₃ N ₄			136	[56]
3	1 масс.% Pt/ Допированный Р (0,87 масс.%) g-C ₃ N ₄	20 об.% метанола	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420$ нм	570	[58]
4	3 масс.% Pt/ Допированный Р g- C ₃ N ₄	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420$ нм	2080	[59]
5	0,37 масс.% Pt/ Допированный В (0,37 масс.%) g-C ₃ N ₄	20 об.% метанола	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 400$ нм	1440	[60]
6	3 масс.% Pt/ Допированный F (NH ₄ F 1,0 г) g-C ₃ N ₄	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420$ нм	330	[103]
7	3 масс.% Pt/ Допированный Cl (0,77 масс.%) g-C ₃ N ₄	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420$ нм	1400	[104]

№	Состав катализатора	Экспериментальные условия	Источник света	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ссылка
8	3 масс.% Pt/ Допированный Cl (NH_4Cl 1,0 г) $\text{g-C}_3\text{N}_4$	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420 \text{ нм}$	470	[103]
9	3 масс.% Pt/ Допированный Br (Br 0,02 г) $\text{g-C}_3\text{N}_4$	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 400 \text{ нм}$	2400	[105]
10	3 масс.% Pt/ Допированный Br (NH_4Br 1,0 г) $\text{g-C}_3\text{N}_4$	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420 \text{ нм}$	560	[103]
11	3 масс.% Pt/ Допированный I (NH_4I 1,0 г) $\text{g-C}_3\text{N}_4$	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420 \text{ нм}$	774	[103]

Рассмотрим более подробно влияние каждого из неметаллических допантов. При допировании серой происходит частичное замещение атомов азота в структуре $\text{g-C}_3\text{N}_4$, при этом, в качестве источников серы используют тиомочевину, H_2S , тиацетамид [56]. Чаще всего источником серы является тиомочевина вследствие ее доступности и низкой стоимости. Допирование серой графитоподобного нитрида углерода вызывает изменение в его зонной структуре за счет взаимодействия 3p-состояний серы с 2p-состояниями азота. Положение зоны проводимости в этом случае сдвигается в сторону более отрицательного значения, что увеличивает восстановительный потенциал нитрида углерода. Дополнительно допирование серой может приводить к образованию примесных уровней непосредственно под зоной проводимости. Оба типа изменений зонной структуры полупроводника приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны и смещению края поглощения в область больших

значений длин волн [57]. В образцах, допированных серой, скорость рекомбинации электрон-дырочных пар ниже, чем у немодифицированного материала, что подтверждается данными по изменению интенсивности люминесценции фотокатализаторов.

В структуру $g\text{-C}_3\text{N}_4$ можно вводить атомы фосфора в качестве допирующего элемента. Обычно допирование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ фосфором проводят совместной термической сополимеризацией предшественника и фосфорсодержащего соединения. В качестве источников фосфора применяют различные соединения, например, фосфорные и фосфоновые кислоты, гидрофосфат аммония, фосфат меламина, красный фосфор [58; 59]. Фосфор в структуре $g\text{-C}_3\text{N}_4$ может образовывать ковалентную химическую связь с атомами С и N, замещая, соответственно, атом азота и атом углерода в структуре графитоподобного нитрида углерода.

Допирование бором также может привести к повышению каталитической активности. В качестве предшественников используют BH_3NH_3 и H_3BO_3 , но наиболее часто применяют борную кислоту, поскольку совместная термическая поликонденсация с предшественником $g\text{-C}_3\text{N}_4$ способствует образованию дополнительной пористости материала [60; 61]. Добавление бора в структуру $g\text{-C}_3\text{N}_4$ сопровождается образованием ковалентных связей N-B или N-B₂. Допирование бором приводит также к изменению электронной структуры нитрида углерода. Атом бора отдает электроны и легко внедряется в структуру $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и создает вакантные р-орбитали для делокализации электронов, что улучшает степень разделения в пространстве электрон-дырочных пар. Дополнительно допирование бором приводит к образованию в энергетической структуре нитрида углерода дефектных уровней. Эти уровни являются ловушками для электронов, замедляя скорость электрон-дырочной рекомбинации. Однако с увеличением количества вводимого бора растет число дефектов, часть из которых могут выступать в качестве центров рекомбинации, одновременно снижаются текстурные характеристики нитрида углерода, что в совокупности приводит к падению фотокаталитической активности.

Галогены также могут выступать в качестве допирующих элементов [53; 54]. К примеру, допирование бромом, имеющим наиболее подходящий размер атома для встраивания в три-*s*-триазиновый гетероцикл с замещением атома N, увеличивает оптическое поглощение и скорость переноса носителей зарядов, что приводит к увеличению фотокаталитической активности нитрида углерода. Подавление рекомбинации носителей заряда при введении атомов брома связывают с ускорением подвижности электронов в π -сопряженной системе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ за счет делокализации валентного электрона на атоме Br.

Было обнаружено, что улучшение фотокаталитических характеристик связано с электроотрицательностью атомов галогенов [54]. С увеличением атомного номера галогена происходит уменьшение электроотрицательности и передача большего количества электронов

от галогенов к $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что приводит к постепенному подъему уровней Ферми и снижению работы выхода электрона. Таким образом, атомы галогенов в качестве допирующего элемента облегчают перенос электрона с поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для проведения фотокаталитических реакций.

В целом, допирование различными атомами неметаллов структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является эффективным подходом для снижения скорости рекомбинации электрон-дырочных пар и улучшения каталитической активности [55]. Этому, в первую очередь, способствуют изменения электронной структуры нитрида углерода, смещение краев валентной зоны и зоны проводимости, сужение ширины запрещенной зоны. Допирование неметаллами также приводит к возникновению дефектов, которые в небольшом количестве выступают в качестве ловушек для носителей зарядов. Избыточное количество дефектов приводит к увеличению скорости рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок. К тому же, допированные неметаллами структуры обладают низкой термической стабильностью, что снижает их практическое применение и приводит к необходимости изучения других методов повышения каталитической активности.

1.7.2 Модификация поверхности нитрида углерода металлами

Одним из наиболее часто используемых методов повышения фотокаталитической активности нитрида углерода является модификация его поверхности металлами. В качестве модификаторов чаще всего используют золото [71; 74], платину [64], палладий [80], железо [81], кобальт [79], никель [70]. В таблице 3 приведены типичные значения каталитической активности, которые можно достичь при нанесении на поверхность нитрида углерода переходных металлов. Из данных, представленных в таблице 3 видно, что наибольшие значения каталитической активности были достигнуты при нанесении на поверхность нитрида углерода платины либо палладия.

Таблица 3 – Сравнение величин каталитической активности $g\text{-C}_3\text{N}_4$, поверхность которого модифицирована переходными металлами, в реакции фотокаталитического выделения водорода под действием видимого излучения

№	Состав катализатора	Экспериментальные условия	Источник света	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ссылка
1	2 масс.% Au/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	2,5 об.% ТЭОА $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ 0,26 г	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420$ нм	540	[74]
2	0,5 масс.% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	20 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420$ нм	11500	[64]
3	0,2 масс.% Pd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 400$ нм	7610	[80]
4	0,5 масс.% Fe/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	10 об.% метанола	250 Вт Na лампа высокого давления	90,5	[106]
5	1 масс.% Co/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	20 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром $\lambda > 420$ нм	544	[107]
6	10 масс.% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	10 об.% ТЭОА	500 Вт Хе дуговая лампа	168	[70]
7	0,2 ат.% Zn/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	18,5 об.% метанол	300 Вт Хе лампа с отсекающим фильтром $\lambda > 420$ нм	26,3	[108]

№	Состав катализатора	Экспериментальные условия	Источник света	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ссылка
8	2 масс.% Ru/g-C ₃ N ₄	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с отсекающим фильтром $\lambda > 400 \text{ нм}$	1070	[109]

В общем случае повышение каталитической активности нитрида углерода при нанесении переходных металлов может быть связано со снижением скорости рекомбинации электрон-дырочных пар, изменениями в оптическом спектре полупроводника и возможным участием металла в целевых химических реакциях.

Известно, что положения уровней Ферми в металлах и нитриде углерода различаются. Поэтому при нанесении металлов на нитрид углерода из-за разницы в электрохимическом потенциале электронов начинается диффузия носителей зарядов: электроны мигрируют с поверхности нитрида углерода на поверхность металла до выравнивания потенциала Ферми в обоих материалах. Таким образом формируется барьер Шоттки (см. рисунок 6). Диффузия электронов снижает вероятность рекомбинации электрон-дырочных пар и позволяет существенно повысить каталитическую активность нитрида углерода.

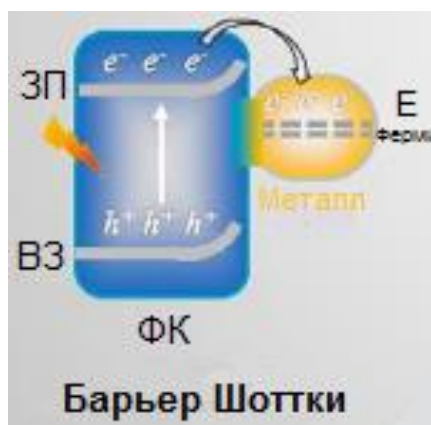


Рисунок 6 – Схема образования барьера Шоттки (адаптировано из [91])

Нанесение наночастиц переходных металлов может улучшать способность фотокатализатора поглощать видимый свет. При определенных размерах наночастиц металлов их энергетический спектр состоит из валентной зоны и зоны проводимости, разделенных

запрещенной зоной. Такие наночастицы способны дополнительно поглощать видимое излучение, при этом происходит возбуждение электронов, их переход с одного уровня на другой. Подобные процессы также позволяют снизить скорость рекомбинации и улучшить фотокаталитические свойства нитрида углерода.

Наконец, переходные металлы могут выступать в качестве дополнительных центров адсорбции, на которых происходит восстановление протонов или воды до молекулярного водорода.

Нанесение переходных металлов на поверхность нитрида углерода можно осуществлять различными способами, например, методом пропитки, методом осаждения на поверхность [65; 72], суспензионным осаждением, методом фотохимического восстановления [66; 73] и т.д. В случае метода пропитки раствор предшественника металлов добавляют к порошку $g\text{-C}_3\text{N}_4$, затем смесь сушат и прокаливают для удаления остатков растворителя и перевода предшественника металла (из оксидного состояния или соли) в состояние со степенью окисления 0. В случае метода осаждения вначале проводят адсорбцию предшественника металла на поверхность полупроводника, после чего осуществляют восстановление предшественника до металлического состояния путем химических реакций. Например, для нанесения платины чаще всего используют хлоридные комплексы [75–77] или гексахлороплатинат водорода (H_2PtCl_6) [67; 73; 78], а в качестве восстановителя выступает боргидрид натрия [65; 72]. Если переход в металлическое состояние осуществляется путем фотохимической реакции под действием УФ-излучения, то такой метод нанесения металлов называют методом фотохимического восстановления [66; 73]. Существует иной подход к нанесению частиц металлов на поверхность полупроводника, представляющий из себя осаждение частиц металла из коллоидного раствора на поверхность нитрида углерода, взаимодействие между нитридом углерода и частицами металла происходит посредством сил электростатического напряжения [74].

В целом, стратегия нанесения металлов на поверхность полупроводника для увеличения его фотокаталитической активности весьма перспективна. Однако высокая стоимость металлов платиновой группы, чаще всего используемых в качестве сокатализатора, и, преимущественно, большая их загрузка (1-5 масс.% [68]) существенно ограничивают практическое применение данной стратегии. В настоящее время многие исследования направлены на уменьшение загрузки сокатализатора без значительных потерь каталитической активности либо на замену металлов платиновой группы более дешевыми электронными аналогами (например, медью или никелем [69; 70; 79]).

1.7.3 Создание композитных фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода и другого полупроводника

Создание композитных фотокатализаторов на основе двух полупроводников является известной стратегией, направленной на снижение скорости рекомбинации. Данный эффект достигается за счет наличия гетеропереходов – переноса носителей зарядов между частицами полупроводников различной химической природы. Чаще всего гетеропереходы позволяют улучшить пространственное разобщение носителей зарядов, за счет чего уменьшается скорость рекомбинации. Сочетание двух полупроводников с различными энергетическими характеристиками также позволяет увеличить долю поглощаемого света композитным материалом и управлять окислительно-восстановительной способностью материала. На сегодняшний день в литературе выделяют несколько типов гетеропереходов: тип I [82], тип II [82; 83], S-схема [84; 85], Z-схема [86–88]. В таблице 4 приведены значения каталитической активности композитных систем на основе графитоподобного нитрида углерода, в которых реализуются гетеропереходы упомянутых типов. Из данных, представленных в таблице 4, видно, что использование гетеропереходов первого типа позволяет получить невысокие значения каталитической активности. В случае гетеропереходов второго типа, S- и Z-схемы можно получать различный диапазон каталитической активности в зависимости от состава композитного материала.

Таблица 4 – Сравнение величин каталитической активности композитных фотокатализаторов на основе g-C₃N₄ в реакции фотокаталитического выделения водорода

№	Состав композита	Тип гетероперехода	Экспериментальные условия	Источник света	Каталитическая активность, мкмоль·г _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹	Ссылка
1	7 масс.% Co ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄	Тип-I	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром λ>420 нм	242	[82]
2	1 масс. Pt% Красный Р (0,1 г)/g-C ₃ N ₄	Тип-I	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром λ>420 нм	325	[110]

№	Состав композита	Тип гетероперехода	Экспериментальные условия	Источник света	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ссылка
3	7 масс.% $\text{CoO/g-C}_3\text{N}_4$	Тип-II	10 об.% триэтиламина (ТЭА)	300 Вт Хе лампа с отсекающим фильтром $\lambda > 420 \text{ нм}$	283	[82]
4	20% g- $\text{C}_3\text{N}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}$ 4	Тип-II	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с отсекающим фильтром $\lambda > 420 \text{ нм}$	1630	[83]
5	2 масс.% Pt 15% $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	S-схема	20 об.% молочной кислоты	350 Вт Хе лампа	982	[111]
6	0,6 % $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	S-схема	0,35 М $\text{Na}_2\text{S}/0.25$ М Na_2SO_3	300 Вт Хе лампа	3390	[112]
7	50,9 масс.% $\text{BiOBr/g-C}_3\text{N}_4$	S-схема	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа	107	[113]
8	10 масс.% $\text{CoS/g-C}_3\text{N}_4/5$ масс.%NiS	Z-схема	15 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа	1930	[87]
9	30 масс.% $\text{Ni(OH)}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Z-схема	20 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа	4360	[114]

№	Состав композита	Тип гетероперехода	Экспериментальные условия	Источник света	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ссылка
10	$\text{MnIn}_2\text{S}_4/20\% \text{g-C}_3\text{N}_4$	Z-схема	0,25 М Na_2SO_3 / 0,35 М Na_2S	300 Вт Хе лампа с отсекающим фильтром $\lambda > 400 \text{ нм}$	201	[115]

Рассмотрим причины и особенности реализации каждого типа гетеропереходов более подробно. Предположим, что композитный материал состоит из двух индивидуальных полупроводников ФК-1 и ФК-2 с известной энергетической структурой. Причем энергия валентной зоны (ВЗ) ФК-2 выше, чем у ФК-1, а потенциал зоны проводимости (ЗП) ФК-2 ниже, чем у ФК-1. При контакте двух полупроводников с различными положениями зон электроны и дырки диффундируют с частиц одного полупроводника на другой до выравнивания электрохимического потенциала каждого типа носителей для обоих полупроводников. С термодинамической точки зрения, наиболее выгодным по энергии положением электронов является уровень зоны проводимости с наименьшей энергией, а дырок – уровень валентной зоны с наибольшей энергией. Соответственно, при контакте полупроводников ФК-1 и ФК-2 наблюдаются гетеропереходы электронов из зоны проводимости ФК-1 в зону проводимости ФК-2 и гетеропереходы дырок из валентной зоны ФК-1 в валентную зону ФК-2 [82] (см. рисунок 7). Следует отметить, что в случае гетеропереходов типа I происходит обогащение одного из полупроводников электронами и дырками, что не повышает эффективность разделения носителей зарядов на этом полупроводнике и не позволяет достичь высоких значений каталитической активности (см. таблицу 4).

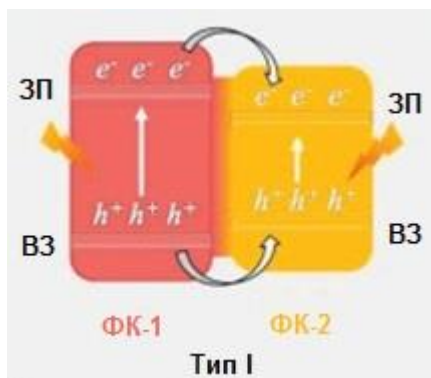


Рисунок 7 – Схема протекания гетеропереходов типа I, осуществляющихся на композитном фотокатализаторе (адаптировано из [90])

Рассмотрим другой вариант расположения энергетических зон полупроводников FK-1 и FK-2 относительно друг друга. Пусть потенциалы валентной зоны и зоны проводимости FK-1 выше, чем у FK-2, а оба полупроводника чувствительны к освещению светом схожей энергии. Тогда при освещении композитного фотокатализатора на поверхности полупроводников FK-1 и FK-2 образуются электрон-дырочные пары. Затем образующиеся электроны могут диффундировать из зоны проводимости FK-1 в зону проводимости FK-2, дырки мигрируют из валентной зоны FK-2 в валентную зону FK-1. Такой перенос зарядов внутри композитного фотокатализатора называют гетеропереходом II типа (см. рисунок 8). Реализация гетероперехода II типа позволяет улучшить степень разделения зарядов в пространстве и снизить скорость рекомбинации. Существенным недостатком гетеропереходов II типа является снижение окислительно-восстановительного потенциала носителей зарядов, что может оказывать влияние на каталитическую активность композитного фотокатализатора.

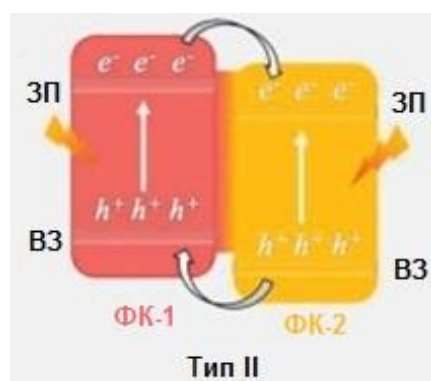


Рисунок 8 – Схема протекания гетеропереходов типа II, осуществляющихся на композитном фотокатализаторе (адаптировано из [90])

Формирование гетеропереходов по S-схеме (см. рисунок 9) позволяет эффективно разделять в пространстве носители зарядов и не влияет на их начальную окислительно-восстановительную способность [84]. Для успешного построения S-схемы положение зоны проводимости и уровня Ферми полупроводника, на котором будет проходить восстановительная реакция (ВФ), должны быть выше, чем у полупроводника, участвующего в процессе окисления (ОФ). При освещении композитного фотокатализатора, состоящего из ОФ и ВФ, на поверхности обоих полупроводников будут генерироваться электрон-дырочные пары. При контактной разности потенциалов двух полупроводников создается внутреннее электрическое поле, направленное от ОФ к ВФ, которое и обеспечивает движущую силу для ускорения переноса заряда. Электроны из ЗП ОФ мигрируют в ВЗ ВФ через границу раздела двух материалов, где осуществляются процессы рекомбинации. Уровни Ферми обоих полупроводников лежат на одном уровне после их контакта. В результате такого выравнивания происходит сдвиг вверх уровня Ферми ОФ и сдвиг вниз уровня Ферми ВФ, соответственно.

На сегодняшний день S-схема гетеропереходов позволяет увеличить скорость разделения фотогенерированных зарядов и сохранить высокую окислительно-восстановительную способность каждого из фотокатализаторов. Однако создание S-схемы является сложной задачей, требующей структурной модификации обоих полупроводников для достижения оптимальных значений уровня Ферми и энергетического положения зон.

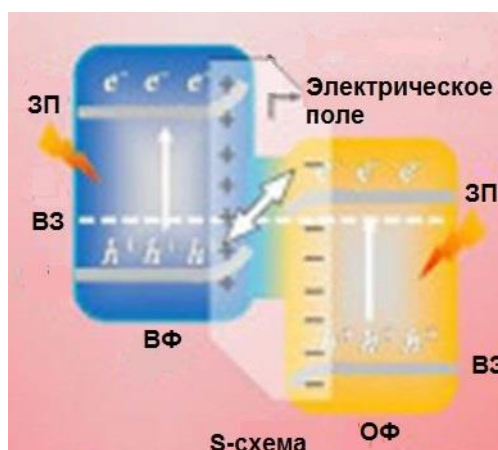


Рисунок 9 – Механизм протекания гетеропереходов в соответствии с S-схемой, осуществляющейся на композитном фотокатализаторе (адаптировано из [91])

Для осуществления гетеропереходов по Z-схеме относительное расположение зон полупроводников ФК-1 и ФК-2 должно быть такое же, как и при реализации гетеропереходов II типа. При освещении композитного фотокатализатора на поверхности полупроводников ФК-1 и

ФК-2 генерируются электрон-дырочные пары. Электроны из зоны проводимости ФК-2 мигрируют через электронные медиаторы, в качестве которых могут выступать частицы металлов, в валентную зону ФК-1, где осуществляется их рекомбинация фотогенерированными дырками. Перенос электронов может осуществляться без участия электронных медиаторов, в таком случае говорят о реализации гетеропереходов в соответствии с прямой Z-схемой (см. рисунок 10).

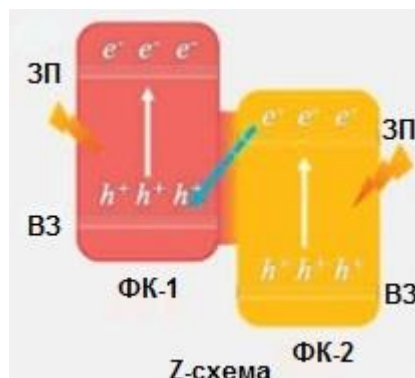


Рисунок 10 – Механизм протекания гетеропереходов в соответствии с Z-схемой, осуществляющейся на композитном фотокатализаторе (адаптировано из [90])

Подводя итог данному разделу, следует отметить, что сочетание полупроводников в композитном фотокатализаторе приводит к реализации гетеропереходов различных типов, каждый из которых позволяет снизить скорость рекомбинации электрон-дырочных пар, улучшить пространственное разделение носителей зарядов и повысить фотокаталитическую активность исходных полупроводников [116]. При этом важную роль играет природа полупроводников и количественные соотношения компонентов композитных фотокатализаторов. На сегодняшний день разработка композитных материалов является одной из самой перспективных и развивающихся методов повышения фотокаталитической активности полупроводников.

1.8 Жертвенные агенты, используемые для фотокаталитического выделения водорода в присутствии графитоподобного нитрида углерода

Фотокаталитическое разложение воды является низкоэффективным процессом (см. раздел 1.3). В первую очередь, это связано с недостаточной степенью разделения носителей зарядов в пространстве и высокой скоростью рекомбинации электрон-дырочных пар. В разделе 1.7 были детально рассмотрены методы модификации фотокатализатора, позволяющие повысить степень пространственного разобщения электронов и дырок. Однако существует другой способ, позволяющий решить данную проблему: добавление жертвенных агентов. Под жертвенными

реагентами понимают химические соединения, которые реагируют с носителями зарядов, не задействованными в целевых превращениях. Например, если исследователи изучают фотокаталитическое выделение водорода, то целевым процессом является восстановление протонов или воды, в котором задействованы фотогенерированные электроны. Тогда жертвенными реагентами являются любые вещества, которые могут окисляться фотогенерированными дырками. Жертвенные агенты могут быть неорганическими (Na_2S) или органическими соединениями (метанол, этиленгликоль, изопропанол, глицерин, щавелевая кислота, триэтиламин, триэтаноламин и т.д.) [117].

Фотокаталитическое выделение водорода в присутствии $\text{g-C}_3\text{N}_4$ обычно проводят в водных растворах триэтаноламина (ТЭОА), метанола, этанола, Na_2SO_3 и Na_2S [118]. На рисунке 11 представлены кинетические кривые получения H_2 из водных растворов различных жертвенных агентов в присутствии $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

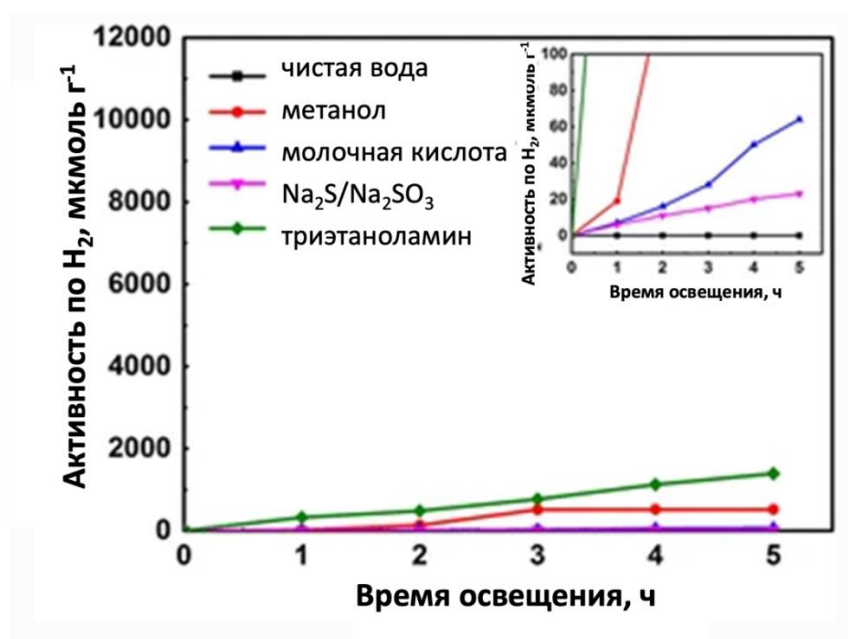


Рисунок 11 – Сравнение фотокаталитического получения водорода на $\text{g-C}_3\text{N}_4$ из водных растворов различных жертвенных реагентов при освещении видимым светом ($\lambda > 420$ нм) по данным, адаптированным из [118]

Каталитическая активность $\text{g-C}_3\text{N}_4$ составляет $279 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при использовании триэтаноламина в качестве жертвенного агента [118]. Триэтаноламин оказался наиболее подходящим донором электронов из всех представленных соединений, тогда как в случае

использования в качестве доноров электронов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ и молочной кислоты полученные активности были крайне низкими (см. рисунок 11, вставка) [118].

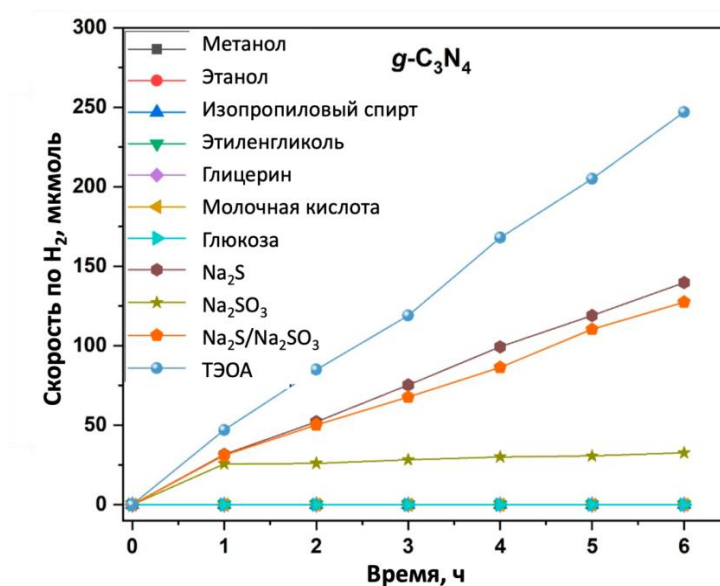


Рисунок 12 – Кинетические кривые фотокаталитического получения водорода из водных растворов различных жертвенных реагентов в присутствии $\text{g-C}_3\text{N}_4$ по данным, адаптированным из [117]

Исследователями [117] был рассмотрен более обширный список жертвенных агентов для фотокаталитического получения водорода в присутствии $\text{g-C}_3\text{N}_4$. На рисунке 12 показано, что к наиболее эффективному получению водорода привело использование в качестве доноров электронов ТЭОА, Na_2S и $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. Причем эффективность получения водорода в системе с Na_2S (за 6 ч освещения получено 140 мкмоль) в качестве донора электронов была выше, чем в системе с сульфид-сульфитной смесью (за 6 ч освещения получено 127 мкмоль). Наибольшая каталитическая активность была получена при использовании ТЭОА в качестве жертвенного агента и составляла 250 мкмоль, что в примерно 2 раза превышало значения, достигнутые в сульфидной и сульфид-сульфитной системе.

В работе [119] исследователи изучали органические спирты в качестве жертвенных агентов, полученные значения каталитической активности приведены на рисунке 13. В этом случае наибольшие значения каталитической активности также были получены в водном растворе ТЭОА [119] и превышали примерно в 2 раза значения каталитической активности, зафиксированной в растворах органических спиртов.

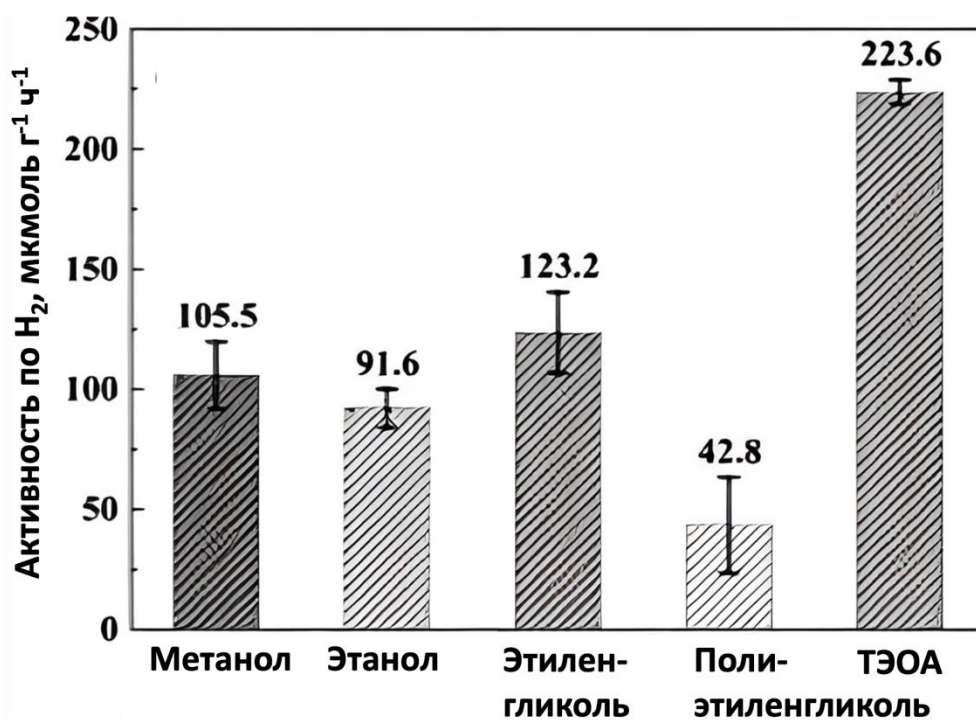


Рисунок 13 – Сравнение каталитических активностей получения водорода в водных растворах органических спиртов и ТЭОА в присутствии $g-C_3N_4$ по данным, адаптированным [119]

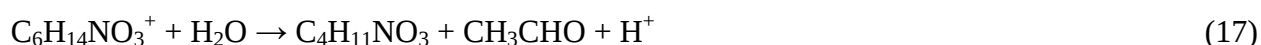
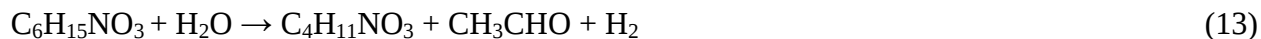
Таким образом, наиболее подходящим жертвенным агентом для исследования каталитической активности $g-C_3N_4$ (см. рисунки 11-13 и таблицу 5) оказался ТЭОА. Вероятнее всего, это связано с прочной адсорбцией азота в составе ТЭОА на поверхностных группах $g-C_3N_4$ (концевые NH_2 -группы и NH -группы), которые остаются в результате неполной термической поликонденсации предшественника. Это снижает фотокоррозию и не позволяет $g-C_3N_4$ разрушаться во время освещения. Низкая реакционная способность спиртов и неорганических доноров связана с тем, что эти соединения слабо адсорбируются на поверхности $g-C_3N_4$ вследствие гидрофобности поверхности и низкой полярности $g-C_3N_4$ [117].

Таблица 5 – Сравнение скоростей фотокаталитического получения водорода из водных растворов различных жертвенных агентов

№	Фотокатализатор	Жертвенная система	Источник излучения	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ссылки
1	0,5 масс.% Pt/ g-C ₃ N ₄ /KCl	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром ($\lambda >$ 420 нм)	332	[120]
2	0,34 мол.% Cu(OH) ₂ /g- C ₃ N ₄	25 об. % метанола	300 Вт Хе лампа с фильтром ($\lambda >$ 400 нм)	48,7	[121]
3	1,5 мол.% NiS/ g-C ₃ N ₄	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром ($\lambda >$ 420 нм)	448	[122]
4	0,3 мол.% WS ₂ / g-C ₃ N ₄	10 об. % молочной кислоты		120	[123]
5	C-g-C ₃ N ₄	25 об. % метанола	300 Вт Хе лампа с фильтром ($\lambda >$ 400 нм)	253	[124]
6	3 масс. % Pt/g-C ₃ N ₄ (сополимеризация мочевины и фенилмочевины)	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром ($\lambda >$ 420 нм)	10500	[125]
7	3 масс. % Pt/g-C ₃ N ₄ (сополимеризация барбитурной кислоты и 2-аминотиофен-3- карбонитрил)	10 об.% ТЭОА	300 Вт Хе лампа с фильтром ($\lambda >$ 455 нм)	13900	[126]

Триэтаноламин (ТЭОА) является представителем класса третичных алифатических аминов. Помимо ТЭОА, в качестве жертвенного агента применяют триэтиламин (ТЭА). Оба амина обладают схожим путем окисления. При моноэлектронном окислении образуется

положительно заряженный аминильный радикал, обладающий высокой окислительной способностью и способный реагировать с любыми восстановленными частицами [127]. Окисление триэтаноламина, протекающее одновременно с получением H_2 , может быть описано следующей схемой [117]:



На рисунке 14 изображена цепочка реакций при моноэлектронном окислении ТЭОА. При рассмотрении цепочки реакций можно увидеть, что депротонирование аминильного радикала молекулой амина является обязательным для образования восстановительного углерод-центрированного радикала [127]. Основными продуктами окисления ТЭОА являются гликолевый альдегид и диэтаноламин.

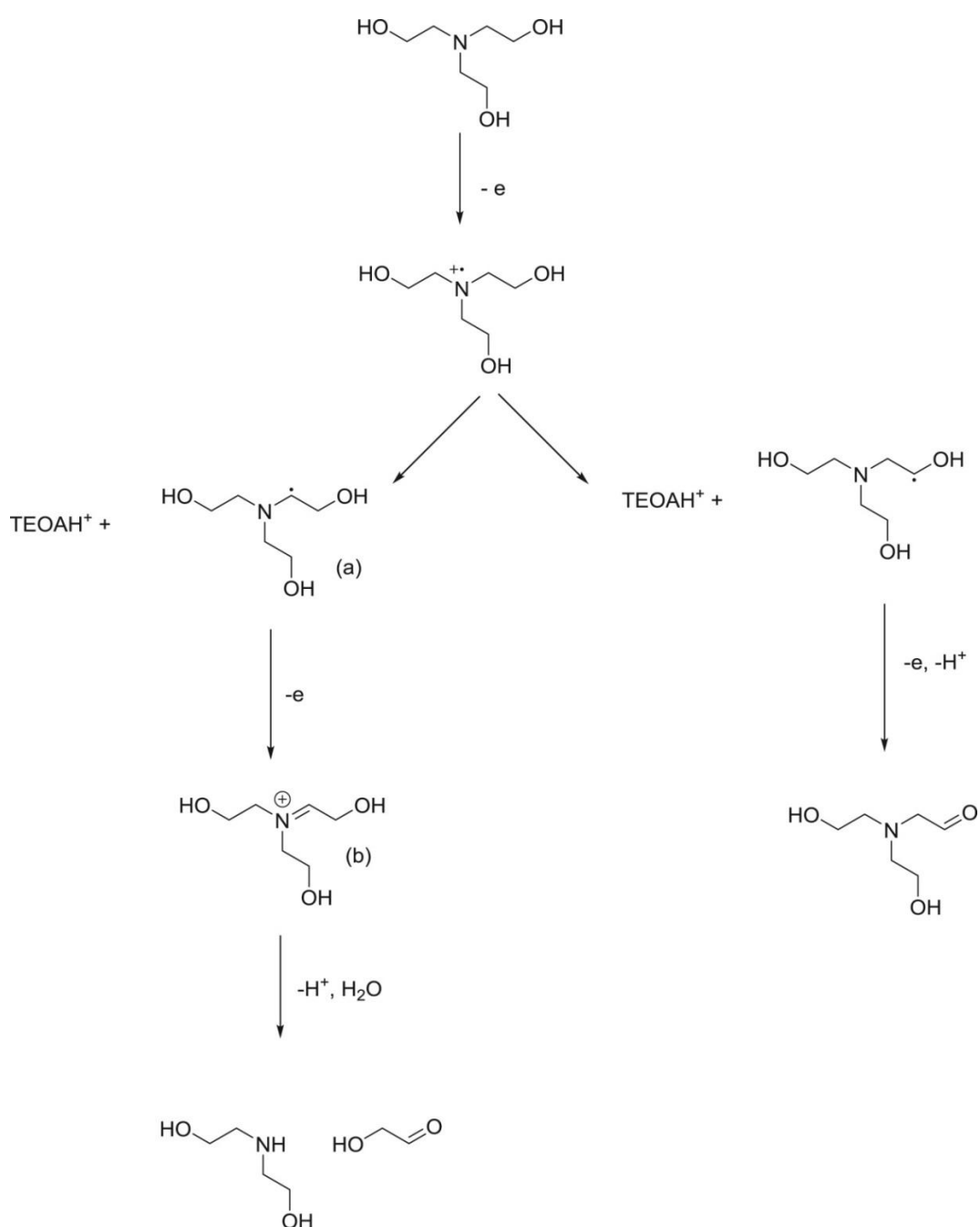


Рисунок 14 – Схема моноэлектронного окисления ТЭОА [127]

Подводя итог данному разделу, следует отметить, что наиболее перспективным жертвенным агентом для фотокаталитического выделения водорода в присутствии нитрида углерода является триэтаноламин, водные растворы которого использовали в диссертационной работе для изучения каталитических свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

1.9 Выводы по литературному обзору

Анализ литературы показал, что фотокаталитическое разложение воды под действием видимого света является многообещающей технологией для получения водорода. Однако на

сегодняшний день существует ряд проблем, которые необходимо решить для перехода к практической реализации данного метода. Основные сложности связаны с отсутствием активных и стабильных фотокатализаторов полного разложения воды либо синтеза водорода. Необходимы дальнейшие исследования и разработки для улучшения характеристик фотокатализаторов.

В настоящий момент в литературе описан массив каталитических систем на основе полупроводников, наиболее изученными из которых являются фотокатализаторы на основе TiO_2 и сульфидов металлов. Системы на основе TiO_2 очень часто применяются для проведения различных фотокаталитических процессов, значения активности катализаторов на основе TiO_2 в получении водорода находятся в большом диапазоне и могут достигать до $8,5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ [16; 26]. Главным их недостатком является то, что эти системы активны лишь под действием УФ-излучения (излучение УФ-диапазона составляет примерно 4% от солнечного спектра). Сульфиды металлов, в особенности, CdS и ZnS , так же широко представлены в литературе [20; 39]. Данные фотокатализаторы активны под действием видимого света, обладают высокими активностями в реакции получения водорода ($1\text{-}3 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ [20; 39]) и высокими удельными поверхностями ($\sim 80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), однако легко подвергаются фотокоррозии и дезактивируются.

С 2009 г. в литературе описывается новый материал – графитоподобный нитрид углерода, который обладает высокой чувствительностью к действию видимого излучения и обладает подходящим расположением зон для эффективного получения водорода. К сожалению, синтезированные образцы обладают низкими текстурными характеристиками, значение площади поверхности обычно не превышает $20\text{-}40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [128], что существенно ограничивает применение нитрида углерода в качестве гетерогенного фотокатализатора. Для увеличения площади поверхности и объема пор нитрида углерода чаще всего модифицируют методику синтеза путем добавления темплатов, порообразователей либо вводя стадии предварительной обработки предшественника. Как в случае любого полупроводника, в графитоподобном нитриде углерода фиксируется высокая скорость рекомбинации электрон-дырочных пар. Снизить скорость рекомбинации можно несколькими путями, например, допированием полупроводника атомами неметаллов, модификацией поверхности полупроводника металлами и созданием двух- или трехкомпонентных композитных систем. Особое внимание уделяется нанесению на поверхность графитоподобного нитрида углерода переходных металлов, особенно металлов платиновой группы, которые способны значительно улучшить фотокаталитическую активность исходного материала (вплоть до $\sim 11 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ [64]). Наиболее эффективной и перспективной является модификация материала нанесением Pt на поверхность графитоподобного нитрида углерода. Отмечается, что улучшение каталитической

активности материала зависит от метода нанесения металла платиновой группы и его содержания на поверхности фотокатализатора. Помимо платины, было бы интересно исследовать палладий и родий в качестве сокатализаторов. Работы выхода электронов палладия и родия имеют значения, равные 5,1 эВ и 5,0 эВ, соответственно, что довольно близко к значению работы выхода Pt, составляющему 5,4 эВ [129]. В связи с нестабильностью цен на металлы платиновой группы представляется важным иметь информацию об их взаимозаменяемости в катализе. Основным недостатком использования металлов платиновой группы в качестве сокатализаторов является их высокая стоимость (на поверхность полупроводников наносят обычно от 1 до 5 масс. % платиновых металлов [68]).

Таким образом, анализ литературы показал целесообразность дальнейших исследований, посвященных созданию эффективных фотокатализаторов на основе g-C₃N₄ для получения водорода под действием видимого света, соответственно, целью данной работы является разработка методов синтеза фотокатализаторов на основе g-C₃N₄ для получения водорода из водных растворов триэаноламина под действием видимого света.

Для решения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза g-C₃N₄ путем оптимизации природы предшественника (меламин, дициандиамин, супрамолекулярный комплекс на основе меламин и циануровой кислоты), условий гидротермальной предварительной обработки и термической поликонденсации предшественника.

2. Сравнительный анализ методов нанесения платины на нитрид углерода: химического и фотохимического восстановления H₂PtCl₆, хемосорбции [Pt₂(μ-OH)₂(NO₃)₈]²⁻ с последующим восстановлением в токе водорода. Изучение влияния других металлов платиновой группы, таких как Pd и Rh, на фотокаталитическую активность.

3. Изучение фотокатализаторов комплексом физико-химических методов: рентгенофазовым анализом (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), низкотемпературной адсорбцией N₂ (БЭТ), спектроскопией диффузного отражения (СДО), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), термогравиметрическим анализом (ТГ), атомно-эмиссионной спектроскопией (АЭС), спектроскопией ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

4. Исследование каталитической активности и стабильности синтезированных фотокатализаторов в получении водорода под действием видимого света с длинами волн 450 и 428 нм, нахождение корреляций между структурой фотокатализаторов и каталитической активностью в получении водорода из водных растворов триэаноламин, выбор наиболее эффективных синтетических подходов.

Глава 2. Материалы и методы

2.1 Реактивы и материалы

Для приготовления катализаторов и выполнения фотокаталитических экспериментов использовали следующие реактивы: дициандиамид (Sigma Aldrich, 99%), меламина (Sigma Aldrich, 99%), циануровая кислота (Sigma Aldrich, 98%), глюкоза (Acros Organics, 99+%), триэтаноламин («Вектон», ч.), H_2PtCl_6 («Аурат», ч., 37,8%), H_2PtCl_6 (ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. Гулидова», ч., 39,1%), порошок Pd (ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. Гулидова», 99%), тетраэтиламмония бромид (Et_4N)Br (Acros Organics, 98%), RhCl_3 (ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. Гулидова», 38,67%), NaBH_4 (Acros Organics, 98%), NaOH (Sigma Aldrich, 98%), HNO_3 («База №1 Химреактивов», ос.ч. 18-4), CH_3COOH («Ленреактив», х.ч.), KOH («Ленреактив», х.ч.), ацетон (ос.ч. 9-5), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%), нитрат тетраметиламмония (Sigma Aldrich, 96%).

2.1.1 Приготовление g- C_3N_4 термической поликонденсацией предшественника

Навеску, содержащую 2 г меламина или дициандиамида, помещали в керамический тигель с крышкой и прокаливали в муфельной печи ЭКПС-50 в диапазоне температур от 450 до 650 °C с шагом 50 °C в течение 2 или 4 часов, скорость нагрева составляла 10 °C/мин [128]. Полученный твердый материал после остывания разминали в керамической ступке пестиком. Синтезированные таким образом фотокатализаторы были обозначены как CN(П-T-t), где П – предшественник: меламина (М) или дициандиамид (Д), Т – температура прокаливания, t – время прокаливания [65].

2.1.2 Приготовление g- C_3N_4 термической поликонденсацией смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергающихся гидротермальной обработке

Меламина массой 3,03 г суспендировали в 30 мл водного раствора глюкозы 6×10^{-3} М и помещали в ультразвуковую ванну в течение 30 мин. Смесь помещали в автоклав (максимальное давление 3 МПа, максимальная температура 220 °C) на 180 °C в течение 12 часов [95]. После гидротермальной обработки материал фильтровали, промывали этанолом и ацетоном, затем высушивали на воздухе и прокаливали в атмосфере воздуха при 550 °C в течение 1 ч со скоростью нагрева 1 °C/мин. Полученные образцы были обозначены как CN(МГ) [130].

2.1.3 Приготовление g- C_3N_4 термической поликонденсацией супрамолекулярного комплекса

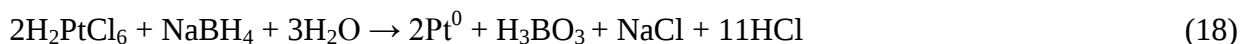
Из смеси меламина (40,5 г), циануровой кислоты (41,5 г), дистиллированной воды (300 мл) готовили суспензию и нагревали ее при постоянном перемешивании течение 12 ч при 90 °C [131]. Полученный супрамолекулярный комплекс меламина-циануровой кислоты (МЦК) массой 81,0 г промывали водой, сушили в вакууме и прокаливали на воздухе при 550 °C в течение 1 ч

со скоростью нагрева 1 °С/мин. Выход конечного продукта составил 35% (23,0 г). В случае использования меньшей массы МЦК, а именно 1,5 г, получали тот же продукт с выходом 16% – 201 мг. Полученные образцы были обозначены как CN(МЦК) [132].

2.1.4 Нанесение металлов платиновой группы на g-C₃N₄

Нанесение платины на поверхность фотокатализатора методом I (химическое восстановление) осуществляли путем пропитки в течение 1 ч 0,2 М H₂PtCl₆ с последующим восстановлением 2,5-кратным избытком 0,1 М раствора NaBH₄ при постоянном перемешивании в течение часа при комнатной температуре [133]. Далее катализаторы промывали дистиллированной водой путем центрифугирования на центрифуге Ohaus 4 раза (до полного промывания от натриевых солей) и высушивали при 50 °С в течение 4 часов в сушильном шкафу Binder.

Осаждение платины на поверхность катализатора протекает в соответствии со следующим уравнением:

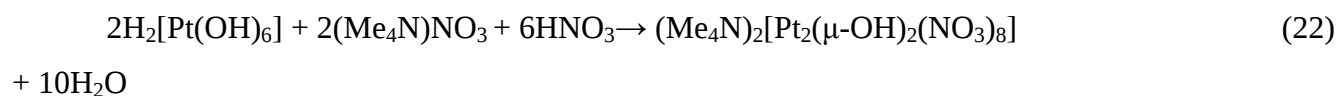
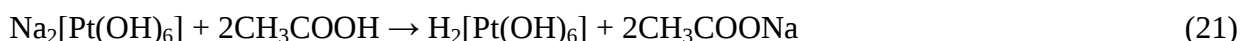
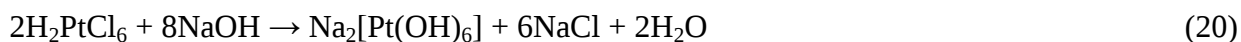


Нанесение платины на поверхность фотокатализатора методом II (фотохимическое восстановление) осуществляли по следующей методике [134]: суспензию, состоящую из навески g-C₃N₄ 300 мг, 0,1 М H₂PtCl₆ в количестве, необходимом для нанесения 1 масс. % Pt, и 32 мл водно-спиртового раствора (20 об. % этанола) помещали в реактор, который затем продували аргоном для удаления кислорода из смеси, после чего облучали светодиодом с длиной волны 380 нм (мощность 30 Вт) в течение 2 часов. При освещении на поверхности полупроводникового носителя генерируются электроны, способные восстанавливать Pt⁴⁺ до Pt⁰, и дырки, окисляющие этанол. Далее катализаторы промывали дистиллированной водой путем центрифугирования на центрифуге Ohaus 4 раза (до полного промывания от хлора) и высушивали при 50 °С в течение 4 часов в сушильном шкафу Binder.

Нанесение платины на поверхность фотокатализатора методом III (хемосорбция нитратного комплекса (Me₄N)₂[Pt₂(μ-OH)₂(NO₃)₈]) с последующим восстановлением в токе водорода) осуществляли по следующей методике [135]: к суспензии, состоящей из g-C₃N₄ (100 мг) и ацетона (2 мл), добавляют соответствующую аликвоту раствора (Me₄N)₂[Pt₂(μ-OH)₂(NO₃)₈] в ацетоне (8,5·10⁻⁴ М). Так, для приготовления 0,5 масс.% Pt брали 1,52 мл раствора предшественника платины. Полученную суспензию перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. По отсутствию поглощения света при 380 нм проверяли полноту сорбции платины. Полученный материал отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в токе воздуха, затем восстанавливали до Pt⁰ в атмосфере водорода в диапазоне температур от 100 до 500 °С (с шагом 100 °С), в течение 1 ч, скорость нагрева составляла 10 °С/мин (уравнение (19)).



Раствор $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ готовили следующим образом [135; 136]: $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ получали из H_2PtCl_6 путем добавления необходимого количества раствора NaOH (40 масс. %) до достижения мольного соотношения $\text{OH}^-:\text{Pt} = 1:12$ (уравнение (20)). Далее к суспензии приливали 10 мл дистиллированной воды и нагревали ее при температуре кипения (102 ± 1 °C) 2 часа, после чего отделяли осадок $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ фильтрованием, затем добавляли уксусную кислоту для достижения значения $\text{pH} = 6$ и получения $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ (уравнение (21)), которую отфильтровывали, промывали водой, сушили в токе воздуха. Далее к необходимой навеске $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ добавляли тонкоизмельченный порошок соответствующей соли $(\text{Me}_4\text{N})\text{NO}_3$ (уравнение (22)). Полученный раствор упаривали в токе воздуха при комнатной температуре до начала кристаллизации. Флакон, содержащий раствор (около 4 мл) и затравочные кристаллы, переносили в эксикатор с твердым KOH и вакуумировали в течение 24 часов. Полученный $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ отфильтровывали, промывали концентрированной азотной кислотой и этилацетатом (EtOAc) и сушили в токе воздуха.



В работе дополнительно была использована методика нанесения платины из сульфатного комплекса (уравнение (23)) – метод IV [137]. К суспензии $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (100 мг) в 1 М серной кислоте (2 мл) добавляли соответствующую аликвоту раствора $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ (0,850 мМ) в 2 М H_2SO_4 . Полученную суспензию перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. Далее полученный материал отфильтровывали, промывали водой и ацетоном и сушили на воздухе. Материал, полученный таким образом, обозначали как $\text{PtO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, и далее восстанавливали в токе водорода при 400 °C в течение 1 ч (уравнение (24)).

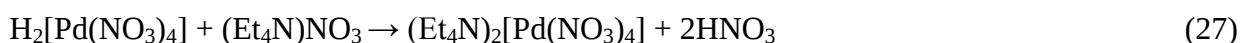
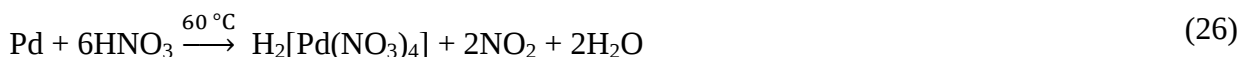


Нанесение палладия на поверхность фотокатализатора методом V (хемосорбция нитратного комплекса $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ с последующим восстановлением в токе водорода) осуществляли следующим образом [138; 139]: комплексное соединение $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ диспергировали в ацетоне. Концентрация палладия в полученном растворе составила 2,76 мМ. Аликвоту полученного раствора добавляли к суспензии 250 мг $\text{CN}(\text{МЦК})$ в 1,5 мл ацетона и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Далее суспензию отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в токе воздуха. Затем полученные порошки нагревали в токе водорода при 400 °C в течение 1 ч (уравнение (25)). Синтезированные по

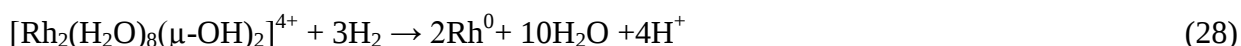
представленной методике фотокатализаторы обозначали как z% Pd-V/CN(МЦК)-400, где z – массовое содержание палладия.



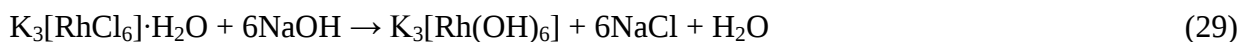
Нитратный комплекс палладия $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ был синтезирован следующим образом. Порошок палладия (1 ммоль) растворяли в 3 мл концентрированной HNO_3 при постоянном перемешивании. Раствор нагревали при 60 °C до прекращения выделения NO_2 (уравнение (26)). Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, затем добавляли 3 ммоль $(\text{Et}_4\text{N})\text{NO}_3$ (уравнение (27)). Далее раствор упаривали, полученный кристаллический продукт отфильтровывали, промывали 25 мл диэтилового эфира и сушили в токе воздуха.

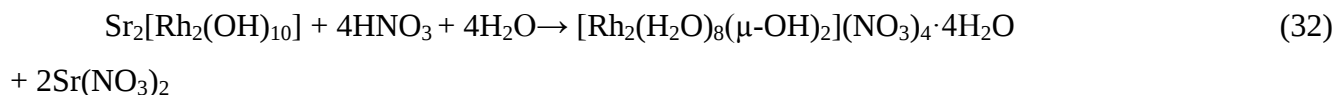


Нанесение родия на поверхность фотокатализатора методом VI (хемосорбция нитратного комплекса $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с последующим восстановлением в токе водорода) осуществляли следующим образом [139; 140]: $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ диспергировали в смеси ацетона и этанола (3%), концентрация родия в полученном растворе составила 0,568 мМ. Аликвоту этого раствора добавляли к суспензии, состоящей из 250 мг CN(МЦК) и 1,5 мл ацетона, после чего перемешивали в течение пяти суток при комнатной температуре. Затем полученный осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в токе воздуха. Высушенный материал восстанавливали в токе водорода при 400 °C в течение 1 ч (уравнение (28)).



Нитратный комплекс родия $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получали из $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для этого 2,0971 г $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 800 мл 2М NaOH (уравнение (29)), после того, как раствор становился желтым, его нагревали в течение 15 минут до 60 °C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин (уравнение (30)). К раствору быстро добавляли 2,15 мг SrCl_2 в 10 мл H_2O (уравнение (31)), выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали несколько раз водой для удаления избытка щелочи, затем замораживали в жидком азоте. Не доставая образец из жидкого азота, к нему по каплям при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой добавляли 7 мл 14М HNO_3 (уравнение (32)). После нагревания до 0 °C отфильтровывали осадок $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, маточный раствор упаривали в токе воздуха при 0 °C, и выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре.





$\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезировали по следующей методике: навеску RhCl_3 массой 2,49 г растворяли в 20 мл воды, затем к раствору добавляли 20 мл концентрированной HCl и 0,5 мл этанола. Далее смесь нагревали до кипения в течение 1 ч (уравнение (33)), а затем раствор упаривали до 20 мл и добавляли 5 мл насыщенного раствора KCl (уравнение (34)). Смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие красные кристаллы отфильтровывали, промывали небольшими количествами холодной воды, этанола и ацетона и сушили на воздухе.



Обозначение фотокатализаторов, модифицированных металлами платиновой группы, состояло из двух частей, разделенных наклонной чертой, и записано в виде $z\% \text{Me-I/CN(II)}$. Первая часть обозначения до наклонной черты указывала на способ нанесения металла платиновой группы и его содержание в образце: Me обозначал химическую природу наносимого металла (Pt , Pd , Rh), z показывало массовое содержание металла в фотокатализаторе (в %), римской цифрой обозначен метод нанесения металла платиновой группы (I, II, III, IV использовали для нанесения платины, V – для нанесения палладия, VI – для нанесения родия, соответственно). Фотокатализаторы, содержащие металлы платиновой группы, нанесенные методом хемосорбции соответствующих комплексных солей в токе водорода (по методам III, V, VI для нанесения платины, палладия и родия, соответственно), обозначали как $z\% \text{Me-III/CN(II)-T}_{\text{восс}}$ где $T_{\text{восс}}$ – температура восстановления металла в токе водорода. Вторая часть, записанная после наклонной черты, содержала в себе информацию о полученном $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Так, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, синтезированный в соответствии с п. 2.1.1, был обозначен как CN(II-T-t) , где CN – $\text{g-C}_3\text{N}_4$, II – предшественник: меламина (М) или дициандиамида (Д), Т – температура прокаливания, t – время прокаливания; $\text{g-C}_3\text{N}_4$, синтезированный в соответствии с п. 2.1.2 – CN(МГ) , где МГ – меламина, подвергшийся предварительной гидротермальной обработке в присутствии глюкозы; $\text{g-C}_3\text{N}_4$, синтезированный в соответствии с п. 2.1.3 – CN(МЦК) , где МЦК – комплекс меламина и циануровой кислоты. В таблице 6 приведен сводный перечень всех синтезированных фотокатализаторов, модифицированных металлами платиновой группы.

Таблица 6 – Список аббревиатур всех синтезированных катализаторов, содержащих металлы платиновой группы

№	Обозначение фотокатализатора	Особенности нанесения металлов платиновой группы	Метод синтеза графитоподобного нитрида углерода
Образцы серии z% Pt-I/CN(П-T-t)			
1	1% Pt-I/CN(М-450-4)	Нанесение 1% Pt методом химического восстановления H_2PtCl_6 на графитоподобный нитрид углерода	Прокаливание меламина при 450 °С в течение 4 ч
2	1% Pt-I/CN(Д-450-4)		Прокаливание дициандиамида при 450 °С в течение 4 ч
3	1% Pt-I/CN(М-500-4)		Прокаливание меламина при 500 °С в течение 4 ч
4	1% Pt-I/CN(Д-500-4)		Прокаливание дициандиамида при 500 °С в течение 4 ч
5	1% Pt-I/CN(М-550-4)		Прокаливание меламина при 550 °С в течение 4 ч
6	1% Pt-I/CN(Д-550-4)		Прокаливание дициандиамида при 550 °С в течение 4 ч
7	1% Pt-I/CN(М-600-4)		Прокаливание меламина при 600 °С в течение 4 ч
8	1% Pt-I/CN(Д-600-4)		Прокаливание дициандиамида при 600 °С в течение 4 ч
9	1% Pt-I/CN(М-600-2)		Прокаливание меламина при 600 °С в течение 2 ч
10	3% Pt-I/CN(М-450-4)	Нанесение 3% Pt методом химического восстановления H_2PtCl_6 на графитоподобный нитрид углерода	Прокаливание меламина при 450 °С в течение 4 ч
11	3% Pt-I/CN(Д-450-4)		Прокаливание дициандиамида при 450 °С в течение 4 ч
12	3% Pt-I/CN(М-500-4)		Прокаливание меламина при 500 °С в течение 4 ч
13	3% Pt-I/CN(Д-500-4)		Прокаливание дициандиамида при 500 °С в течение 4 ч
14	3% Pt-I/CN(М-550-4)		Прокаливание меламина при 550 °С в течение 4 ч
15	3% Pt-I/CN(Д-550-4)		Прокаливание дициандиамида при 550 °С в течение 4 ч
16	3% Pt-I/CN(М-600-4)		Прокаливание меламина при 600 °С в течение 4 ч

№	Обозначение фотокатализатора	Особенности нанесения металлов платиновой группы	Метод синтеза графитоподобного нитрида углерода
17	3% Pt-I/CN(Д-600-4)		Прокаливание дициандиамида при 600 °С в течение 4 ч
18	3% Pt-I/CN(Д-600-2)		Прокаливание дициандиамида при 600 °С в течение 2 ч
Образцы серии z% Pt-I/CN(МГ)			
19	0,5% Pt-I/CN(МГ)	Нанесение 0,5% Pt методом химического восстановления H ₂ PtCl ₆	Термическая поликонденсация смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергшаяся гидротермальной обработке
20	1% Pt-I/CN(МГ)	Нанесение 1% Pt методом химического восстановления H ₂ PtCl ₆	
Образцы серии z% Pt-I/CN(МЦК)			
21	0,1% Pt-I/CN(МЦК)	Нанесение 0,1% Pt методом химического восстановления H ₂ PtCl ₆	Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты
22	0,5% Pt-I/CN(МЦК)	Нанесение 0,5% Pt методом химического восстановления H ₂ PtCl ₆	
23	1% Pt-I/CN(МЦК)	Нанесение 1% Pt методом химического восстановления H ₂ PtCl ₆	
Образцы серии z% Pt-II/CN(МГ)			
24	0,5% Pt-II/CN(МГ)	Нанесение 0,5% Pt методом фотохимического восстановления H ₂ PtCl ₆	Термическая поликонденсация смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергшаяся гидротермальной обработке
25	1% Pt-II/CN(МГ)	Нанесение 1% Pt методом фотохимического восстановления H ₂ PtCl ₆	
Образцы серии z% Pt-II/CN(МЦК)			
26	0,1% Pt-II/CN(МЦК)	Нанесение 0,1% Pt методом фотохимического восстановления H ₂ PtCl ₆	Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты
27	0,5% Pt-II/CN(МЦК)	Нанесение 0,5% Pt методом фотохимического восстановления H ₂ PtCl ₆	
28	1% Pt-II/CN(МЦК)	Нанесение 1% Pt методом фотохимического восстановления H ₂ PtCl ₆	

№	Обозначение фотокатализатора	Особенности нанесения металлов платиновой группы	Метод синтеза графитоподобного нитрида углерода
Образцы серии z% Pt-III/CN(МГ)-Т _{восс}			
29	0,5% Pt-III/CN(МГ)-б/о	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] без обработки в токе водорода	Термическая поликонденсация смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергшаяся гидротермальной обработке
30	0,5% Pt-III/CN(МГ)-100	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] с последующим восстановлением в токе водорода при 100 °С	
31	0,5% Pt-III/CN(МГ)-200	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] с последующим восстановлением в токе водорода при 200 °С	
32	0,5% Pt-III/CN(МГ)-300	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] с последующим восстановлением в токе водорода при 300 °С	
33	0,5% Pt-III/CN(МГ)-400	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
34	0,5% Pt-III/CN(МГ)-500	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] с последующим восстановлением в токе водорода при 500 °С	
Образцы серии z% Pt-III/CN(МЦК)-Т _{восс} и z% Pt-IV/CN(МЦК)-Т _{восс}			
35	0,01% Pt-III/CN(МЦК)-б/о	Нанесение 0,01% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] без обработки в токе водорода	Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты
36	0,05% Pt-III/CN(МЦК)-б/о	Нанесение 0,05% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] без обработки в токе водорода	
37	0,1% Pt-III/CN(МЦК)-б/о	Нанесение 0,1% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] без обработки в токе водорода	

№	Обозначение фотокатализатора	Особенности нанесения металлов платиновой группы	Метод синтеза графитоподобного нитрида углерода
38	0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ без обработки в токе водорода	Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты
39	0,01% Pt-III/CN(МЦК)-100	Нанесение 0,01% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 100 °С	
40	0,05% Pt-III/CN(МЦК)-100	Нанесение 0,05% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 100 °С	
41	0,1% Pt-III/CN(МЦК)-100	Нанесение 0,1% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 100 °С	
42	0,01% Pt-III/CN(МЦК)-200	Нанесение 0,01% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 200 °С	
43	0,05%Pt-III/CN(МЦК)-200	Нанесение 0,05% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 200 °С	
44	0,1% Pt-III/CN(МЦК)-200	Нанесение 0,1% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 200 °С	
45	0,01% Pt-III/CN(МЦК)-300	Нанесение 0,01% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 300 °С	

№	Обозначение фотокатализатора	Особенности нанесения металлов платиновой группы	Метод синтеза графитоподобного нитрида углерода
46	0,05% Pt-III/CN(МЦК)-300	Нанесение 0,05% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 300 °С	Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты
47	0,1% Pt-III/CN(МЦК)-300	Нанесение 0,1% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 300 °С	
48	0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400-воздух*	Нанесение 0,1% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим восстановлением на воздухе при 400 °С	
49	0,01% Pt-III/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,01% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
50	0,05% Pt-III/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,05% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
51	0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,1% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
52	0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
53	0,5% Pt-IV/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,5% Pt методом хемосорбции сульфатного комплекса $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	

№	Обозначение фотокатализатора	Особенности нанесения металлов платиновой группы	Метод синтеза графитоподобного нитрида углерода
Образцы серии z% Pd-V/CN(МЦК)-T _{восс}			
54	0,01% Pd-V/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,01% Pd методом хемосорбции нитратного комплекса (Et ₄ N) ₂ [Pd(NO ₃) ₄] с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты
55	0,05% Pd-V/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,05% Pd методом хемосорбции нитратного комплекса (Et ₄ N) ₂ [Pd(NO ₃) ₄] с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
56	0,1% Pd-V/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,1% Pd методом хемосорбции нитратного комплекса (Et ₄ N) ₂ [Pd(NO ₃) ₄] с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
57	0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,5% Pd методом хемосорбции нитратного комплекса (Et ₄ N) ₂ [Pd(NO ₃) ₄] с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
Образцы серии z% Rh-VI/CN(МЦК)-T _{восс}			
58	0,01% Rh-VI/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,01% Rh методом хемосорбции нитратного комплекса [Rh ₂ (H ₂ O) ₈ (μ-OH) ₂](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты
59	0,05% Rh-VI/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,05% Rh методом хемосорбции нитратного комплекса [Rh ₂ (H ₂ O) ₈ (μ-OH) ₂](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
60	0,1% Rh-VI/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,1% Rh методом хемосорбции нитратного комплекса [Rh ₂ (H ₂ O) ₈ (μ-OH) ₂](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	
61	0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400	Нанесение 0,5% Rh методом хемосорбции нитратного комплекса [Rh ₂ (H ₂ O) ₈ (μ-OH) ₂](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	

2.2 Характеристика катализаторов комплексом физико-химических методов исследования

Синтезированные катализаторы были изучены комплексом физико-химических методов анализа: рентгенофазовым анализом (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), низкотемпературной адсорбцией N₂ (БЭТ), спектроскопией диффузного отражения (СДО), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией (ПЭМ и СЭМ), термогравиметрическим анализом (ТГ), атомно-эмиссионной спектроскопией (АЭС), спектроскопией ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и размер частиц был определен методом РФА. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8 Advance в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° с использованием Cu Kα-излучения. Средние размеры кристаллитов оценивали по формуле Шеррера:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (35)$$

где L – характерный размер частицы в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости, нм. В данном случае находили L_c и L_a. L_c показывает средний размер кристаллов в направлении, перпендикулярном 2D-слоям, нм; L_a – средний размер кристаллитов в плоскости слоев, нм;

λ – длина волны излучения, нм;

β – ширина пика на полувысоте;

θ – угол между направлением падения луча и нормалью к отражающей плоскости;

K – константа, K = 1.

Ошибка определения области когерентного рассеяния составляет ± 10%.

2.2.2 Просвечивающая электронная спектроскопия

Морфология поверхности была изучена методом электронной микроскопии высокого разрешения на приборе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США) в ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешении 0,06 нм, оснащенный спектрометром SuperX (Thermo Fisher Scientific, США). Изображения были записаны с помощью датчика Ceta 16 CCD (Thermo Fisher Scientific, США). Для данных исследований образцы наносили на перфорированные углеродные подложки, прикрепленные к алюминиевым сеткам с помощью ультразвукового диспергатора.

2.2.3 Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения в УФ и видимой областях спектра были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2501 PC с приставкой диффузного отражения ISR-240A в

диапазоне длин волн 200-800 нм. Из величин коэффициентов отражения, полученных при различных длинах волн, была определена функция Кубелки-Мунка по следующему уравнению:

$$F(R) = \frac{(1 - \frac{R}{100})^{0.5}}{2R/100}, \quad (36)$$

где $F(R)$ – функция Кубелки-Мунка;

R – коэффициент отражения, %.

Оптическую ширину запрещенной зоны (E_g) синтезированных фотокатализаторов оценивали, используя модель Таука для непрямых разрешенных переходов. Ширину запрещенной зоны рассчитывали из линейной аппроксимации графика Таука (зависимость $[F(R) \times hv]^{0.5}$ от энергии падающего излучения).

2.2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование химического состава образцов проводили методом РФЭС на электронном спектрометре SPECS Surface NanoAnalysis GmbH (Германия). Спектрометр был оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, источником рентгеновского характеристического рентгеновского излучения XR-50 с двойным анодом Al/Mg. Спектры записывали с использованием немонахроматизированного AlK α -излучения ($h\nu^* = 1486,61$ эВ). Для учета эффекта зарядки образцов использовали положение пика, соответствующего носителю. Относительные концентрации элементов в зоне анализа определяли на основании интегральных интенсивностей пиков РФЭС с учетом сечений фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа использовано разложение спектров на индивидуальные составляющие. Соответственно, после вычитания фона по методу Ширли, экспериментальная кривая раскладывалась на ряд пиков, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков аппроксимирована симметричной функцией, полученной суммированием функций Гаусса и Лоренца. Запись спектров производилась с шагом 0,1 эВ.

2.2.5 Низкотемпературная адсорбция азота

Удельную поверхность и объемы пор фотокатализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции N $_2$ (адсорбция N $_2$ при 77 К) на приборе ASAP 2400. Предварительно проводили тренировку образцов, откачка газа происходила при 150 °С до остаточного давления 75 мТорр. Погрешность измерения составляла $\pm 10\%$.

2.2.6 Атомно-эмиссионная спектроскопия

Содержание платины в материалах определяли на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific, (ICP-AES)) с распылительной камерой циклонного типа и распылителем «SeaSpray». Образцы перед анализом растворяли в смеси H $_2$ SO $_4$ /HNO $_3$ /HCl. Относительная погрешность одного измерения не превышает 10%.

2.2.7 Термогравиметрический анализ

ТГ проводили на термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter1 (Германия). Образцы (10 мг) в открытых тиглях из Al_2O_3 нагревали со скоростью 10 °С/мин в гелии (или гелий-водородной смеси – 10 об.% H_2) с расходом 30 мл/мин в пределах температурного диапазона 30-900 °С. Количество выделившихся газов контролировали на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aëolos® (Германия). Спектрометр подключался в режиме онлайн к прибору термоанализатора (STA) с помощью кварцевого капилляра, нагретого до 280 °С. Спектрометр работал с ионизатором электронного удара с энергией 70 эВ. Измерения проводили в режиме сканирования по m/z , где m – масса, z – заряд молекулы в единицах заряда электрона в диапазоне 10-100 а.е.м. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Proteus Analysis. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,5$ °С.

2.2.8 Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на частоте 125,76 МГц на спектрометре Avance III 500 Bruker с ротором 4 мм (диоксид циркония) при 25 °С. Скорость вращения образца составляла 10000 об/с. В течение 18 часов было записано 6000 спектров. Для обработки спектров применяли экспоненциальное умножение с параметром уширения 50 Гц. Значения химического сдвига $d^{13}\text{C}$ (ppm) приведены относительно d-хлороформа в качестве внешнего эталона.

2.3 Измерение активности катализаторов

Экспериментальная установка (см. рисунок 15) представляет собой стеклянный реактор с пробоотборниками, внутри которого происходит перемешивание реакционной суспензии с помощью магнитной мешалки. Через кварцевое окно осуществляется освещение фотокатализатора светодиодом с длиной волны 450 (мощность излучения 5,5 мВт/см²) либо 428 нм (мощность излучения 56 мВт/см²).

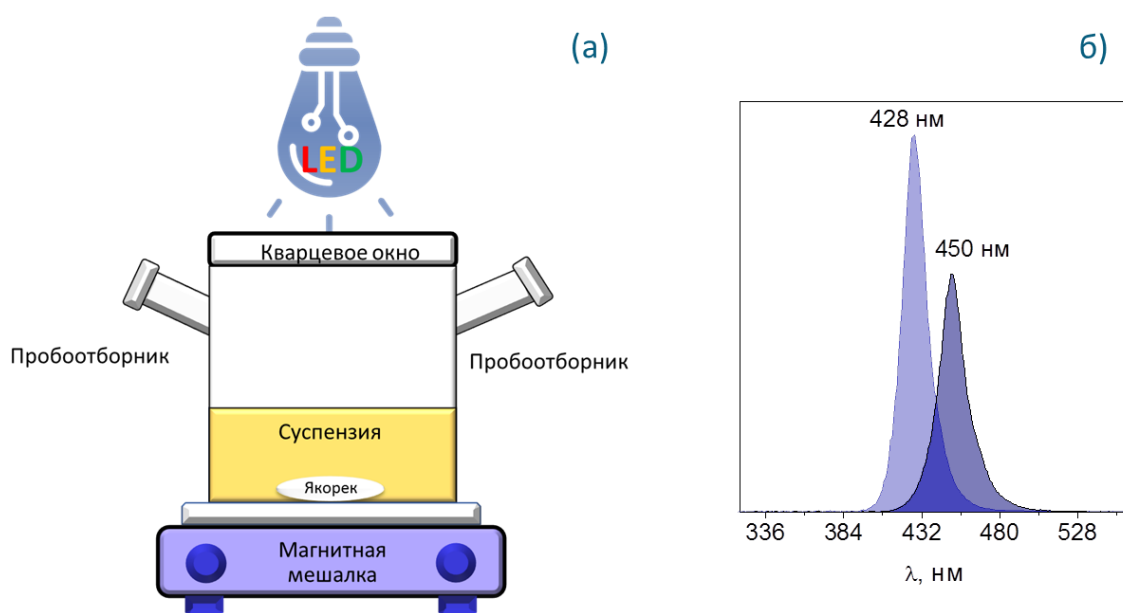


Рисунок 15 – (а) Схема установки для получения H_2 из щелочного раствора ТЭОА. (б) Спектр излучения диода с максимумом длины волны 428 и 450 нм, мощность излучения 56 и 5,5 мВт/см², соответственно

Измерение активности катализатора проводили следующим образом: к 100 мл реакционной смеси заданного состава добавляли 50 мг фотокатализатора, суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 10 минут. Далее реактор продували аргоном в течение 30 минут, чтобы удалить кислород из реакционной смеси. После этого реактор облучали светодиодом с максимумом длины волны 428 или 450 нм, спектр излучения которых приведен на рисунке 15. Отбор проб для определения скорости выделения водорода проводили каждые 15 мин в течение 1,5 часов. Анализ количества водорода проводили на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» (Россия), оснащенный детектором по теплопроводности (ДТП), в качестве газа-носителя использовали аргон.

Фотокаталитическое выделение водорода описывается следующими брутто-реакциями, в зависимости от того, какие продукты образуются при окислении ТЭОА:



Для обработки результатов эксперимента использовали метод наименьших квадратов, реализованный в программе Origin 8.5. Квантовую эффективность фотокаталитической реакции Φ рассчитывали по формуле:

$$\Phi = \frac{2 \cdot W(H_2)}{N_{ph}} \cdot 100\%, \quad (39)$$

где $W(H_2)$ – начальная скорость выделения H_2 , мкмоль/мин;

N_{ph} – поток фотонов, рассчитанный на основе данных мощности излучения светодиода, составлял 283 и 34 мкЭйнштейн/мин для светодиодов с длиной волны 428 нм и 450 нм, соответственно. 2 – поправочный коэффициент, который учитывает необходимость наличия двух электронов для образования молекулярного водорода.

С целью исследования устойчивости фотокатализатора проводили эксперименты по стабильности образца под действием видимого света с длиной волны 428 нм из водных растворов ТЭОА. В качестве исследуемого образца выбирали наиболее активные катализаторы. Каждый цикл длился 1,5 ч, всего циклов было от 4 до 5. После каждого цикла реактор открывали, а затем продували Ar для того, чтобы удалить оставшийся после реакции водород и кислород.

Глава 3. Исследование фотокаталитического получения водорода в присутствии катализаторов на основе g-C₃N₄

На настоящий момент существует огромное количество способов синтеза графитоподобного нитрида углерода и его модификации. В данной Главе подробно рассмотрен метод термической поликонденсации предшественника графитоподобного нитрида углерода, где в качестве прекурсора используют:

- гетероциклические органические соединения (меламин и дициандиамид);
- меламин, предварительно подвергшийся гидротермальной обработке в присутствии глюкозы;
- супрамолекулярный комплекс циануровой кислоты и меламина.

В качестве подходов к модификации фотокатализаторов, приводящих к увеличению каталитической активности, были выбраны создание барьера Шоттки между g-C₃N₄ и платиной как самым эффективным представителем группы платиновых металлов. Для нанесения платины на поверхность g-C₃N₄ были использованы следующие методы:

- химическое восстановление;
- фотохимическое восстановление;
- хемосорбция нитратного комплекса (Me₄N)₂[Pt₂(μ-OH)₂(NO₃)₈] с последующим восстановлением в токе водорода.

Также рассматривали возможность замены платины на другие металлы платиновой группы, такие как палладий и родий.

Все полученные образцы были детально исследованы комплексом физико-химических методов анализа и протестированы в фотокаталитическом получении водорода. На основе полученных данных и найденных корреляций между физико-химическими свойствами фотокатализаторов и их каталитическими активностями, были выбраны подходы, позволяющие достичь наиболее высоких значений скоростей выделения водорода.

3.1 Изучение влияния условий приготовления g-C₃N₄ на его физико-химические и каталитические свойства

В данной части работы было детально исследовано влияние условий приготовления g-C₃N₄ на его каталитическую активность. Нитрид углерода получали методом термической поликонденсации предшественников. Было исследовано влияние природы предшественника, времени и температуры его прокаливания. Рассмотрен эффект предварительной гидротермальной обработки предшественника на физико-химические и каталитические свойства g-C₃N₄. В качестве предшественника исследовали также супрамолекулярный комплекс меламина и циануровой кислоты.

3.1.1 Характеристика фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных термической поликонденсацией предшественников

На первом этапе оптимизации методики получения графитоподобного нитрида углерода варьировали природу предшественника, температуру и время его термической обработки [65]. В качестве предшественников, используемых в данной работе, были выбраны такие азотсодержащие органические соединения, как меламин и дициандиамид. Температуру прокаливания варьировали от 450 до 600 °C с шагом 50 °C [128], время прокаливания составляло 2 или 4 ч. Выбор температуры прокаливания был обусловлен особенностями термической поликоднсации предшественников нитрида углерода и его физическими свойствами. При температурах ниже 450 °C не происходит полимеризация мелона, приводящая к формированию $g\text{-C}_3\text{N}_4$, а выше 650 °C $g\text{-C}_3\text{N}_4$ подвергается сублимации [45]. Образцы, синтезированные прокаливанием меламина и дициандиамида, обозначены в тексте как CN(П-T-t), где П – предшественник: меламин (М) или дициандиамид (Д), Т – температура прокаливания, t – время прокаливания. Образцы CN(М-T-t) и CN(Д-T-t), где T = 500 °C, 600 °C; t = 2 ч, 4 ч, были охарактеризованы методом РФА (см. рисунок 16).

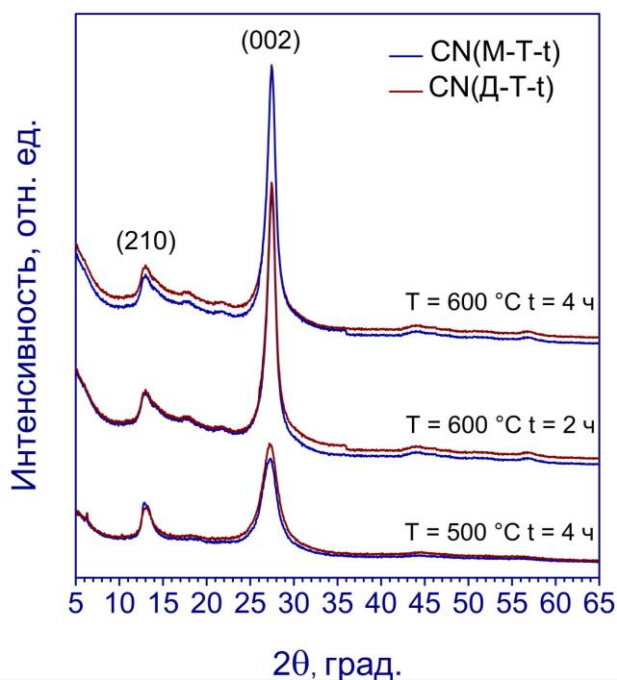


Рисунок 16 – Рентгенограммы образцов CN(М-T-t) и CN(Д-T-t), T = 500 °C, 600 °C; t = 2 ч, 4 ч

Из данных, приведенных на рисунке 16, видно, что на всех рентгенограммах присутствует два четких дифракционных пика. Наиболее интенсивный дифракционный пик ($2\Theta \sim 27^\circ$) относится к плоскости (002), пик, расположенный на $2\Theta = 13^\circ$, соответствует плоскости (100)

[95; 141]. На всех рентгенограммах наблюдали присутствие небольших пиков, что свидетельствует о том, что термической поликонденсацией предшественников в различных условиях был получен нитрид углерода ромбической структуры [141]. Данный материал может быть дополнительно охарактеризован двумя параметрами – L_c и L_a . Данные, систематизированные в таблице 7, свидетельствуют о значительном увеличении параметра L_c , показывающего средний размер кристаллов в направлении, перпендикулярном 2D-слоям, при повышении температуры прокаливания от 500 °С до 600 °С. Это наблюдение указывает на упорядочение структуры слоев нитрида углерода. В тоже время с ростом температуры прокаливания средний размер кристаллитов в плоскости слоев (L_a) немного уменьшается. Для образца CN(М-500-4) L_a выше, чем для CN(Д-500-4). Также было проведено сравнение влияния времени прокаливания предшественника на физико-химические свойства образцов, полученные прокаливанием меламин и дициандиамида при 600 °С. Межплоскостные расстояния d_{002} и d_{100} уменьшаются с увеличением времени прокаливания для образцов CN(М-600-2) и CN(М-600-4), а также для образцов CN(Д-600-2) и CN(Д-600-4).

Таблица 7 – Структурные характеристики образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных путем термической поликонденсации предшественников в различных условиях, рассчитанные из данных РФА

Катализатор	d_{100} , Å	d_{002} , Å	L_a , нм	L_c , нм
CN(М-500-4)	6,74	3,28	7,6	5,0
CN(М-600-2)	6,80	3,25	4,6	9,0
CN(М-600-4)	6,70	3,23	5,0	8,9
CN(Д-500-4)	6,72	3,27	6,8	4,7
CN(Д-600-2)	6,82	3,27	5,3	7,6
CN(Д-600-4)	6,73	3,24	5,1	7,6

Образец CN(М-600-2) был так же охарактеризован методом РФЭС (см. рисунок 17). Спектр $\text{C}1s$ представляет собой суперпозицию четырех пиков. Первый пик характерен для двойной связи между атомами углеродами и возникает из-за наличия на поверхности исследуемых образцов углеродсодержащих примесей (см. рисунок 17а). Второй пик соответствует углероду, образующему связи с атомами азота в структуре $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [128; 142]. Спектр $\text{N}1s$ представляет собой суперпозицию четырех пиков с энергиями связи в области 398,6, 400,0, 401,0 и 404,5 эВ (см. рисунок 17б). Согласно литературным данным, первый пик относится к атомам азота, образующим связь $\text{C-N}=\text{C}$, второй – к связям N-(C)_3 с тремя атомами углерода, а третий – к концевым группам N-H [128; 142]. Четвертый пик соответствует возбужденной π -связи $\text{N}=\text{N}$ [128; 142].

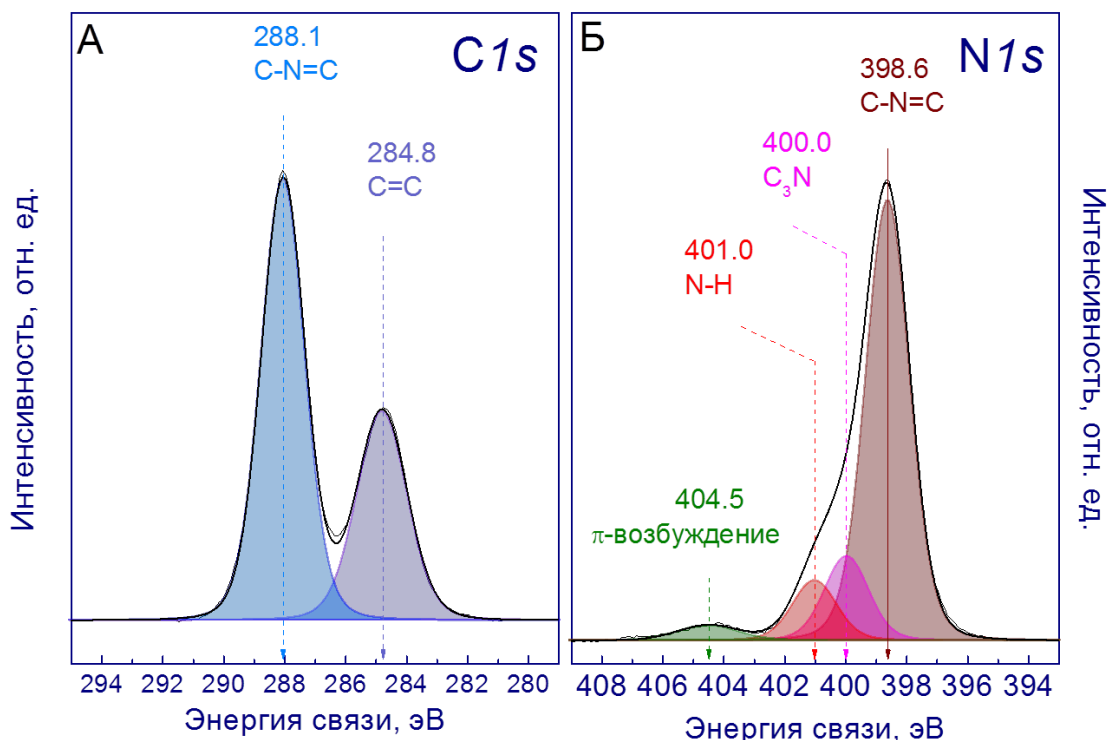


Рисунок 17 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры а) C1s и б) N1s образца CN(M-600-2)

Анализ площади поверхности полученных фотокатализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции N_2 . Было показано, что площадь поверхности фотокатализаторов значительно увеличивается с ростом температуры прокаливания (см. рисунок 18). Образцы, синтезированные при температурах от 450 до 500 °C, имеют очень низкую удельную поверхность (до $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$); для образцов, прокаленных при 550 и 600 °C, площадь поверхности становится равной $13\text{-}28 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Стоит отметить, что у образцов, синтезированных прокаливанием меламина, площадь поверхности выше, чем у образцов g- C_3N_4 , полученных поликонденсацией дициандиамида. Площади поверхности образцов CN(M-600-4) и CN(Д-600-4) были выше, чем площади поверхности образцов CN(M-600-2) и CN(Д-600-2). Таким образом, наибольшие значения площади поверхности были получены для фотокатализаторов CN(M-600-4) и CN(Д-600-4).

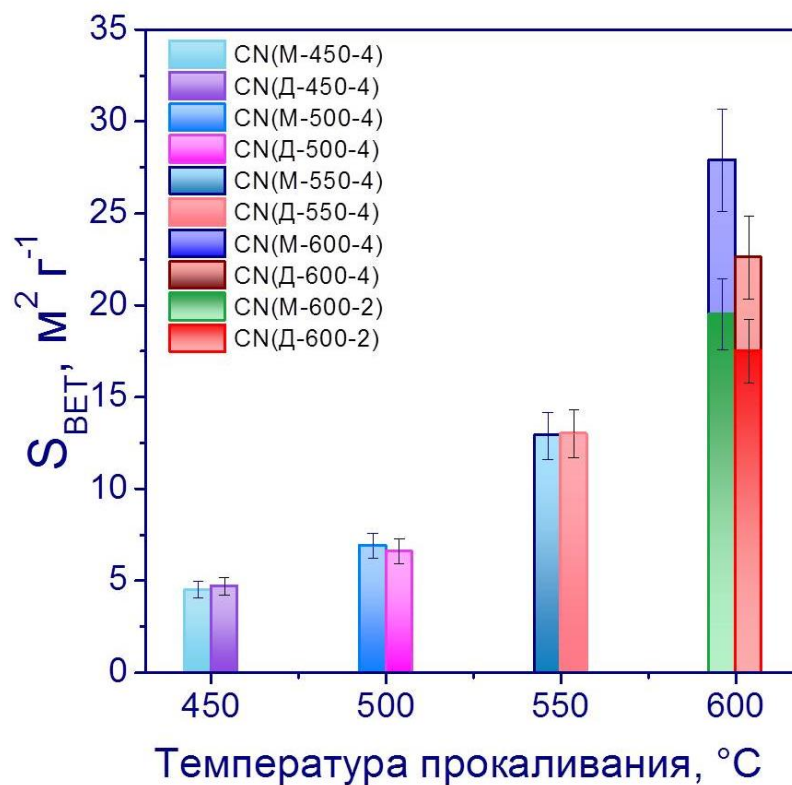


Рисунок 18 – Значения площадей поверхности образцов CN(П-T-t)

Для исследуемых фотокатализаторов были записаны спектры диффузного отражения в УФ- и видимой областях (см. рисунок 19а), все синтезированные фотокатализаторы чувствительны к действию излучения видимого диапазона. Полученные данные были дополнительно представлены в координатах Таука (см. рисунок 19б). Из данных, показанных на рисунке 20б, видно, что ширина запрещенной зоны образцов нитрида углерода находится в диапазоне от 2,64 до 2,71 эВ. Оптические свойства образцов, полученных прокаливанием дициандиамида и меламина, позволяют потенциально использовать данные фотокатализаторы в реакции фотокаталитического выделения водорода.

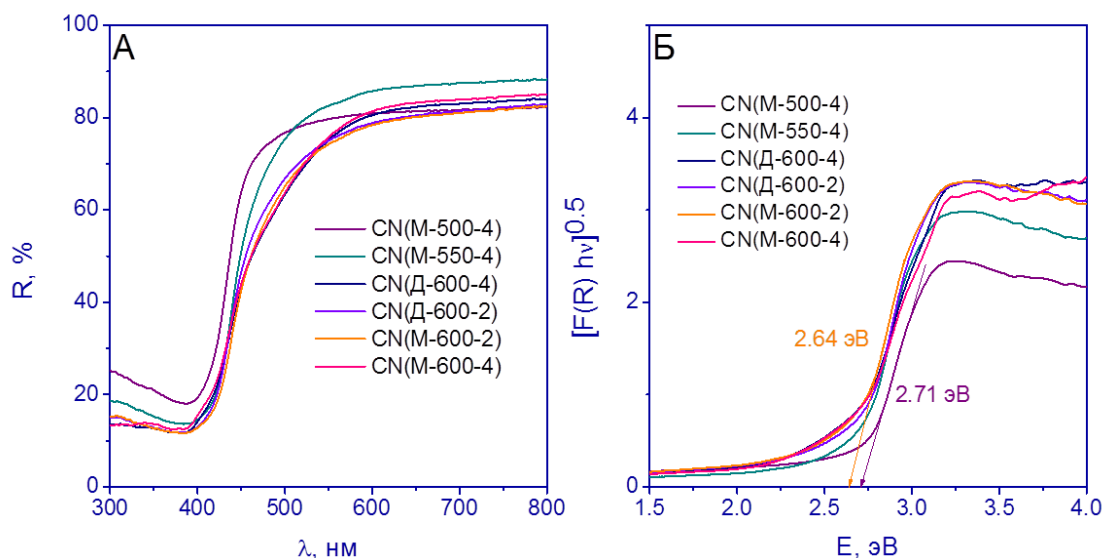


Рисунок 19 – а) Спектры диффузного отражения фотокатализаторов, полученных термической поликонденсацией меламина и дициандиамида, б) графики в координатах Таука для расчета ширины запрещенной зоны синтезированных образцов CN(M-T-t) и CN(Д-T-t), $T = 500\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2$ и 4 ч

Таким образом, методом термической поликонденсации меламина и диациндиамида были получены образцы графитоподобного нитрида углерода с площадью поверхности $5\text{-}28\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, чувствительные к действию видимого излучения.

3.1.2 Характеристика фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных термической поликонденсацией смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергнутых гидротермальной обработке

В данной части работы был рассмотрен метод получения графитоподобного нитрида углерода, заключающегося в термической поликонденсации смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергнутой гидротермальной обработке. Гидротермальная обработка смеси меламина и глюкозы, вероятно, позволит получить структуру нитрида углерода, обладающую большим количеством дефектов, чем при получении нитрида углерода при прокаливании одного предшественника (меламина или дициандиамида). Эти дефекты структуры способствуют более эффективному разделению фотогенерированных носителей зарядов на поверхности нитрида углерода [95]. Полученные таким способом образцы были обозначены как CN(МГ) [130].

На рисунке 20а представлен ЯМР ^{13}C спектр $g\text{-C}_3\text{N}_4$, синтезированного путем термической поликонденсации смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергнутой гидротермальной обработке. В спектре ЯМР ^{13}C нитрида углерода (см. рисунок 20а)

обнаруживаются два основных сигнала, соответствующие внутреннему (160 ppm) и концевому (167 ppm) атомам углерода три-с-триазиновой (гептазиновой) структуры, лежащей в основе g- C_3N_4 [141]. Образец CN(МГ) также был исследован методом РФА. На рентгенограмме (см. рисунок 20б) наблюдается наиболее интенсивный дифракционный пик ($2\Theta \sim 27^\circ$), относящийся к плоскости (002), и менее интенсивный пик ($2\Theta \sim 13^\circ$), относящийся к плоскости (210) [95; 141].

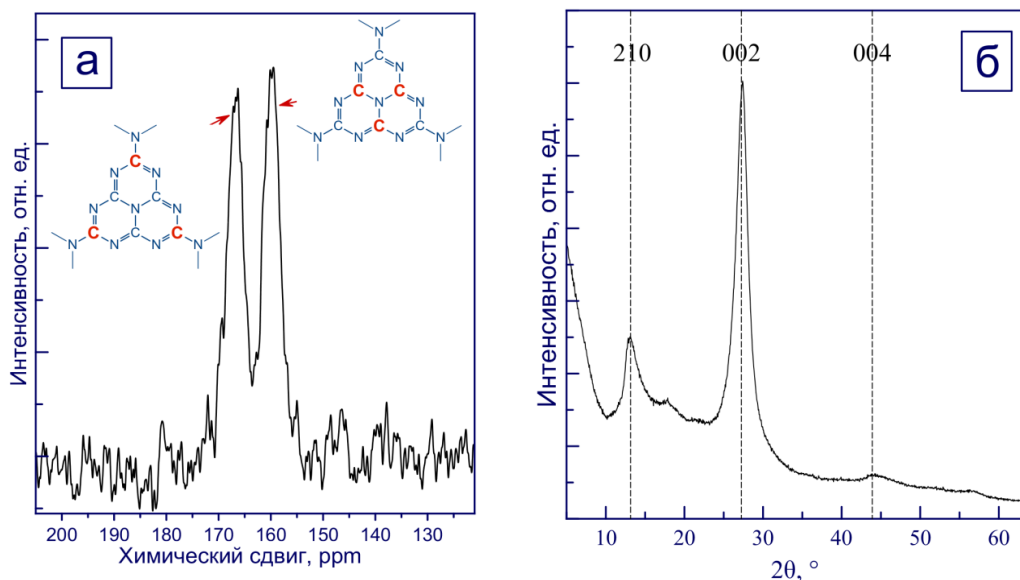


Рисунок 20 – а) ЯМР ^{13}C и б) Рентгенограмма образца CN(МГ)

Помимо двух характерных пиков структуры g- C_3N_4 , на дифрактограмме присутствует набор менее интенсивных пиков (например, пик около 57° , относящийся к плоскости (004)), что свидетельствует об образовании нитрида углерода ромбической структуры [141; 143]. Из данных, полученных методом РФА, были рассчитаны межплоскостные расстояния d_{210} , равное 6,77 Å, и d_{002} , равное 3,23 Å. Они согласуются с данными, приведенными в литературе для материалов g- C_3N_4 , приготовленных аналогичным образом [95]. Дополнительно вычислили значения параметров L_c и L_a , составивших 4,9 нм и 4,0 нм, соответственно.

Далее были изучены текстурные характеристики полученного материала. Удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ составила 25 м²/г, что не отличается от площади поверхности образцов, полученных термической поликонденсацией меламина или дициандиамина. Объем пор g- C_3N_4 (МГ) составлял около 0,30 см³/г.

Полученный образец CN(МГ) был исследован методом РФЭС, на рисунке 21 представлены полученные рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s и N1s. Спектр C1s с высокой точностью описывается суперпозицией двух кривых с энергиями связи в области

284,9 и 288,1 эВ (см. рисунок 21а). Первый пик характерен для двойной связи между атомами углеродами и возникает из-за наличия на поверхности исследуемых образцов углеродсодержащих примесей. Второй пик соответствует углероду, образующему связи с атомами азота в структуре $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [128; 142]. Спектр N1s представляет собой суперпозицию четырех пиков с энергиями связи в области 398,6, 400,0, 401,0 и 404,5 эВ (см. рисунок 21б). Согласно литературным данным, первый пик относится к атомам азота, образующим связь $\text{C-N}=\text{C}$, второй – к связям N-(C)_3 с тремя атомами углерода, а третий – к концевым группам N-H [128; 142]. Четвертый пик соответствует возбужденной π -связи $\text{N}=\text{N}$ [128; 142].

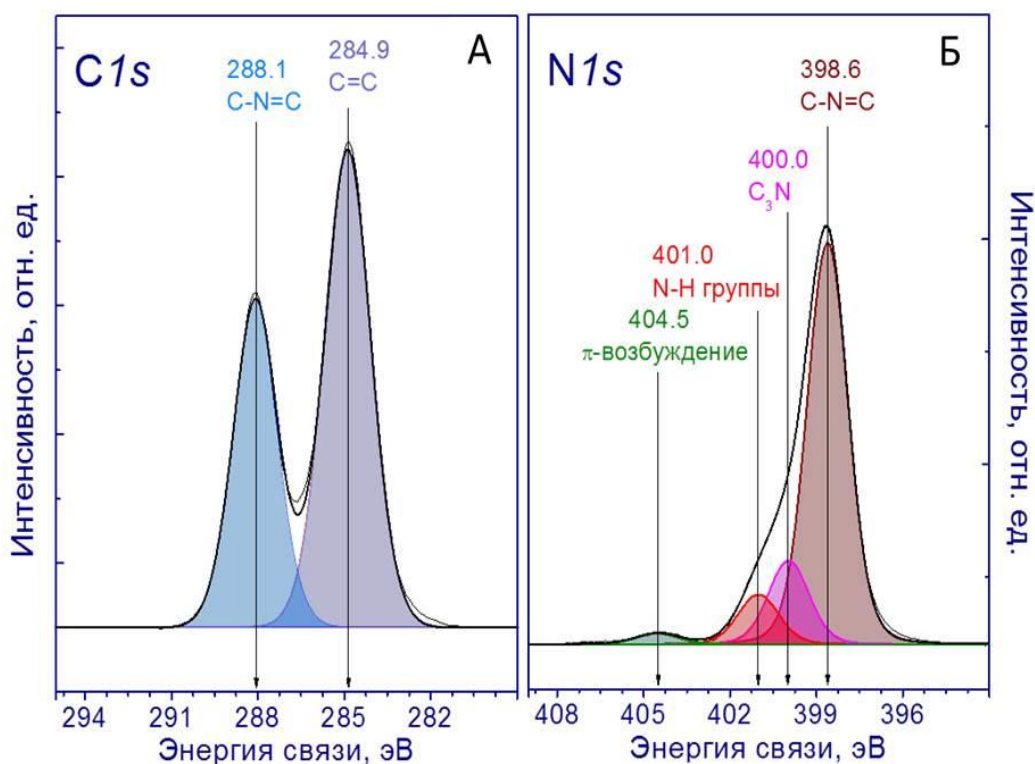


Рисунок 21 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры а) C 1s и б) N 1s образца CN(MГ)

Таким образом, методы РФА и РФЭС подтверждают образование графитоподобного нитрида углерода, приготовленного методом термической поликонденсацией смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергшейся гидротермальной обработке.

3.1.3 Характеристика фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных термической поликонденсацией супрамолекулярного комплекса цианурата меламина

Как показал обзор литературы, чаще всего графитоподобный нитрид углерода получают термической поликонденсацией меламина или дициандиамина. Особый интерес представляет использование в качестве предшественника нитрида углерода супрамолекулярного комплекса

меламина и циануровой кислоты (МЦК). Структура МЦК подобна структуре $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [131], вследствие чего при прокаливании супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты, связанных друг с другом водородными связями, аммиак равномерно удаляется с поверхности материала. Также использование двухкомпонентного комплекса, в отличие от предшественника, позволяет увеличить выход целевого материала $g\text{-C}_3\text{N}_4$ за счет снижения потерь реагента на сублимацию [131]. Образец, полученный термическим прокаливанием супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты, обозначен как CN(МЦК) [132].

Рентгенограммы $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного термической поликонденсацией супрамолекулярного комплекса МЦК, подтверждают формирование ромбической структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$, построенной из три-*s*-триазиновых (гептазиновых) циклов, соединенных в олигомерные слои концевыми NH-группами [141]. Дифракционные пики, расположенные около 13° , 27° и 57° (см. рисунок 22), относятся к кристаллографическим плоскостям (210), (002) и (004), соответственно [95; 141; 143]. Величины параметра L_c , характеризующего средний размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном 2D-слоям, составляет 9,5 нм, параметра L_a , показывающего средний размер кристаллитов в плоскости слоев, – 5,0 нм. Межплоскостное расстояние d_{002} , вычисленное из данных РФА, составляет около 3,18 Å, d_{210} – 6,83 Å что согласуется с литературными данными [131].

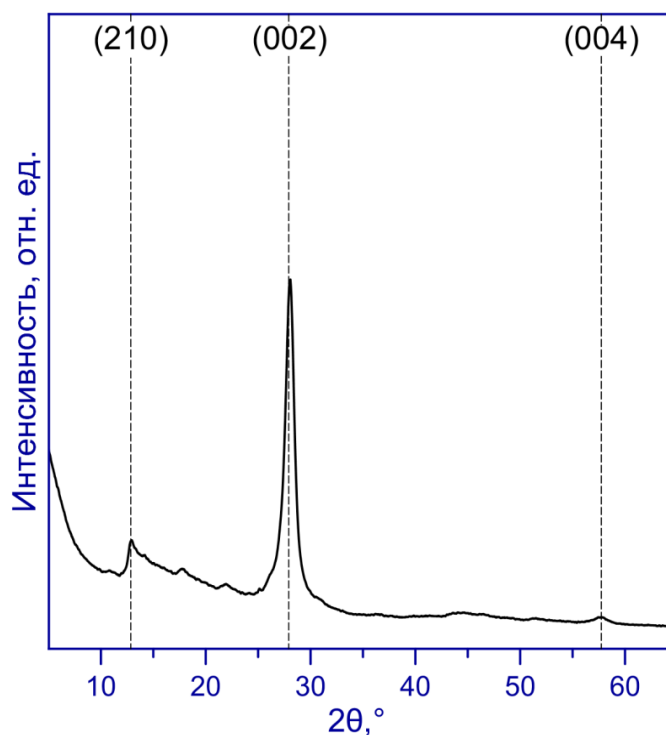


Рисунок 22 – Рентгенограмма фотокатализатора CN(МЦК)

Образец нитрида углерода CN(МЦК) изучили методом просвечивающей электронной микроскопии. На полученных микрофотографиях видно, что исследуемый материал состоит из плоских частиц, обладающих загнутыми краями, шириной около 100-200 нм и примерно такой же длины – 100-250 нм (см. рисунок 23). На фотографиях ПЭМ высокого разрешения (см. рисунок 23г) четко видны атомные слои в краевых областях частиц; межплоскостные расстояния, оцененные методом ПЭМ, составили 3,25 Å, что хорошо согласуется с данными РФА ($d_{002} = 3,18 \text{ Å}$).

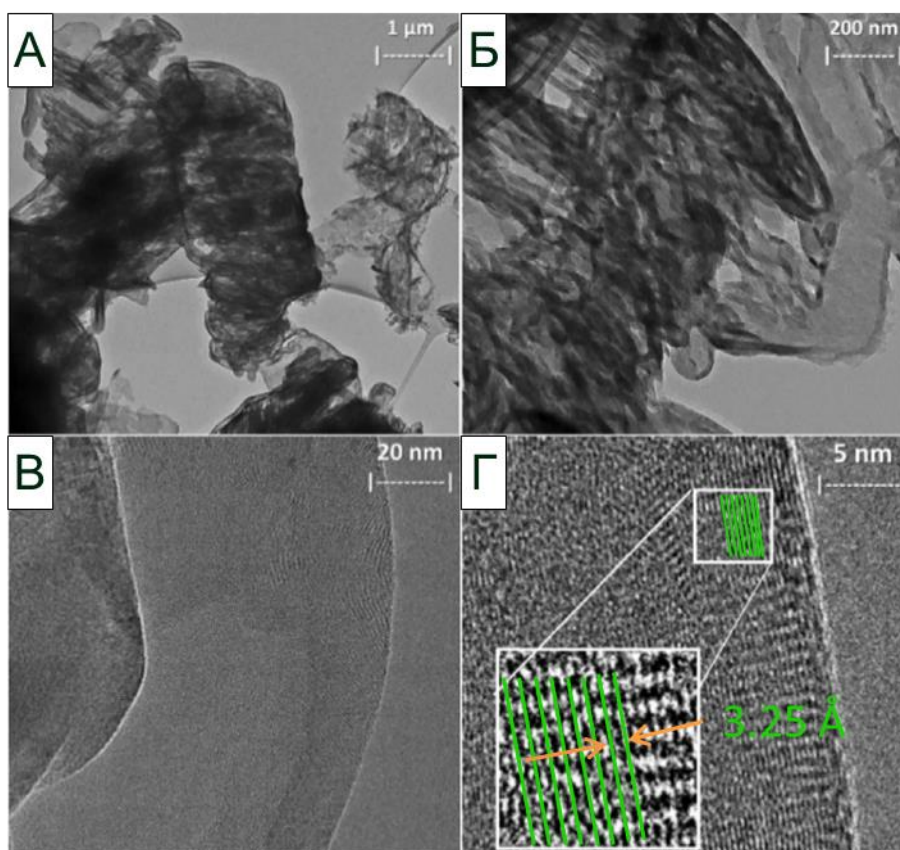


Рисунок 23 – Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения образца CN(МЦК)

Состав образца CN(МЦК) дополнительно изучили методом РФЭС, полученные данные показаны на рисунке 24. Спектр C1s описывается двумя пиками в области 284,8 и 288,1 эВ (см. рисунок 24а). Первый пик характерен для двойной связи между атомами углерода и возникает из-за наличия на поверхности исследуемых образцов углеродсодержащих примесей. Второй пик соответствует углероду, образующему связи с атомами азота в структуре g-C₃N₄ [128; 142]. В спектре N1s имеется 4 пика с энергией связи 398,6, 400,0, 401,0 и 404,5 эВ (см. рисунок 24б). Согласно литературным данным, первый пик относится к атомам азота, образующим связь C-N=C, второй - к связям N-(C)₃ с тремя атомами углерода, а третий – к концевым группам N-H

[128; 142]. Четвертый пик соответствует возбужденной π -связи $N = N$ [128; 142]. Отношение концентрации атомов N/C на поверхности образца составляло 1,33 в случае $CN(MГ)$, вероятнее всего, уменьшение соотношения N/C до 1,23 в случае $CN(МЦК)$ связано с образованием дефектной структуры, а в частности с N -дефектами в $CN(МЦК)$ вследствие более эффективного удаления аммиака с поверхности $МЦК$ по время термической конденсации, чем в случае $CN(МГ)$ [144]. Дефекты могут улучшать фотокаталитические характеристики образцов благодаря усилению разделения фотогенерированных зарядов.

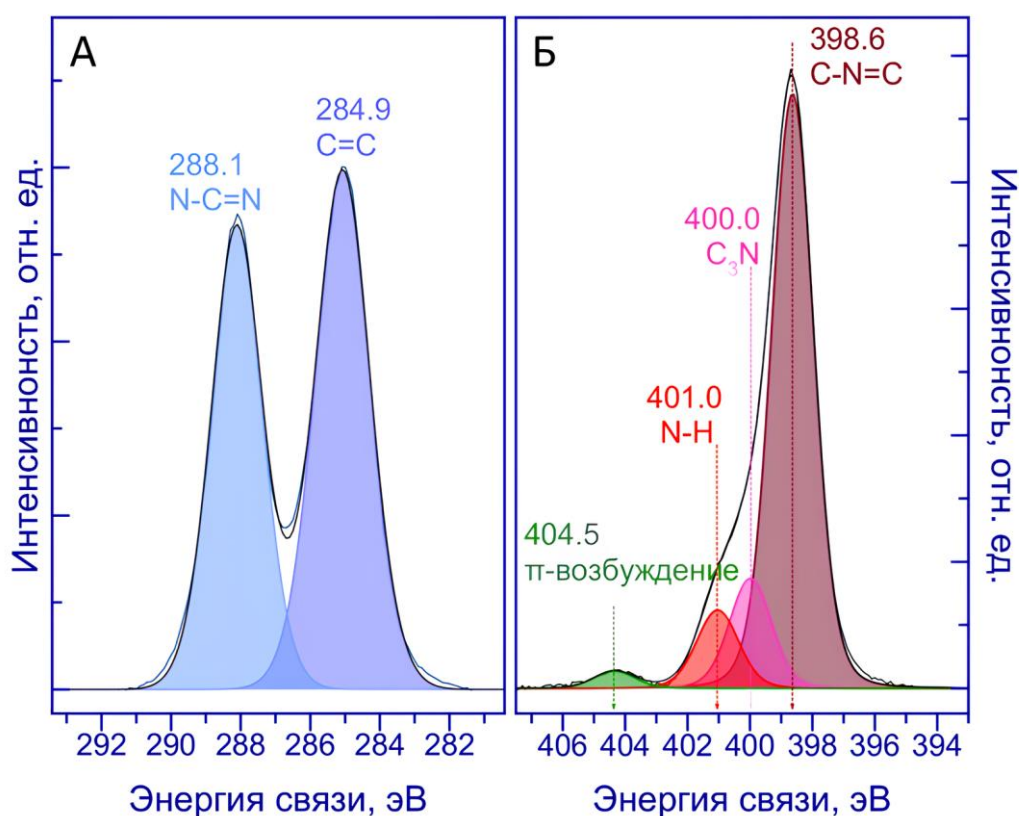


Рисунок 24 – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия $CN(МЦК)$, спектры: а) $C1s$ и б) $N1s$

Таким образом, методом термической поликонденсации супрамолекулярного комплекса цианурата меламина был получен образец графитоподобного нитрида углерода ромбической структуры. Методами ЯМР, РФА, ПЭМ и РФЭС было подтверждено получение $g-C_3N_4(МЦК)$.

3.1.4 Изучение влияния условий приготовления образцов $g-C_3N_4$ на его фотокаталитическую активность

Анализ фотокатализаторов, полученных путем термической поликонденсации дициандиамида или меламина, обозначенных как $CN(П-T-t)$, комплексом физико-химических

методов (см. раздел 3.1.1) подтвердил их фазовый состав и возможность использования при исследовании фотокаталитических процессов под действием освещения видимым светом. В ходе работы каталитическую активность полученных образцов изучали в водных и водно-щелочных растворах триэтаноламина (ТЭОА). ТЭОА был выбран в качестве жертвенного агента из-за высокой по сравнению с другими органическими и неорганическими соединениями степени адсорбции на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [117] (см. раздел литературного обзора 1.8). Аминогруппы в составе ТЭОА эффективно связываются с поверхностными NH-группами $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что снижает фотокоррозию образцов [117; 118].

Известно, что немодифицированный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ не проявляет каталитической активности в реакции получения водорода, поэтому перед проведением измерений скорости реакции на поверхность образцов наносили платину методом I (см. раздел 2.1.4). Платина улучшает степень разделения фотоиндуцированных зарядов в пространстве и часто используется в качестве сокатализатора выделения водорода [72]. Полученные после нанесения платины образцы были обозначены как $z\% \text{ Pt-I/CN(II-T-t)}$, где z – массовое содержание платины в фотокатализаторе ($z = 1$ или 3), CN – $g\text{-C}_3\text{N}_4$, II – предшественник (М – меламин, Д – дициандиамид), T – температура прокаливании предшественника, °C, t – время прокаливании предшественника, ч. В таблице 8 приведены площади поверхности фотокатализаторов и их каталитическая активность, измеренная в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных и водно-щелочных растворов ТЭОА.

Таблица 8 – Активность фотокатализаторов $z\% \text{ Pt-I/CN(II-T-t)}$ в фотокаталитическом получении водорода из водных и водно-щелочных растворов триэтаноламина (ТЭОА) при освещении видимым светом с длиной волны 450 нм

№	Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Донор электронов	$W(\text{H}_2), \text{ мкмоль} \cdot \text{мин}^{-1}$	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
1	CN(II-T-t) М, Д T = 450-600 °C t = 2 и 4 ч	10-27	10 об. % ТЭОА	0	0
2	$z\% \text{ Pt-I/CN(II-T-t)}$ М, Д T = 450-500 °C t = 4 ч z = 1 и 3 масс.%	менее 10	10 об. % ТЭОА	менее 0,01	менее 10
3	1% Pt-I/CN(М-550-4)	12,9	10 об. % ТЭОА	0,009	10,3
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,191	229

№	Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Донор электронов	$W(\text{H}_2), \text{мкмоль} \cdot \text{мин}^{-1}$	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
4	1% Pt-I/CN(Д-550-4)	13,0	10 об. % ТЭОА	0,002	2,46
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,247	297
5	3% Pt-I/CN(М-550-4)	12,9	10 об. % ТЭОА	0,005	6,01
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,052	63,1
6	3% Pt-I/CN(Д-550-4)	13,0	10 об. % ТЭОА	0,006	7,04
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,065	78,2
7	1% Pt-I/CN(М-600-4)	27,9	10 об. % ТЭОА	0,058	69,4
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,291	350
8	1% Pt-I/CN(Д-600-4)	22,6	10 об. % ТЭОА	0,050	60,1
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,214	257
9	3% Pt-I/CN(М-600-4)	27,9	10 об. % ТЭОА	0,030	36,6
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,225	270
10	3% Pt-I/CN(Д-600-4)	22,6	10 об. % ТЭОА	0,013	15,1
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,115	138
11	1% Pt-I/CN(М-600-2)	19,5	10 об. % ТЭОА	0,006	7,70
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,371	445
12	1% Pt-I/CN(Д-600-2)	17,5	10 об. % ТЭОА	0,077	92,1
			10 об. % ТЭОА + 0,1M NaOH	0,204	245

Из данных, приведенных в таблице 8, видно, что добавление 0,1M NaOH к раствору ТЭОА положительно влияет на скорость получения водорода. Это связано с тем, что при добавлении щелочи облегчается отрыв протона в процессе окисления ТЭОА, что предотвращает процесс рекомбинации носителей зарядов на поверхности фотокатализатора. К тому же, присутствие в растворе NaOH способствует образованию гидроксильных радикалов, что приводит к росту скорости окисления ТЭОА и, соответственно, положительно влияет на скорость образования водорода. Предшественники, прокаленные при 450 °С, оказались практически не активны в получении водорода. Увеличение температуры прокаливания предшественников привело к росту фотокаталитической активности за счет повышения степени полноты реакции их термического разложения и увеличения площади поверхности образцов. Стоит отметить, что зависимость между активностью катализатора и его удельной площадью

поверхности нелинейная: так, образец 1% Pt-I/CN(M-600-2), имеющий более низкую площадь поверхности $19,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, показал более высокую активность, чем образец 1% Pt-I/CN(M-600-4), с большей площадью поверхности $27,9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Это может быть связано с влиянием других физико-химических параметров нитрида углерода, изменяющихся при варьировании условий синтеза, например, оптимальными межплоскостными расстояниями и размером кристаллитов.

Из данных, приведенных в таблице 8, видно, что количество нанесенной платины также влияет на скорость выделения водорода. Так, нанесение 1 масс. % Pt на поверхность нитрида углерода привело к более высокой каталитической активности образцов, чем нанесение 3 масс. %. Таким образом, в результате оптимизации методики приготовления катализатора самую высокую каталитическую активность в реакции получения водорода – $0,45 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (кажущаяся квантовая эффективность 1,1 %) – показал образец 1% Pt-I/CN(M-600-2).

Наряду с образцами CN(П-T-t), катализаторы CN(MГ) и CN(МЦК) также были изучены в реакции фотокаталитического выделения водорода. Для сравнения каталитической активности на поверхность CN(MГ) и CN(МЦК) наносили платину методом I. Полученные значения каталитической активности показаны на рисунке 25.

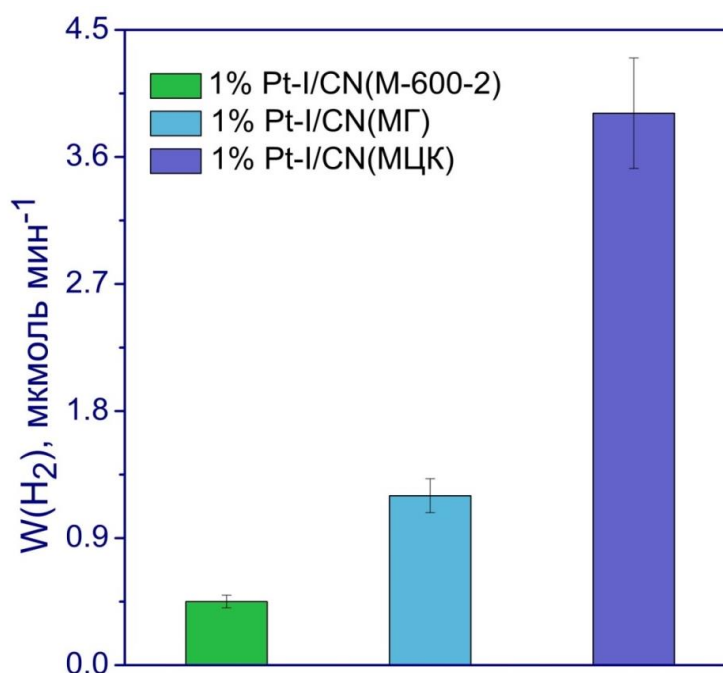


Рисунок 25 – Скорости получения водорода в присутствии 1% Pt-I/CN(M-600-2), 1% Pt-I/CN(MГ), 1% Pt-I/CN(МЦК). Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5 \text{ г/л}$, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76 \text{ М}$, $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ М}$, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения 56 мВт/см^2

Скорость получения водорода в присутствии фотокатализаторов 1% Pt-I/CN(МГ) и 1% Pt-I/CN(МЦК) оказалась намного выше по сравнению с 1% Pt-I/CN(М-600-2) (см. рисунок 25). В случае фотокатализатора 1% Pt-I/CN(МГ) активность возросла примерно в 3 раза по сравнению с 1% Pt-I/CN(М-600-2), что связано с вероятным образованием в структуре нитрида углерода новых дефектов, способных выступать в качестве центров разделения фотогенерированных зарядов.

Наиболее активным образцом оказался фотокатализатор 1% Pt-I/CN(МЦК). Так, в его случае, скорость выделения водорода увеличилась примерно в 9 раз по сравнению с 1% Pt-I/CN(М-600-2) и примерно в 3 раза по сравнению с 1% Pt-I/CN(МГ). Это связано с тем, что нитрид углерода, образующийся при прокаливании комплекса меламина-циануровая кислота, обладает намного более развитой площадью поверхности, чем CN(М-600-2) и CN(МГ). Развитая площадь поверхности формируется благодаря равномерному удалению аммиака из структуры МЦК при прокаливании супрамолекулярного комплекса.

Таким образом, на первом шаге оптимизации метода получения графитоподобного нитрида углерода было показано, что в состав наиболее активных фотокатализаторов входит нитрид углерода, полученный путем прокаливании супрамолекулярного комплекса МЦК или смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергнутых гидротермальной обработке. Следует отметить, что нанесение 1 масс. % платины на поверхность нитрида углерода более эффективно, чем 3 масс. %. Когда концентрация металла высока, нанесенный сокатализатор может рассеивать падающий свет и уменьшать поглощение света нитридом углерода. Избыточное количество сокатализатора может увеличивать скорость рекомбинации носителей зарядов [145]. В следующем разделе будет подробно рассматриваться влияние количества платины на фотокаталитическую активность образцов, а также оптимизирован метод ее нанесения.

3.2 Оптимизация метода нанесения платины на поверхность g-C₃N₄

Известно, что нанесение платины на поверхность графитоподобного нитрида углерода позволяет улучшить его каталитические свойства. Для сравнения в данном разделе рассматривали три способа нанесения платины на поверхность графитоподобного нитрида углерода CN(МГ) и CN(МЦК). Для всех полученных фотокатализаторов были исследованы морфология и текстура образцов, зарядовое состояние платины, измерена каталитическая активность.

3.2.1 Исследование влияния метода нанесения платины на каталитическую активность CN(МГ)

Данные, приведенные в литературе, показывают, что на поверхность полупроводников осаждают обычно 1-5 масс. % металлов платиновой подгруппы [68]. Это делает их

использование экономически нецелесообразным. В разделе 3.1.4 было показано, что понижение содержания платины от 3 до 1 масс. % благоприятно сказывается на каталитической активности образцов [65]. Для последующих экспериментов содержание платины было уменьшено и составило 0.5 масс. % [130].

На поверхность графитоподобного нитрида углерода CN(МГ) нанесли 0,5 масс.% платины различными методами. Первый метод (далее метод I) заключался в пропитке нитрида углерода раствором H_2PtCl_6 с последующим восстановлением 2,5-кратным избытком боргидрида натрия. Полученный фотокатализатор обозначили 0,5% Pt-I/CN(МГ). Второй метод (далее метод II) состоял в фотохимическом восстановлении платины из H_2PtCl_6 при освещении суспензии фотокатализатора в этаноле светодиодом с длиной волны 380 нм. Образец, синтезированный по этому методу, обозначен 0,5% Pt-II/CN(МГ).

Методом ПЭМ изучили морфологию синтезированных образцов. Изображения просвечивающей электронной микроскопии фотокатализаторов 0,5% Pt-I/CN(МГ) и 0,5% Pt-II/CN(МГ) представлены на рисунке 26а, в. Как можно увидеть, для фотокатализатора 0,5% Pt-I/CN(МГ) частицы Pt располагались на поверхности нитрида углерода, объединяясь в некоторых местах в небольшие агломераты (см. рисунок 26а), размер частиц Pt составлял 4 нм (см. рисунок 26б). При нанесении на g- C_3N_4 платины методом II образуются частицы со средним размером 2 нм (см. рисунок 26г), равномерно распределенные по поверхности (см. рисунок 26в).

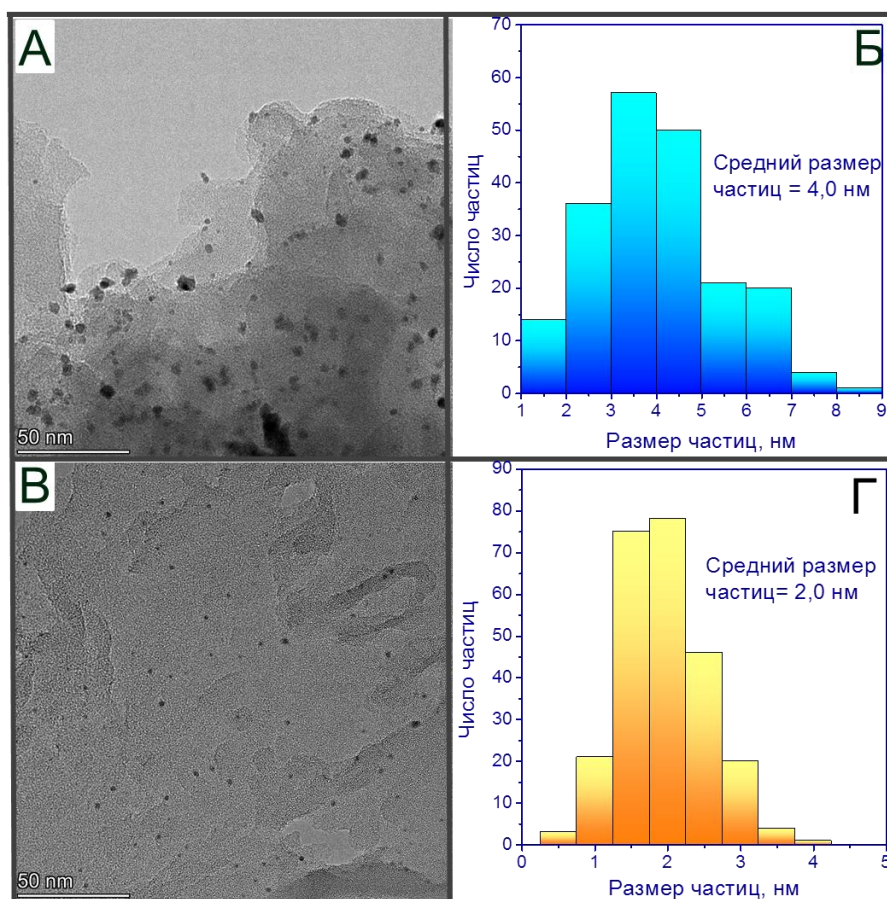


Рисунок 26 – А, В) Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения и Б, Г) диаграмма распределения частиц по размерам для фотокатализаторов 0,5% Pt-I/CN(МГ) и 0,5% Pt-II/CN(МГ)

Далее было изучено зарядовое состояние платины, полученные спектры представлены на рисунке 27. Спектр Pt4f катализатора 0,5% Pt-I/CN можно разложить на три дублета Pt4f_{7/2}–Pt4f_{5/2} с энергиями связи Pt4f_{7/2} в районе 70,6, 72,5 и 75,0 эВ, что соответствует платине в состояниях Pt⁰, Pt²⁺ и Pt⁴⁺ [19; 44]. Спектр Pt4f катализатора 0,5% Pt-II/CN(МГ) аппроксимируется двумя дублетами Pt4f_{7/2}–Pt4f_{5/2} с энергией связи Pt4f_{7/2} в районе 70,8 и 72,5 эВ, что соответствует платине в металлическом состоянии и Pt²⁺ (см. рисунок 27) [19; 44]. Таким образом, ни метод химического восстановления, ни метод фотохимического восстановления не позволяют полностью перевести платину в металлическое состояние.

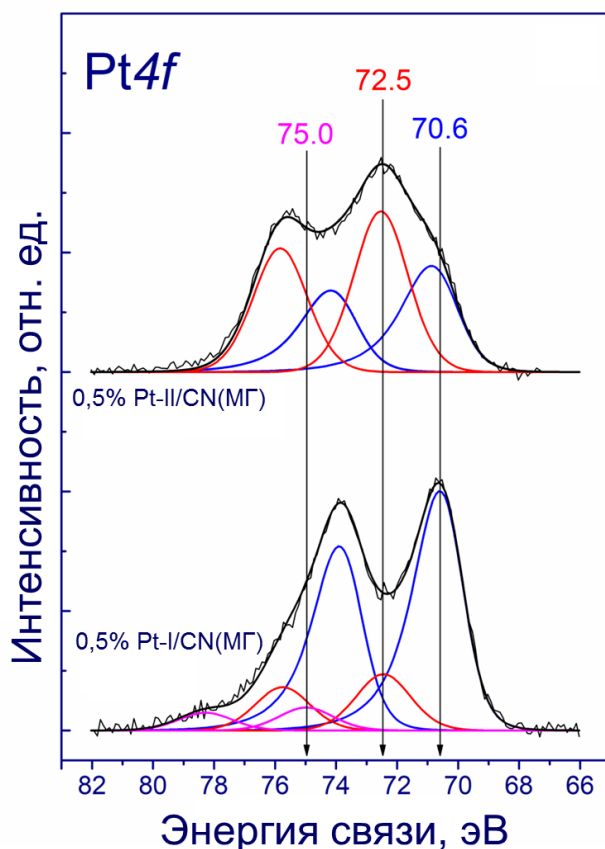


Рисунок 27 – РФЭ-спектры образцов 0,5% Pt-I/CN(МГ) и 0,5% Pt-II/CN(МГ)

Поскольку полного перевода платины в металлическое состояние не удалось достичь, используя методы химического и фотохимического восстановления, был предложен третий метод получения платинового сокатализатора (далее метод III). Метод III заключался в хемосорбции нитратного комплекса платины $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением металла в токе водорода в диапазоне температур от 100 до 500 °С. Полученные образцы обозначали 0,5% Pt-III/CN(МГ)- $T_{восс}$, где $T_{восс}$ – температура восстановления образца в токе водорода (100-500 °С или б/о (без термической обработки)). Данный фотокатализатор также исследовали методами РФЭС и ПЭМ.

В случае фотокатализаторов 0,5% Pt-III/CN(МГ)- $T_{восс}$ вид спектров РФЭС платины меняется в зависимости от температуры восстановления фотокатализаторов (см. рисунок 28). Спектр Pt4f фотокатализатора с нанесенной платиной в отсутствие термической обработки в токе водорода (образца 0,5% Pt-III/CN(МГ)-б/о) описывается одним дублетом Pt4f_{7/2}-Pt4f_{5/2} с энергией связи в районе 72,8 эВ, что соответствует зарядовому состоянию Pt^{2+} [19; 44]. При проведении термической обработки и повышении $T_{восс}$ в спектре появляются пики с энергией связи 70,7 эВ, причем, с ростом температуры восстановления фотокатализаторов интенсивность упомянутого пика увеличивается. Это свидетельствует о постепенном образовании

металлической платины из сорбированных частиц Pt^{2+} . При температуре 400 °С платина полностью восстанавливается до Pt^0 (см. рисунок 28).

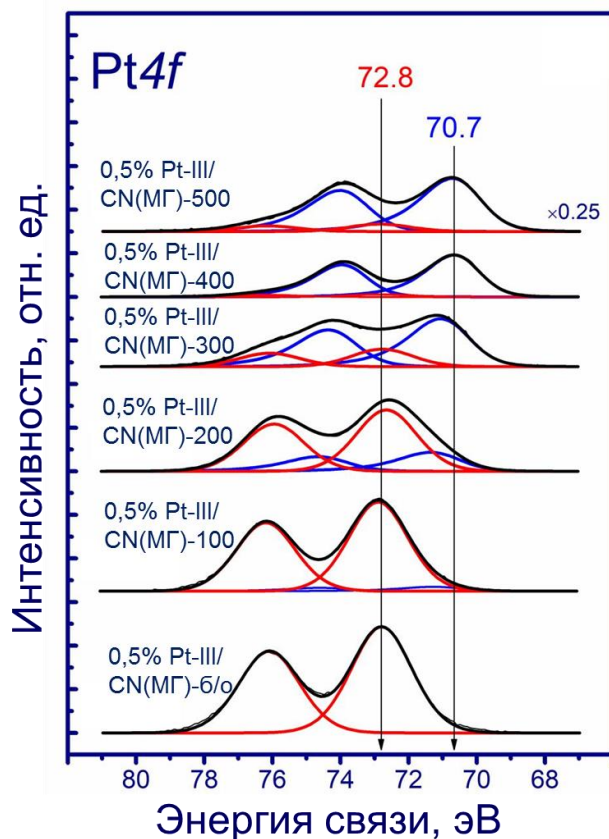


Рисунок 28 – РФЭ-спектры образцов 0,5% Pt-III/CN(MG)- $T_{\text{восс}}$

Количественные характеристики образцов 0,5% Pt-III/CN(MG)- $T_{\text{восс}}$ приведены в таблице 9. При увеличении температуры восстановления платины происходит уменьшение соотношения $[\text{Pt}]/[\text{C}]$ с 0,013 для образца 0,5% Pt-III/CN(MG)-б/о до 0,005 для фотокатализатора 0,5% Pt-III/g-CN(MG)-400, что указывает на укрупнение платиновых частиц (см. таблицу 9). В случае восстановления платины при 500 °С (образец 0,5% Pt-III/CN(MG)-500) происходит разрушение структуры g- C_3N_4 , о чем свидетельствует увеличение соотношений $[\text{N}]/[\text{C}]$ и $[\text{Pt}]/[\text{C}]$ (см. таблицу 9).

Таблица 9 – Влияние температуры восстановления платины на состав и поверхностные характеристики образцов, измеренные методом РФЭС

№	Образец	[N]/[C]	[Pt]/[C]	%, Pt ⁰	E (Pt4f _{7/2}), эВ	
					Pt ⁰	Pt ²⁺
1	g-C ₃ N ₄ (МГ)	1,33	-	—	—	—
2	0,5 % Pt-III/CN(МГ)-6/o	1,35	0,0127	0	—	72,8
3	0,5 % Pt-III/CN(МГ)-100	1,35	0,0109	5	71,3	72,9
4	0,5 % Pt-III/CN(МГ)-200	1,31	0,0098	25	71,3	72,7
5	0,5 % Pt-III/CN(МГ)-300	1,32	0,0083	75	71,1	72,7
6	0,5 % Pt-III/CN(МГ)-400	1,34	0,0052	95	70,7	72,8
7	0,5 % Pt-III/CN(МГ)-500	2,00	0,0313	88	70,7	72,8

Как можно увидеть на микрофотографиях ПЭМ высокого разрешения для 0,5% Pt-III/CN(МГ)-300 (см. рисунок 29) и 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400 (см. рисунок 30), размер частиц платины увеличивается с ростом температуры восстановления платины, что подтверждает данные, полученные методом РФЭС. Частицы платины расположены в основном по краям слоев (см. рисунки 29а-в и 30а-в). Локализация Pt частиц на краевых слоях CN(МГ) может быть связана с преимущественной хемосорбцией $[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]^{2-}$ в краевых положениях слоев CN(МГ), где концентрация функциональных NH- и NH₂-групп, образующих водородные связи с нитратным комплексом платины, максимальна.

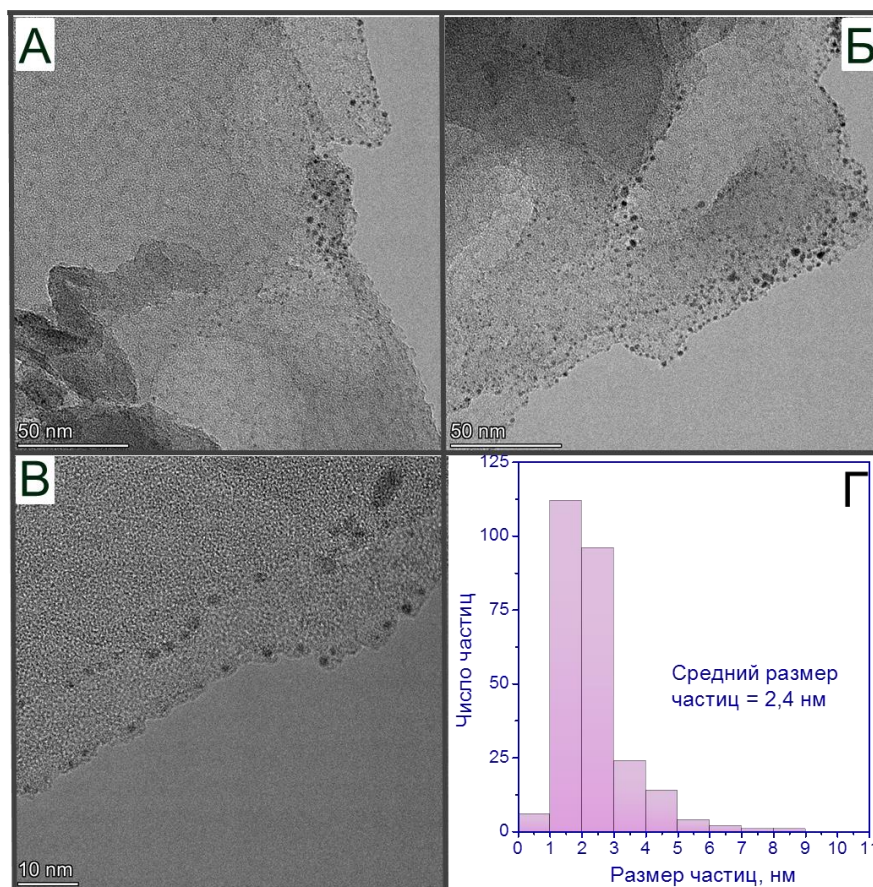


Рисунок 29 – А)-В) Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения и Г) диаграммы распределения частиц платины по размерам для 0,5% Pt-III/CN(МГ)-300

Локализация Pt частиц на краевых слоях CN(МГ) может быть связана с преимущественной хемосорбцией $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$ в краевых положениях слоев CN(МГ), где концентрация функциональных NH- и NH_2 -групп, образующих водородные связи с нитратным комплексом платины, максимальна.

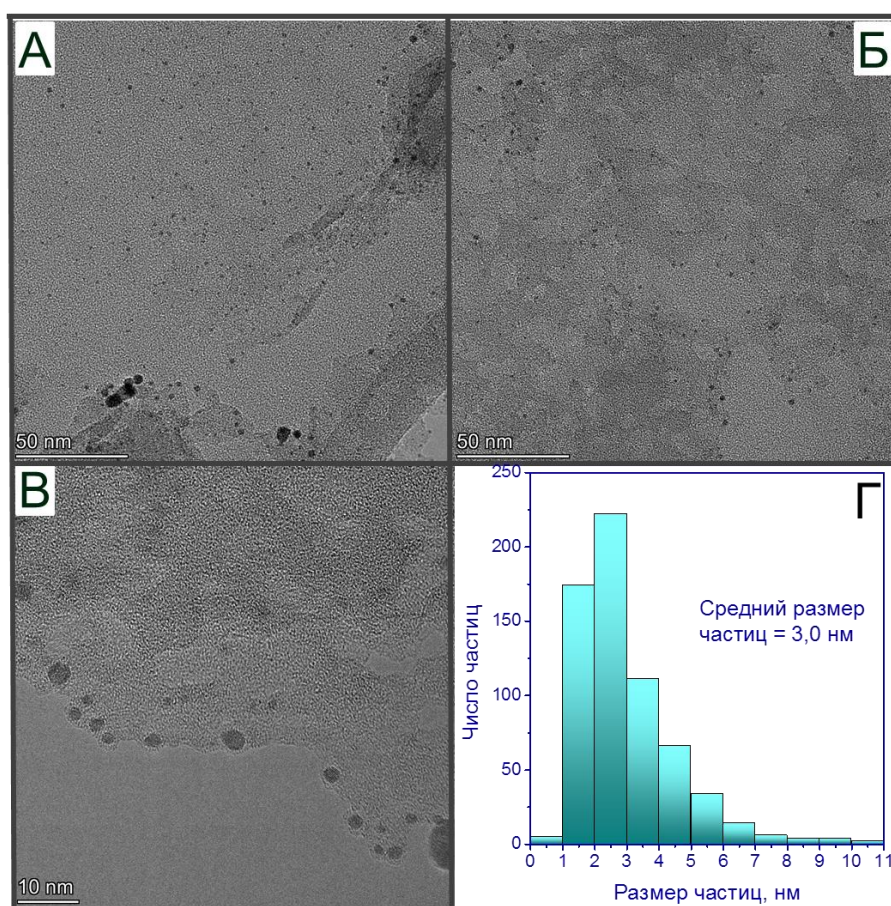


Рисунок 30 – А)-В) Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения и Г) диаграммы распределения частиц платины по размерам для 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400

Следует отметить, что на микрофотографиях ПЭМ высокого разрешения образца 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400 была обнаружена эрозионная структура g-C₃N₄ с порами диаметром около 10 нм (см. рисунок 31), в отличие от фотокатализаторов, при приготовлении которых платину восстанавливали при более низких температурах. Образование новых пор может быть связано с гидрированием структуры g-C₃N₄ при прокаливании образцов в токе H₂ и частичному разрушению структуры за счет образования летучих продуктов. Таким образом, восстановление Pt водородом при высокой температуре приводит не только к образованию наночастиц Pt, прикрепленных к поверхности g-C₃N₄, но и к образованию новых пор в структуре g-C₃N₄, что может оказывать воздействие на фотокаталитические свойства приготовленных образцов.

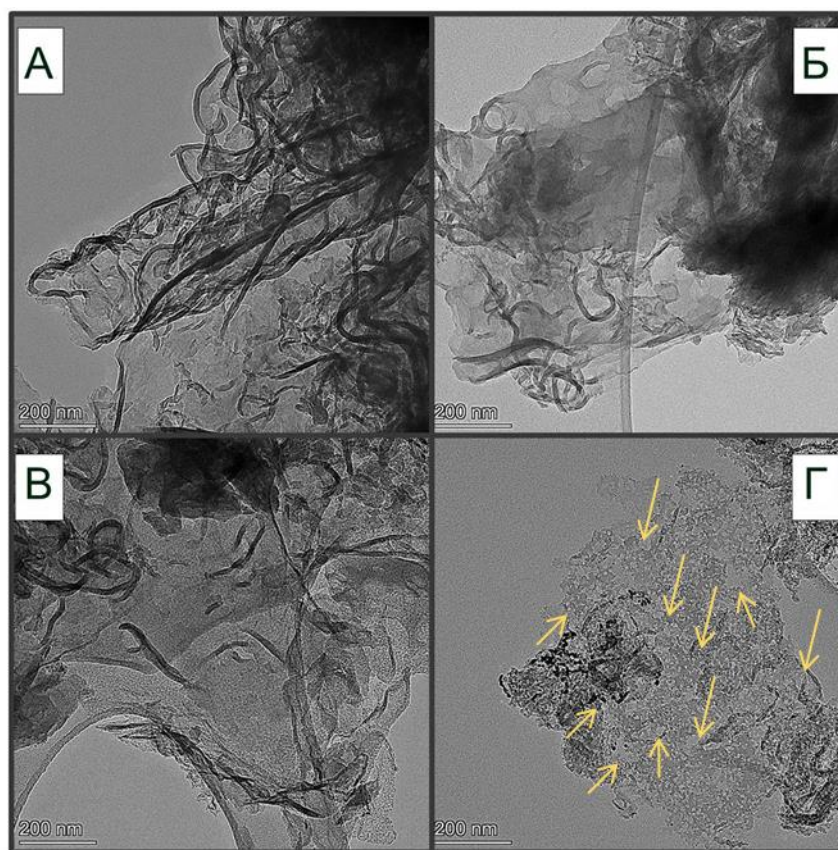


Рисунок 31 – Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения А) 0,5% Pt-III/CN(МГ)-100, Б) 0,5% Pt/CN(МГ)-200, В) 0,5% Pt/CN(МГ)-300, Г) 0,5% Pt/CN(МГ)-400 при одинаковом увеличении, демонстрирующие изменение морфологии образца 0,5% Pt/CN(МГ)-400. Желтыми стрелками обозначены новые поры, образующиеся в 0,5% Pt/CN(МГ)-400

Далее была детально исследована эффективность использования метода нанесения платины на фотокатализатор путем хемосорбции нитратного комплекса платины $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением металла в токе водорода в диапазоне температур от 100 до 500 °С. На рисунке 32а показаны кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из щелочных растворов триэтаноламина, полученные в присутствии фотокатализаторов 0,5% Pt-III/CN(МГ)-Г_{восс}.

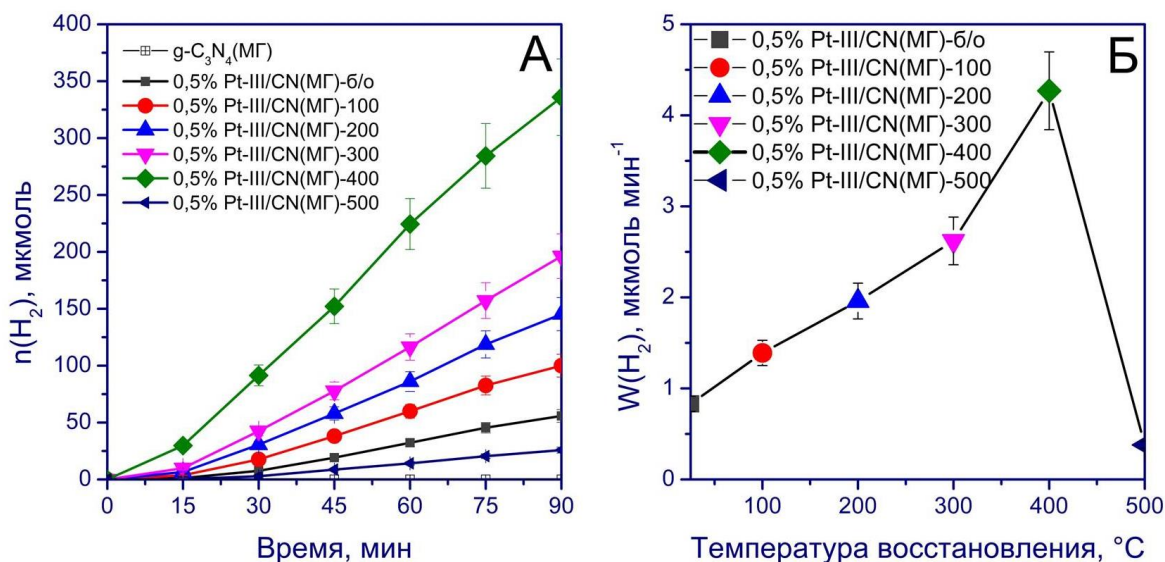


Рисунок 32 – А) Зависимость количества выделяемого водорода от времени, полученная в присутствии 0,5% Pt-III/CN(МГ)-Т_{восс}. Б) Влияние температуры восстановления фотокатализатора на скорость реакции получения водорода. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность освещения 56 мВт/см²

Из данных, представленных на рисунке 32, видно, что восстановление нитратного комплекса платины $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ в токе водорода в диапазоне температур от 100 до 400 °C позволило увеличить скорость исследуемой реакции по сравнению с образцом 0,5% Pt-III/CN(МГ)-б/о. Рост температуры восстановления фотокатализатора от 100 °C до 300 °C приводит к линейному увеличению скорости реакции. Это связано с постепенным увеличением содержания платины в металлическом состоянии. Последующий рост температуры восстановления фотокатализатора до 400 °C приводит к резкому увеличению скорости реакции. Это связано с частичным разрушением структуры g-C₃N₄, сопровождающимся образованием дефектов, которое наблюдается для 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400 (см. рисунок 30 и 31). Разрушение структуры нитрида углерода приводит к образованию новых пор и повышает доступность платинового сокатализатора. Таким образом, наибольшая скорость выделения водорода была получена в присутствии фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400, полученная величина в пять раз больше скорости выделения водорода, измеренной в присутствии фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МГ)-б/о. Максимальная каталитическая активность составила $5,1 \text{ ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, а квантовая эффективность равна 3,0%. Последующий рост температуры восстановления нитратного комплекса платины $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ до 500 °C приводит к падению каталитической активности полученного фотокатализатора. Потеря активности может быть

связана с разложением самого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при прокаливании, которое сопровождается образованием летучих соединений и изменением цвета образца с желтого на темно-коричневый.

Каталитическую активность наиболее активного фотокатализатора серии 0,5% Pt-III/CN(МГ)-Т_{восс} сравнили с активностями образцов 0,5% Pt-I/CN(МГ) и 0,5% Pt-II/CN(МГ), при приготовлении которых использовали другие методы нанесения платины. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода, полученные в присутствии синтезированных фотокатализаторов, приведены на рисунке 33. Скорость реакции, полученная в присутствии фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400, в 3,8 раза выше скорости реакции, измеренной в присутствии образца 0,5% Pt-II/CN(МГ) [95]. Метод I показал более низкую эффективность по сравнению с другими способами нанесения платины. Улучшенную каталитическую активность 0,5%Pt-III/CN(МГ)-400 по сравнению с другими платиносодержащими образцами можно объяснить разницей в состоянии Pt на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$. По данным, полученным методом РФЭС (см. рисунки 27 и 28, таблицу 9), фотохимическое восстановление и химическое восстановление H_2PtCl_6 не обеспечивают полного перехода платины в металлическое состояние. Известно, что платина именно в металлическом состоянии является наиболее эффективным сокатализатором фотокаталитического выделения водорода [146].

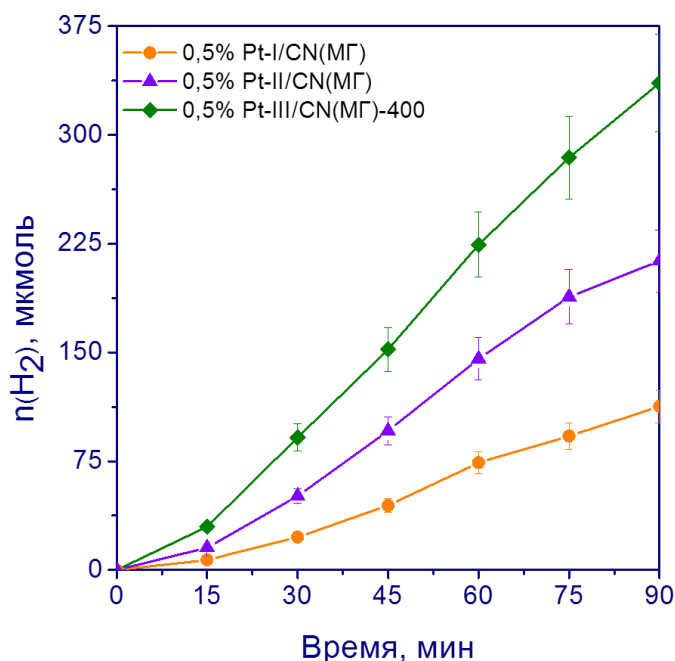


Рисунок 33 – Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода, полученные в присутствии нитрида углерода, поверхность которого модифицировали платиной тремя разными способами. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения 56 мВт/см^2

С целью исследования устойчивости фотокатализатора были проведены эксперименты по исследованию стабильности образца под действием видимого света с длиной волны 428 нм из водных растворов ТЭОА (см. рисунок 34). В качестве исследуемого образца был выбран наиболее активный фотокатализатор 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400. Катализатор оказался достаточно стабильным: за 7,5 часов освещения каталитическая активность снизилась на 7,9%. Высокая устойчивость катализатора говорит о том, что в ходе циклических экспериментов не происходило изменения его структуры.

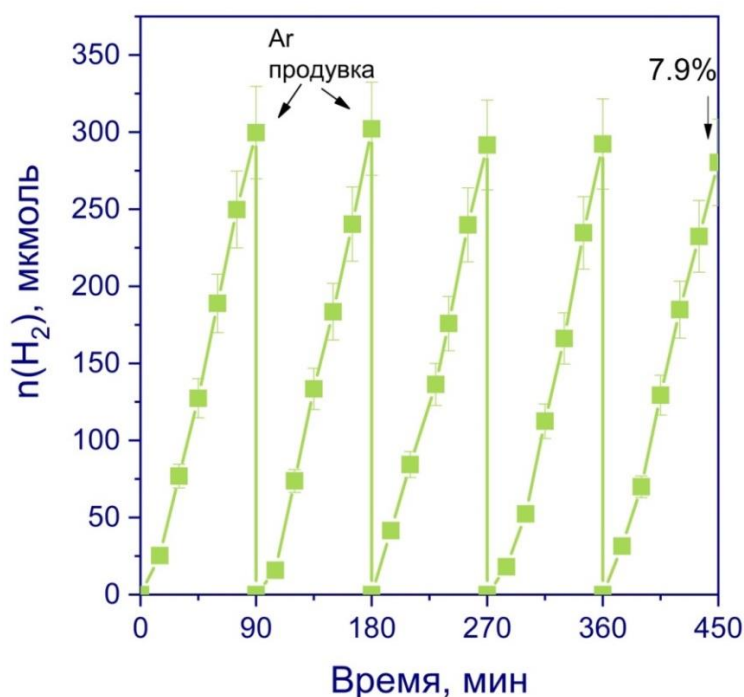


Рисунок 34 – Исследование стабильности катализатора 0,5%Pt-III/CN(МГ)-400 в реакции выделения водорода из водного раствора ТЭОА в течение 5 последовательных полуторачасовых циклов освещения. Условия проведения эксперимента: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения 56 мВт/см^2

Таким образом, в результате оптимизации методов получения графитоподобного нитрида углерода и нанесения платины удалось синтезировать фотокатализатор, обладающий высокой каталитической активностью в процессе фотокаталитического выделения водорода. Впервые был детально изучен метод нанесения платины, заключающийся в хемосорбции нитратного комплекса платины $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим восстановлением платины до металлического состояния в токе водорода при нагревании. Было показано, что на активность полученных материалов сильное влияние оказывает температура восстановления платины,

максимальная скорость выделения H_2 получена на катализаторе 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400. Стоит отметить, что данный метод позволил увеличить активность графитоподобного нитрида углерода в 12 раз по сравнению с образцом 1% Pt-I/CN(М-600-2), при этом содержание платины уменьшили в 2 раза с 1% до 0,5%. Однако площадь поверхности CN(МГ) довольно низкая ($25 \text{ м}^2/\text{г}$), эту характеристику необходимо повышать для дальнейшего увеличения каталитической активности. Образцы нитрида углерода, приготовленные прокаливанием цианурата меламина, обладают более высокой величиной площади поверхности ($60 \text{ м}^2/\text{г}$). Интересно изучить, сохранится ли влияние метода нанесения платины на каталитическую активность образцов при использовании фотокатализатора CN(МЦК). Изучению этого вопроса посвящен следующий раздел диссертационной работы.

3.2.2 Изучение влияния метода нанесения платины на каталитическую активность CN(МЦК)

Как показал сравнительный анализ методов приготовления графитоподобного нитрида углерода, на поверхность которого наносили платину в соответствии с методом I (химическое восстановление H_2PtCl_6), наибольшие значения каталитической активности достигаются при использовании нитрида углерода, полученного прокаливанием супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты. Однако для успешного практического применения и коммерческого производства фотокатализатора полученные значения каталитической активности достаточно низкие (в литературе упоминаются значения каталитической активности $\sim 2\text{--}4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ [147–149]). Следовательно, необходимо использовать дополнительные стратегии, направленные на улучшение каталитических свойств нитрида углерода. Одной из возможных стратегий является оптимизация метода нанесения платины на поверхность фотокатализатора. В предыдущем разделе 3.2.1 применение метода III, включающего хемосорбцию нитратного комплекса платины $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ и последующее восстановление платины до металлического состояния в токе водорода, повысило каталитическую активность получения водорода в присутствии нитрида углерода, полученного из меламина и глюкозы путем термической поликонденсации после их гидротермальной обработки (CN(МГ)) [130]. В разделе 3.1.4 было показано, что уменьшение загрузки платины способствует увеличению каталитической активности образцов. Поэтому были синтезированы фотокатализаторы с небольшим содержанием платины $z\%$ Pt-III/CN(МЦК)-400, где z – массовая доля платины в фотокатализаторе ($z = 0,01, 0,05, 0,1, 0,5$), детально изучены их физико-химические и каталитические свойства [132].

Синтезированные фотокатализаторы изучали методом спектроскопии диффузного отражения. На рисунке 35а показано, что все образцы с нанесенной платиной поглощают свет в видимой области спектра. Нитрид углерода поглощает свет в области 400–800 нм.

Дополнительно в спектрах выявлено поглощение в диапазоне 290–400 нм, вызванное эффектом плазмонного резонанса наночастиц платины. Как видно из графиков в координатах Таука (см. рисунок 35б), ширина запрещенной зоны образцов CN(МЦК) и $z\%$ Pt-III/CN(МЦК)-400 ($z = 0,01-0,5\%$) находится в диапазоне 2,76–2,88 эВ.

Методом РФЭС было изучено зарядовое состояние платины в синтезированных фотокатализаторах (см. рисунок 35в). Для всех образцов спектр Pt4f можно аппроксимировать дублетом $Pt4f_{7/2}$ – $Pt4f_{5/2}$ с энергией связи 71,0 эВ, что соответствует металлическому состоянию платины [19]. Таким образом, зарядовое состояние платины не зависит от количества нанесенного сокатализатора в образце в интервале 0,01–0,5 масс. %.

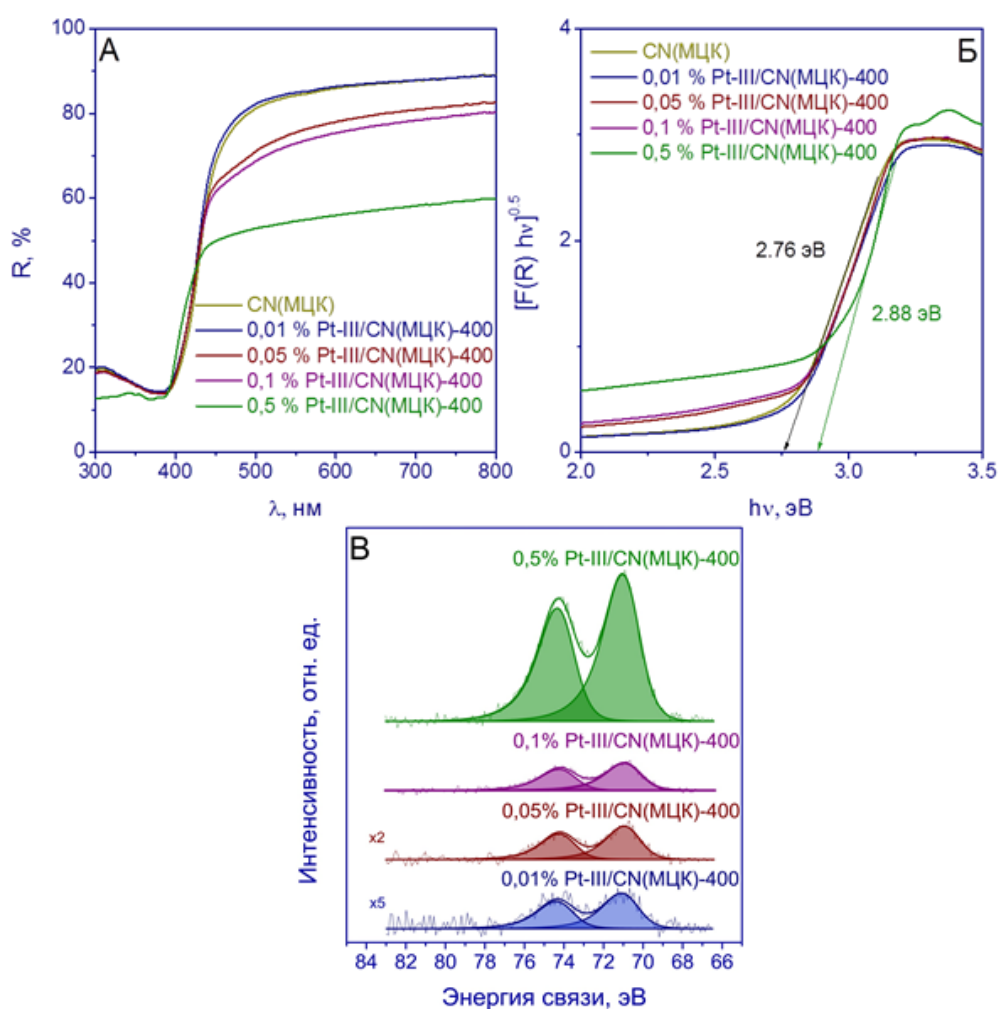


Рисунок 35 – А) Спектры диффузного отражения и Б) графики в координатах Таука для расчета ширины запрещенной зоны синтезированных образцов $z\%$ Pt-III/CN(МЦК)-400 ($z = 0,01-0,5\%$) и CN(МЦК); В) Pt4f РФЭС-спектры образцов $z\%$ Pt-III/CN(МЦК)-400 ($z = 0,01-0,5\%$)

Для фотокатализаторов серии CN(МЦК) и $z\%$ Pt-III/CN(МЦК)-400 была отмечена интересная особенность – оказалось, что удельная площадь поверхности фотокатализаторов увеличивается с ростом массовой доли платины. Для CN(МЦК) значение удельной площади поверхности составило $60 \text{ м}^2/\text{г}$, для образцов 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400 и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 – 90 и $289 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Для того, чтобы объяснить данную закономерность, фотокатализаторы CN(МЦК), 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-б/о и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о изучили методом термогравиметрического анализа. Было показано, что термическое разложение $\text{g-C}_3\text{N}_4$ начинается в районе 600°C , а при 750°C $\text{g-C}_3\text{N}_4$ полностью сублимируется (см. рисунок 36а). Наиболее интенсивные сигналы в спектрах МС соответствуют значениям $m/z = 28$ и 27 и свидетельствуют об образовании HCN и N_2 . Более слабые сигналы при $m/z = 16$ и 17 можно отнести к NH_3 и CH_4 (см. рисунок 36б). Таким образом, продуктами термического разложения нитрида углерода являются HCN, N_2 , NH_3 и CH_4 . В случае же прокаливания 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-б/о и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о температура разложения $\text{g-C}_3\text{N}_4$ уменьшается до 500 и 400°C , соответственно. Основными продуктами разложения в этом случае являются NH_3 и CH_4 . Интенсивность пиков, соответствующих HCN и N_2 , становятся ниже для платинированных образцов, при этом интенсивность пика HCN выше, чем N_2 , что, соответственно, указывает на преобладание этого продукта разложения для платиносодержащих катализаторов 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-б/о и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о.

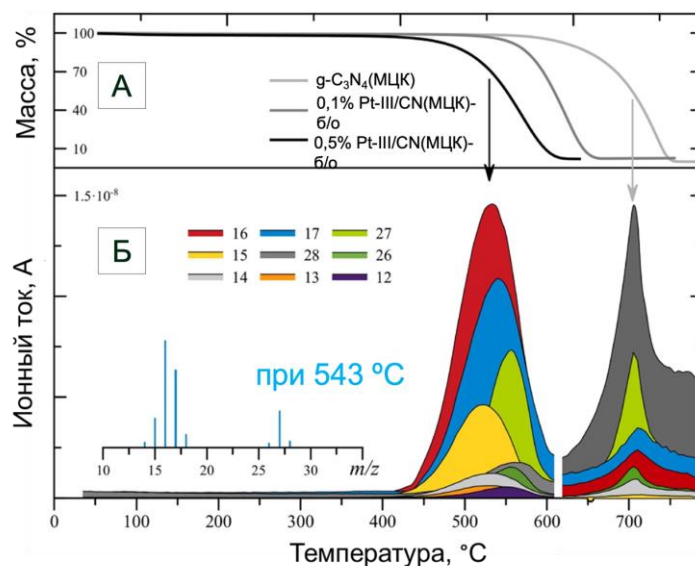


Рисунок 36 – А) Термогравиметрические кривые $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{МЦК})$, 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-б/о и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о; Б) Анализ продуктов разложения материалов $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{МЦК})$ (справа) и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о (слева) методом ГХ-МС. На вставке показан МС-спектр, полученный при 543°C в случае разложения 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о

Таким образом, анализ фотокатализаторов 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-б/о и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о термогравиметрическим методом показал, что температура разложения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ меняется, если на его поверхность предварительно был нанесен комплекс платины $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$, и чем больше содержание Pt, тем при более низком значении температуры начинал разлагаться $g\text{-C}_3\text{N}_4$. В случае образца, содержащего 0,5 масс. % Pt, наблюдали заметную потерю массы, составляющую примерно 20 %, что приводит к увеличению содержания Pt в катализаторе по сравнению с невосстановленным в токе H_2 образцом. Методом АЭС с ИСП было подтверждено, что массовая доля платины незначительно возрастает и фактическое ее значение составляет 0,61 масс. % (см. таблицу 10). В остальных случаях содержание Pt после восстановления в водороде остается на уровне исходного значения в пределах погрешности измерений.

Таблица 10 – Сопоставление массовых долей платины, рассчитанных перед нанесением на образцы нитрида углерода, и измеренных методом АЭС с ИСП для образцов z% Pt-III/CN(МЦК)-б/о и z% Pt-III/CN(МЦК)-400

Массовое содержание Pt, теоретически рассчитанное перед синтезом, %	Фактическое содержание Pt после нанесения комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$, % в образцах z% Pt-III/CN(МЦК)-б/о	Фактическое содержание Pt после восстановления в H_2 при 400 °С, % в образцах z% Pt-III/CN(МЦК)-400
0,5	0,49±0,03	0,61±0,03
0,1	0,098±0,007	0,110±0,007
0,05	0,047±0,003	0,048±0,003
0,01	0,011±0,001	0,010±0,001

При изучении пористой структуры методом БЭТ образцов CN(МЦК), 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400 и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 был обнаружен рост суммарного объема пор от 0,42 см³/г до 1,00 см³/г. Кроме того, материал, синтезированный из МЦК, демонстрирует широкое распределение пор по размерам (см. рисунок 37а). В образцах CN(МЦК) и 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400 присутствуют мезо- и макропоры. Образец 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 представлен, в основном, мезопорами (см. рисунок 37а). Формирование развитой пористой структуры при прокаливании образцов в токе водорода можно увидеть на рисунке 37б и в.

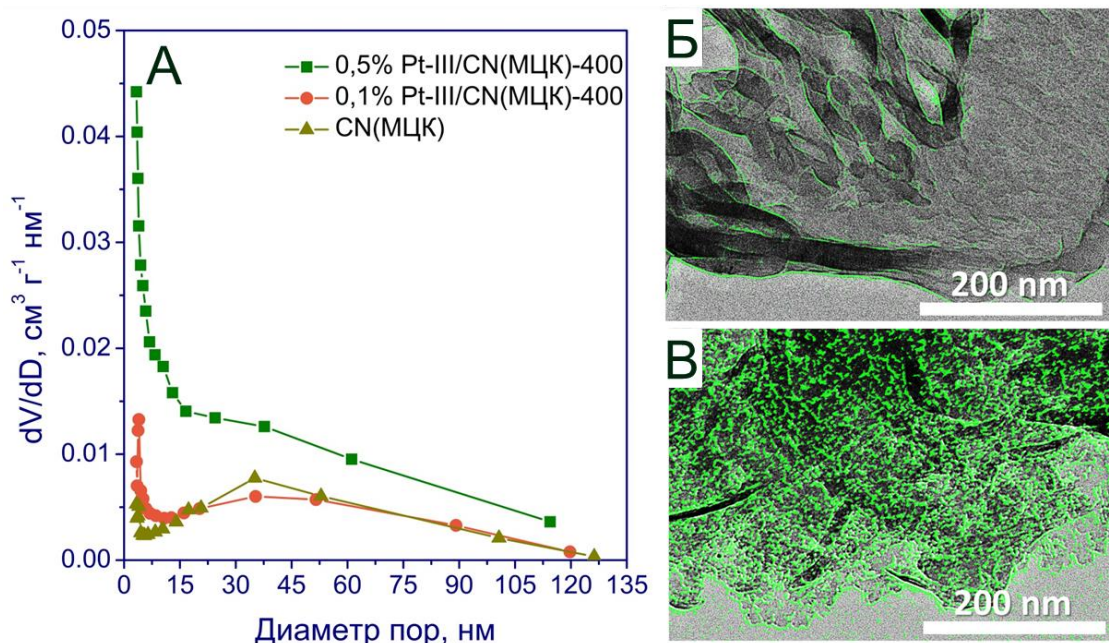


Рисунок 37 – А) Распределение пор по размерам: CN(МЦК), 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400 и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400. Микрофотографии ПЭМ фотокатализаторов Б) 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о и В) 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400. На Б) и В) зеленым цветом выделены поры, находящиеся в образце 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-б/о (Б) и образованные в процессе восстановления в H_2 поры и каналы в 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 (В)

Синтезированные фотокатализаторы изучали методом ПЭМ. На микрофотографии ПЭМ высокого разрешения показана морфология катализаторов $z\%$ Pt-III/CN(МЦК)-400, содержащих различное количество Pt в диапазоне 0,01–0,5 % (см. рисунок 38). При низком содержании Pt структура катализаторов после восстановления в токе H_2 такая же, как и у $\text{g-C}_3\text{N}_4$, не модифицированного металлами, размер частиц Pt на поверхности $\text{g-C}_3\text{N}_4$ составляет 1-2 нм (см. рисунок 38а, б). Частицы Pt имеют преимущественно сферическую форму.

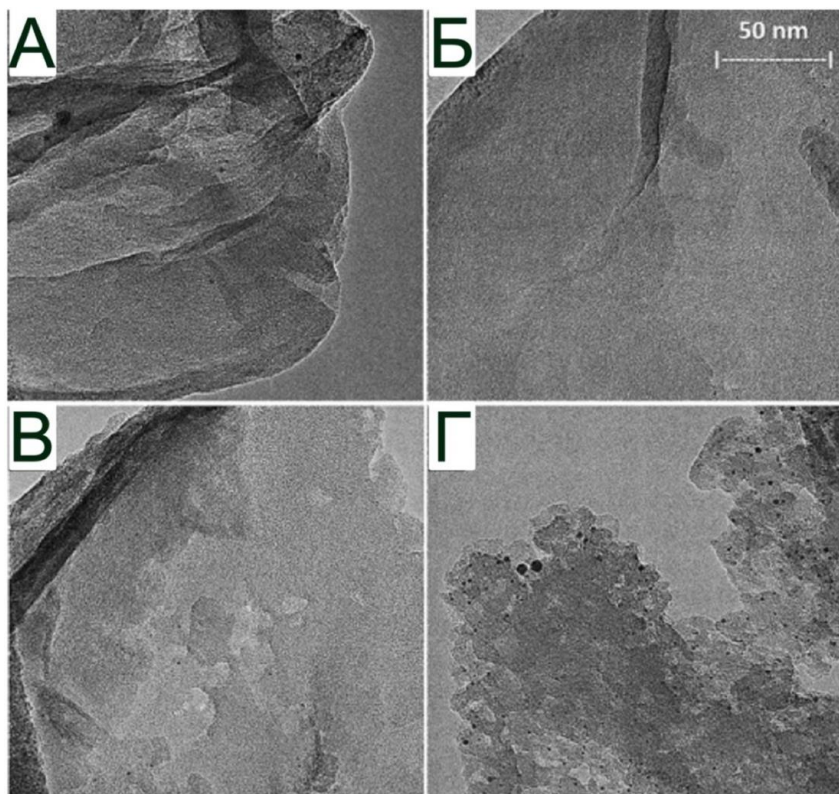


Рисунок 38 – Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения образцов А) 0,01% Pt-III/CN(МЦК)-400, Б) 0,05% Pt-III/CN(МЦК)-400, В) 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400, Г) 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400

При более высоком содержании Pt заметно разрушение структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с образованием новых пор (см. рисунок 38в, г). Новые поры равномерно распределены в структуре $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что дополнительно свидетельствует о протекании каталитического гидрирования нитрида углерода на всех частицах платины, в том числе и на тех, которые образуют субнанокластеры. Субнанокластеры Pt показаны на изображениях ПЭМ в темном поле (см. рисунок 39б). Можно заметить, что более крупные частицы Pt находятся на краях $g\text{-C}_3\text{N}_4$, тогда как субнанокластеры располагаются по поверхности образца равномерно (см. рисунок 39а, б).

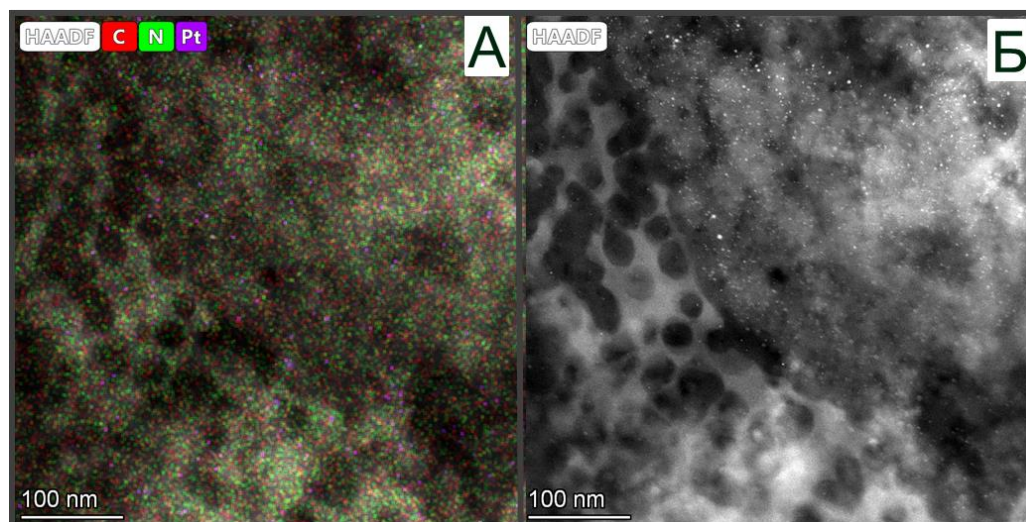


Рисунок 39 – А) Элементное картирование и Б) изображение сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле образца 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400

Распределение частиц платины по размерам в образцах 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400 и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 представлено на рисунке 40. Полученное распределение частиц по размеру аппроксимируется функцией Гаусса с медианой 0,8 нм для катализатора 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400 (см. рисунок 40б) и 0,95 нм для 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 (см. рисунок 40г).

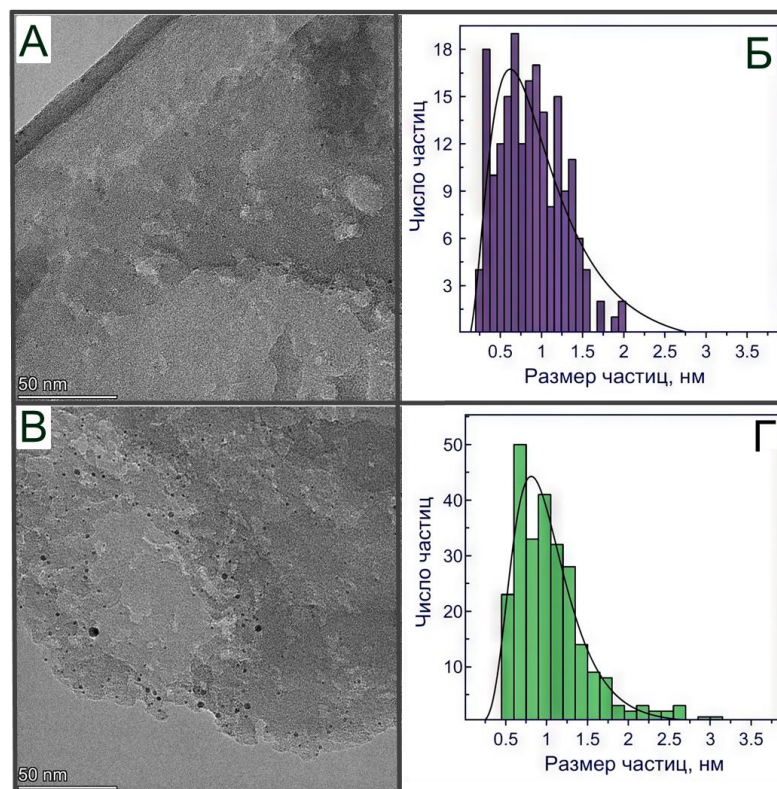


Рисунок 40 – Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения образцов А) 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400 и Б) 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-40. Диаграммы распределения частиц платины по размерам для Б) 0,1% Pt-III/CN(МЦК)-400 и Г) 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400

На следующем этапе работы была изучена каталитическая активность нитрида углерода, приготовленного прокаливанием супрамолекулярного комплекса МЦК, на поверхность которого нанесли платину методами I, II, III. На первом шаге было исследовано влияние количества наносимой платины (от 0,01 до 1 масс. %) на каталитическую активность полученных образцов. При использовании метода III для нанесения платины было проведено уточнение влияния температуры восстановления водородом и массовой доли металла ($z = 0,01$ -0,5 масс. %) (см. таблицу 11).

Таблица 11 – Скорость выделения водорода, измеренная в присутствии фотокатализаторов z% Pt-I, II, III/CN(MГ)-Т_{восс} (z = 0,01-1%), в реакции фотокаталитического получения водорода из щелочных растворов ТЭОА при освещении видимым светом с длиной волны 428 нм

№	Катализатор	W(H ₂), мкмоль мин ⁻¹	Каталитическая активность, мкмоль· г ⁻¹ ·ч ⁻¹	Φ, %
1	1%Pt-I/CN(МЦК)	3,91	4690	2,76
2	0,5%Pt-I/CN(МЦК)	2,52	3020	1,78
3	0,1%Pt-I/CN(МЦК)	2,13	2560	1,50
4	1%Pt-II/CN(МЦК)	1,86	2230	1,31
5	0,5%Pt-II/CN(МЦК)	4,12	4940	2,91
6	0,1%Pt-II/CN(МЦК)	1,52	1820	1,07
7	0,5%Pt-III/CN(МЦК)- б/о	1,13	1360	0,80
8	0,1%Pt-III/CN(МЦК)- б/о	0,25	300	0,18
9	0,05%Pt- III/CN(МЦК)-б/о	0,17	204	0,12
10	0,01%Pt- III/CN(МЦК)-б/о	0,04	48	0,03
11	0,1%Pt-III/CN(МЦК)- 100	0,51	612	0,36
12	0,05% Pt- III/CN(МЦК)-100	0,09	106	0,06
13	0,01% Pt- III/CN(МЦК)-100	< 0,01	< 10	< 0,01
14	0,1%Pt-III/CN(МЦК)- 200	3,33	3990	2,35
15	0,05%Pt- III/CN(МЦК)-200	0,42	504	0,30
16	0,01%Pt- III/CN(МЦК)-200	0,02	23	0,01
17	0,1%Pt-III/CN(МЦК)- 300	3,73	4480	2,63
18	0,05%Pt- III/CN(МЦК)-300	0,51	612	0,36
19	0,01%Pt- III/CN(МЦК)-300	0,03	30	0,02

№	Катализатор	$W(H_2)$, мкмоль мин ⁻¹	Каталитическая активность, мкмоль· г ⁻¹ ·ч ⁻¹	Φ, %
20	0,1%Pt-III/CN(МЦК)- 400-воздух*	0,55	660	0,39
21	0,5%Pt-III/CN(МЦК)- 400	9,51	11400	6,71
22	0,1%Pt-III/CN(МЦК)- 400	7,11	8530	5,01
23	0,05%Pt- III/CN(МЦК)-400	2,52	3020	1,78
24	0,01%Pt- III/CN(МЦК)-400	0,12	144	0,09

* – восстановление Pt из нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ проводили в атмосфере воздуха при 400 °С.

Как можно увидеть из данных, представленных в таблице 11, нанесение небольшого количества платины (0,01%) не оказывает значительного влияния на скорость изучаемой реакции. Было показано, что отсутствие термической обработки нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8]$ неблагоприятно сказывается на фотокаталитической активности: скорости выделения водорода, измеренные в присутствии фотокатализаторов z% Pt-III/CN(МЦК)-б/о (z = 0,01-0,5%), не превышает 1,13 мкмоль/мин. С ростом температуры прокаливания для всех исследуемых образцов каталитическая активность увеличивается и достигает максимального значения при 400 °С (11,4 ммоль г_{кат}⁻¹ч⁻¹ на фотокатализаторе 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400) (см. рисунок 41а). Это связано с полным переходом платины в металлическое состояние и образованием новых пор в структуре g-C₃N₄(МЦК) в результате его гидрирования. Следует отметить, что рост каталитической активности наблюдается с увеличением количества наносимого катализатора, однако эта зависимость носит нелинейный характер.

Для фотокатализаторов z% Pt-III/CN(МЦК)-400 (z = 0,01-0,5%) дополнительно была вычислена удельная каталитическая активность (УКА), нормированная на площадь поверхности платины (см. рисунок 41б). Для расчета площади поверхности платины использовали приближение, что все частицы платины на поверхности нитрида углерода полусферические:

$$S_{ПЭМ} = \frac{6 \cdot w_{Pt}}{d_{Pt} \cdot \rho_{Pt}}, \quad (40)$$

где w_{Pt} – весовое содержание платины (в долях);

d_{Pt} – средний размер частиц платины по данным ПЭМ, м;

$\rho_{Pt} = 21,45 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ – плотность платины [150].

Удельную каталитическую активность, нормированную на количество поверхностных атомов платины, рассчитывали по следующей формуле:

$$УКА = \frac{W(H_2) \cdot N_A}{3600 \cdot V_M \cdot S_{ПЭМ} \cdot n_s}, \quad (41)$$

где $W(H_2)$ – каталитическая активность получения водорода, $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$;

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ шт/моль – число Авогадро;

$V_M = 24436$ мл/моль – мольный объем газа при 25 °С;

$n_s = 1,25 \cdot 10^{19}$ штук $\cdot \text{м}^{-2}$ – число поверхностных центров Pt;

$S_{ПЭМ}$ – площадь поверхности Pt, $\text{м}^2 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$.

Наиболее высокие значения удельной каталитической активности, нормированной на площадь поверхности платины, были получены для фотокатализаторов, содержащих 0,05 и 0,1 % платины (см. рисунок 41б), что связано с увеличением числа активных центров платины на поверхности g-C₃N₄. В свою очередь, рост активных центров способствует увеличению числа фотогенерированных зарядов, принимающих участие в окислительно-восстановительных процессах на поверхности катализатора. Дальнейший рост содержания платины до 0,5 масс. % сопровождается снижением значения удельной каталитической активности, нормированной на площадь поверхности платины. Следует отметить, что полученная зависимость не совпадает с зависимостью, наблюдаемой для значений каталитической активности, нормированной на массу катализатора (см. рисунок 41а и таблицу 11). Такое отличие может быть обусловлено обоюдным участием платины и графитоподобного нитрида углерода в фотокаталитических процессах. Так, генерация электрон-дырочных пар происходит только на поверхности графитоподобного нитрида углерода. Процесс фотокаталитического выделения водорода протекает преимущественно на частицах платины, в том числе с участием электронов, мигрировавших из зоны проводимости графитоподобного нитрида углерода. Фотогенерированные дырки, находящиеся в ВЗ нитрида углерода, либо рекомбинируют с электронами из ЗП нитрида углерода, либо участвуют в процессе окисления ТЭОА. Учитывая участие нитрида углерода и платины в фотокаталитическом выделении водорода, наиболее корректным будет сравнение образцов по величинам каталитической активности, нормированной на массу катализатора, а не на площадь поверхности платины. Таким образом, наиболее активным фотокатализатором является 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400.

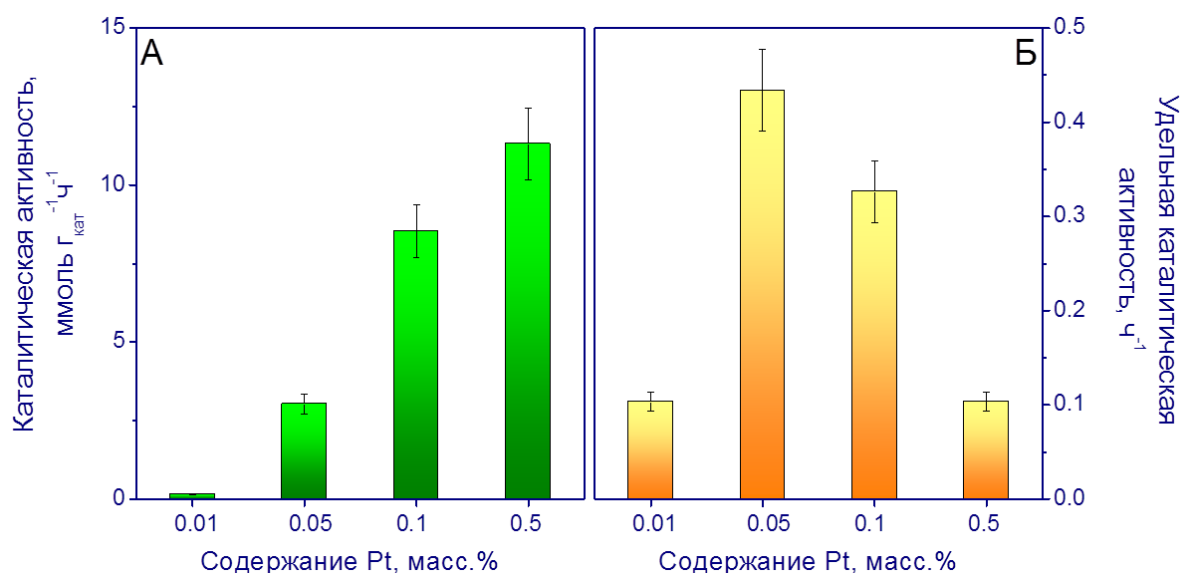


Рисунок 41 – Каталитическая активность образцов в выделении водорода в присутствии фотокатализаторов z% Pt-III/CN(МЦК)-400 (z = 0,01-0,5%), нормированная на А) массу катализатора и Б) площадь поверхности платины. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения светодиода 56 мВт/см²

После оптимизации содержания платины в фотокатализаторах провели сравнение эффективностей методов нанесения платины на CN(МЦК). Было проведено сравнение каталитической активности нитрида углерода, приготовленного прокаливанием супрамолекулярного комплекса МЦК, на поверхность которого нанесли платину методами I, II, III. В таблице 11 и на рисунке 42 приведены полученные значения скоростей выделения водорода. Видно, что образцы нитрида углерода, на поверхность которых нанесли платину методом III, проявляют более высокую каталитическую активность, чем синтезированные в соответствии с методами I и II. Аналогичный результат был получен ранее для образцов z% Pt-I, II, III/CN(МГ)-Т_{восс} (см. раздел 3.2.1) и связан с зарядовыми состояниями платины, отличающимися при приготовлении фотокатализаторов разными методами.

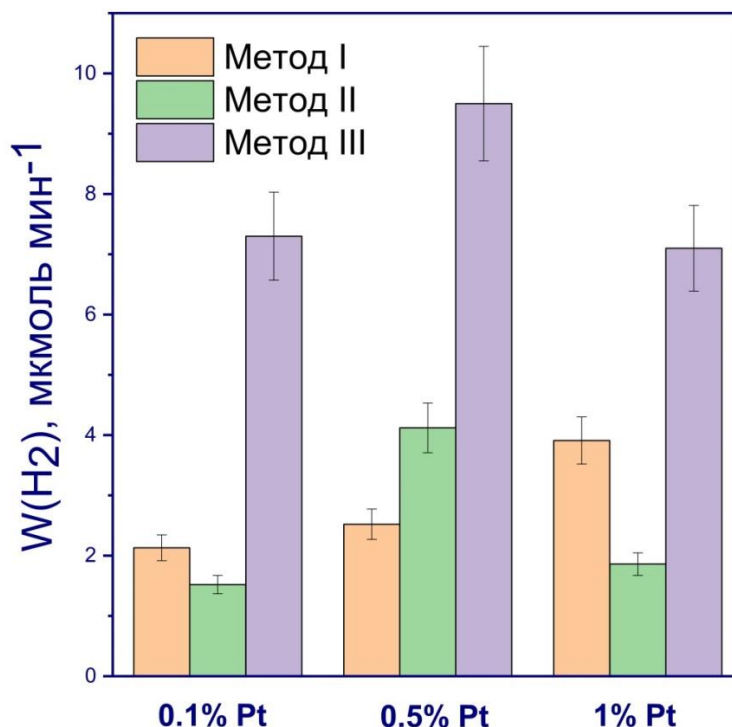


Рисунок 42 – Сравнение эффективности фотокатализаторов $z\%$ Pt-I/CN(МЦК), $z\%$ Pt-II/CN(МЦК), $z\%$ Pt-III/CN(МЦК)-400 на поверхность которых была нанесена платина методами I, II и III. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения светодиода 56 мВт/см^2

В качестве альтернативного подхода для сравнения с предложенными в этом разделе методами рассмотрели осаждение Pt из сернокислого раствора гидроксида платины ($[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$) (метод IV) [137]. Этот подход отличается более простым методом осаждения Pt и является более экологичным, так как не требует выделения комплексных солей и использования органических растворителей в процессе осаждения. Каталитическая активность фотокатализатора 0,5% Pt-IV/CN(МЦК)-400 составила $8,5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Это значение было несколько ниже, чем полученное в присутствии фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 ($11,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

Таким образом, наиболее активным катализатором среди образцов, полученных из нитрида углерода CN(МЦК), оказался 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400, каталитическая активность которого составила $11,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, а квантовая эффективность равна 6,7%. Предложенный метод синтеза g- C_3N_4 путем прокаливания супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты позволил получить материал с высокой площадью поверхности ($60 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Метод нанесения Pt из нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ с последующим

восстановлением в токе H_2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить платину только в металлическом состоянии, равномерно распределенную по поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$. В процессе восстановления платины в структуре нитрида углерода образуется дополнительная система пор за счет частичного разрушения структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что позволяет увеличить площадь поверхности материала (до $290\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) и его каталитические свойства. Таким образом, платина осуществляет функцию катализатора гидрирования $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что приводит к улучшению текстурных характеристик $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и фотокаталитической активности. Схема процесса формирования пористой структуры представлена на рисунке 43.

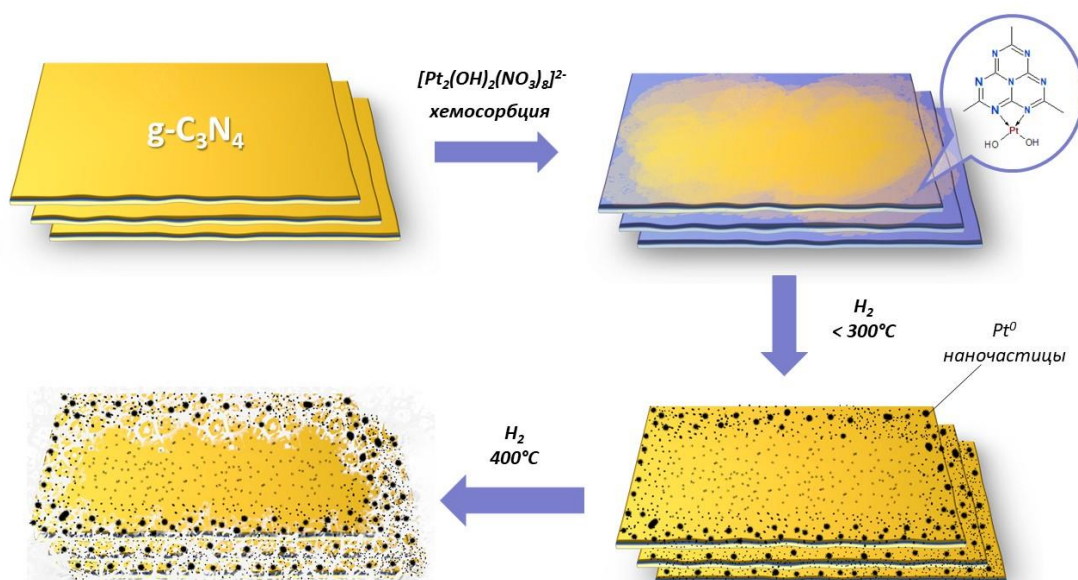


Рисунок 43 – Схема формирования пористой структуры после хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu\text{-OH})_2(NO_3)_8]$ на поверхность CN(МЦК) при восстановлении в токе H_2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$

Совокупность предложенных методов позволяет создать эффективные катализаторы и достичь очень высоких скоростей в получении водорода. Путем оптимизации методов приготовления нитрида углерода и нанесения платины удалось увеличить каталитическую активность в 24 раза, от $0,45\text{ ммоль}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ (1% Pt-I/CN(M-600-2)) до $11,4\text{ ммоль}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ (0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400).

На рисунке 44 приведены наибольшие значения каталитической активности платинированного графитоподобного нитрида углерода, полученные различными способами. Данные, приведенные на рисунке 44, отражают основные тенденции изменений скорости выделения водорода в зависимости от методов получения. Так, термическая поликонденсация

меламина или дициандиамида приводит к формированию образцов с невысокой каталитической активностью. Добавление стадии предварительной гидротермальной обработки смеси глюкозы и предшественника позволило повысить скорость реакции фотокатализаторов до $4,27 \text{ мкмоль} \cdot \text{мин}^{-1}$. Наконец, прокаливание супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты является оптимальным методом синтеза графитоподобного нитрида углерода, образцы, синтезированные этим методом, являются самыми активными. Также данные, представленные на рисунке 44, подтверждают, что метод III нанесения платины позволяет синтезировать наиболее активные катализаторы. Наиболее активный катализатор содержит 0,5% платины.

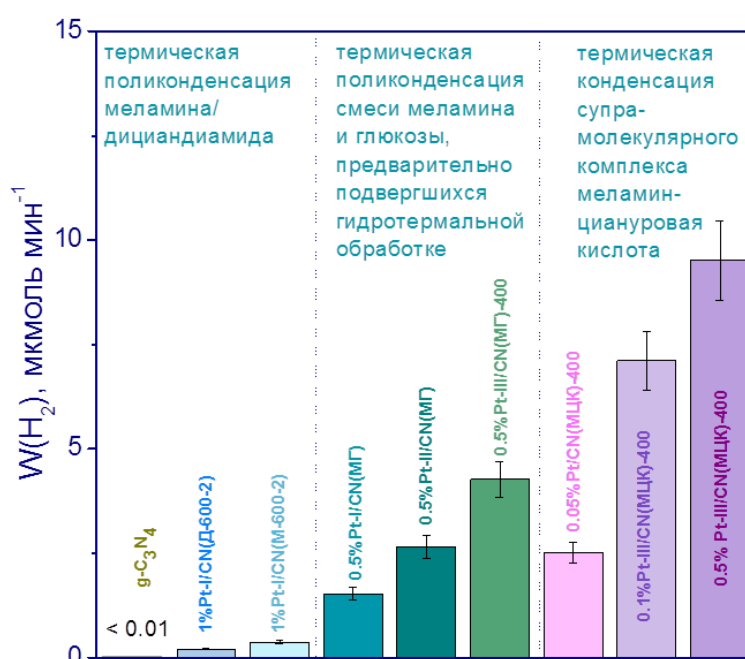


Рисунок 44 – Сопоставление наибольших значений скоростей выделения водорода, измеренных в присутствии фотокатализаторов, синтезированных различными методами

Для наиболее активного фотокатализатора была предпринята успешная попытка синтеза образцов с увеличением загрузки реагентов. Нитрид углерода получали путем прокаливании 81 г супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты. Масса полученного на выходе нитрида углерода составила 23 г. Каталитическая активность этого образца по сравнению с образцом, полученным путем прокаливании 1,5 г супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты, остается неизменной с учетом погрешности измерения (см. рисунок 45). Таким образом, можно говорить о том, что предлагаемый метод синтеза успешно

масштабируем и может служить основой для разработки промышленного метода получения графитоподобного нитрида углерода.

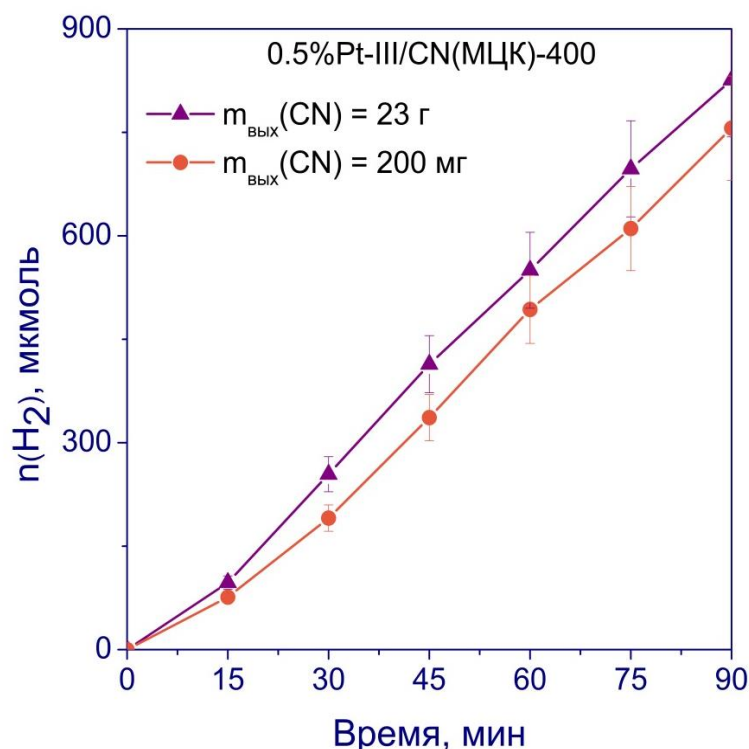


Рисунок 45 – Кинетические кривые выделения водорода, измеренные в присутствии катализатора 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400, приготовленного из 1,5 и 81 г МЦК. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5 \text{ г/л}$, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76 \text{ М}$, $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ М}$, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения светодиода 56 мВт/см^2

Также для наиболее активного фотокатализатора было проведено исследование каталитической активности в течение нескольких последовательных циклов освещения (см. рисунок 46). В течение четырех циклов освещения наблюдали небольшое падение активности катализатора, составляющее 22%. Падение активности обычно связывают с продуктами окисления ТЭОА (например, гликолевым альдегидом и продуктами его конденсации), адсорбирующимися на частицах фотокатализатора [127]. В данном случае падение активности было немного сильнее, чем при исследовании стабильности фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400, где активность снизилась всего на 7,9% (см. рисунок 34). Вероятно, это связано с тем, что более высокая каталитическая активность образца 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 приводит к более активному протеканию процесса окисления ТЭОА. В результате этого образуется больше продуктов окисления ТЭОА (таких как диэтаноламин и гликолевый

альдегид и продукты его конденсации), которые в большей степени накапливаются на поверхности фотокатализатора и снижают адсорбционную способность 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 и впоследствии его каталитическую активность, чем в случае образца 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400.

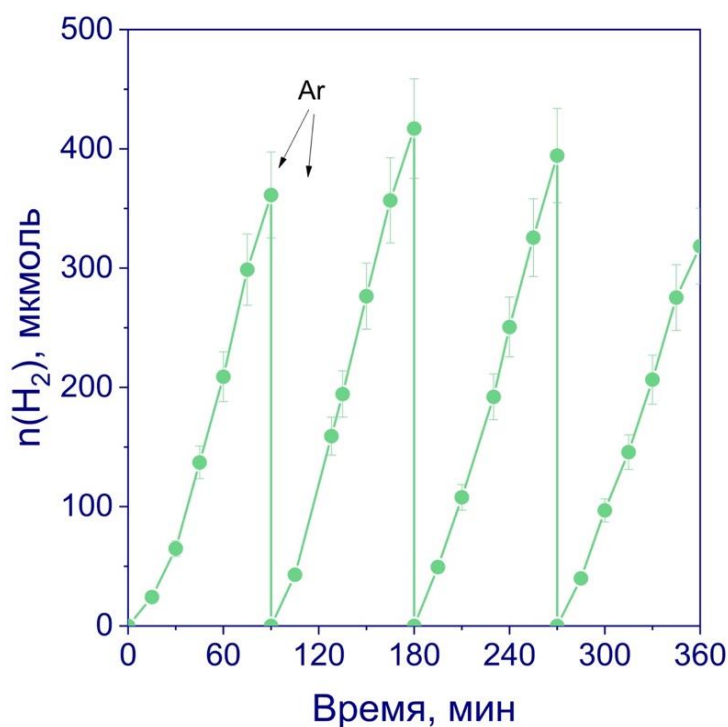


Рисунок 46 – Кинетические кривые выделения водорода, полученные в присутствии фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400, в течение четырех последовательных полуторачасовых циклов освещения. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения светодиода 56 мВт/см^2

Кроме этого, была исследована скорость реакции получения водорода при освещении источником AM1.5g, моделирующим солнечный спектр (см. рисунок 47). Мощность спектра солнечного излучения составляла 100 мВт/см^2 , диапазон длин волн был от 350 до 1100 нм. Каталитическая активность получения водорода на фотокатализаторе 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 составила $1070 \text{ мкмоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Это значение не уступает данным, представленным в литературе и полученным при использовании симулятора солнечного света [151].

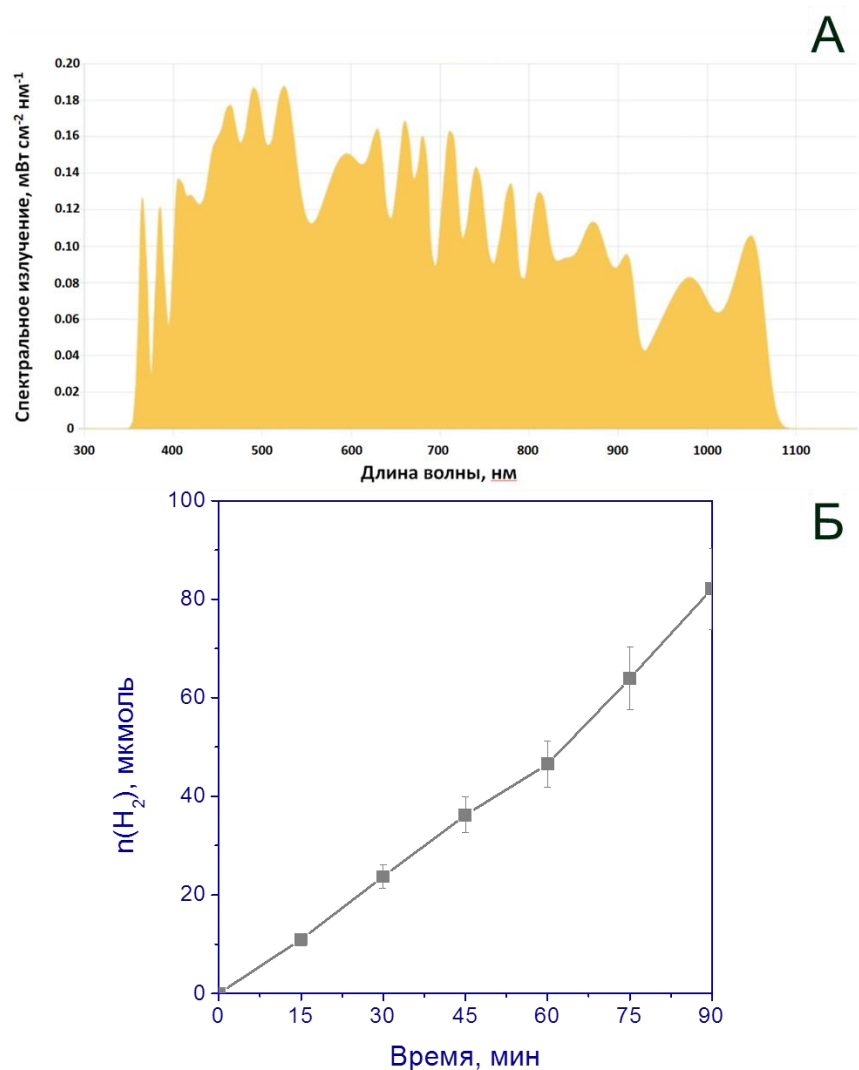


Рисунок 47 – А) Стандартный солнечный спектр AM1,5g; Б) кинетическая кривая выделения водорода, полученная в присутствии фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, источник освещения: AM1.5g

Следует отметить, что для реализации на практике фотокаталитического метода выделения водорода необходимо не только получать водород в присутствии наиболее активных и фотостабильных катализаторов, но и осуществлять его хранение либо преобразовывать энергию химических связей в другую форму энергии. С этой целью была разработана модельная установка синтеза водорода с последующим его использованием в топливном элементе (см. рисунок 48).

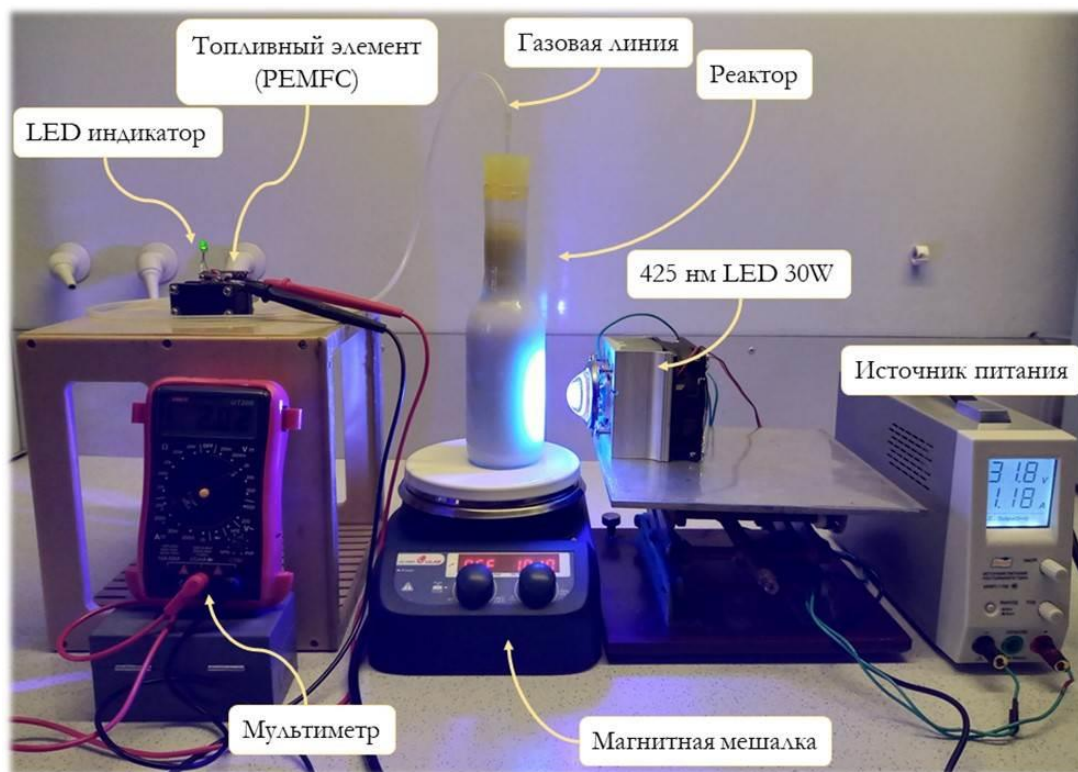


Рисунок 48 – Модельная установка по фотокаталитическому получению водорода с последующим его использованием в топливном элементе с протонообменной мембраной (мощность 2 Вт). Условия проведения эксперимента: V реактора = 1 л, $C_{\text{кат}} = 0,75$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, катализатор 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400

Водород получают в статическом реакторе объемом 1 л при постоянном перемешивании. Далее водород из реактора по газопроводу поступает в топливный элемент. Мультиметр, подключенный к контактам водородного топливного элемента, показывает фактическое напряжение (В), LED-индикатор, подключенный к контактам, загорается зеленым светом, что указывает на работу установки. В предложенной установке удалось получить до 2 мл H_2 в минуту, который далее подается в топливный элемент, вырабатывающий около 0,3 Вт электроэнергии. Такую простую конструкцию можно рассматривать как модель масштабирования процесса получения водорода, позволяющую в перспективе осуществлять переход от лабораторного уровня к промышленному.

3.3 Исследование влияния нанесения палладия и родия на физико-химические и каталитические свойства g- C_3N_4

В предыдущей части работы (см. пункт 3.2.2) была детально изучена платина в качестве сокатализатора для нитрида углерода в процессе фотокаталитического получения водорода. Высокая активность платины в качестве сокатализатора связана с образованием барьера

Шоттки и высокой работой выхода электрона, составляющей 5,4 эВ. Работы выхода электронов палладия и родия имеют значения, равные 5,1 эВ и 5,0 эВ, соответственно, что довольно близко к значению работы выхода Pt [129]. В данной части работы рассматривали возможность замены платины на другие металлы платиновой группы, такие как палладий и родий [139].

3.3.1 Характеристики фотокатализаторов на основе g-C₃N₄, Pd и Rh

На поверхность графитоподобного нитрида углерода CN(МЦК) методами хемосорбции нитратного комплекса (Et₄N)₂[Pd(NO₃)₄] (метод V) или [Rh₂(H₂O)₈(μ-OH)₂](NO₃)₄·4H₂O (метод VI) с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С были нанесены палладий или родий, соответственно. Полученные образцы далее обозначены в тексте как z% Pd-V/CN(МЦК)-400 и z% Rh-VI/CN(МЦК)-400, где z – массовая доля металла платиновой группы, % (z = 0,01-0,5 масс.%).

Полученные образцы были исследованы методом РФА (см. рисунок 49).

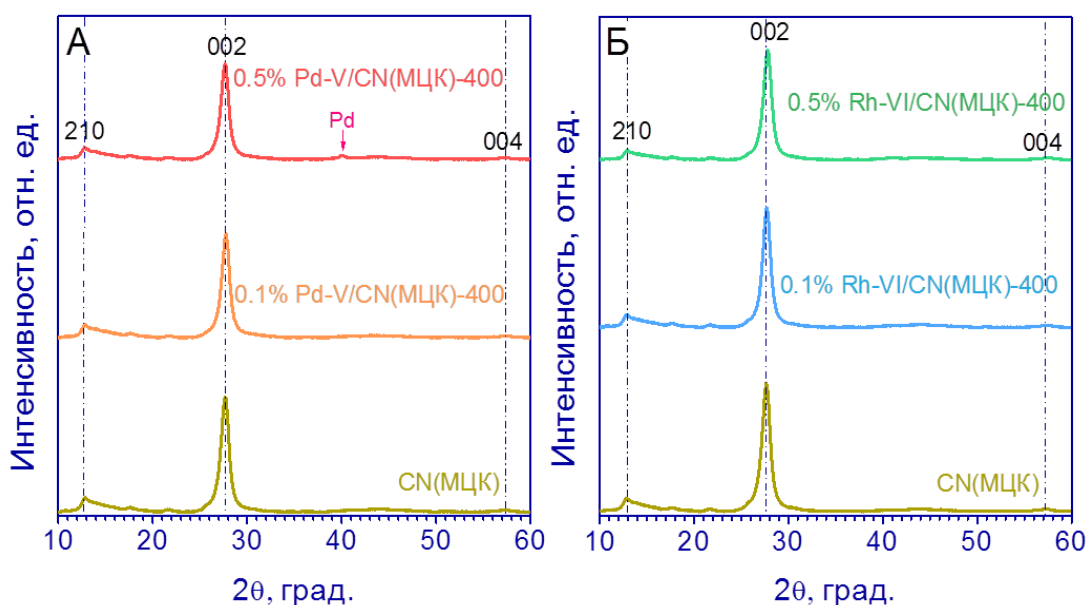


Рисунок 49 – Рентгенограммы CN(МЦК): (а) z% Pd-V/CN(МЦК)-400 и (б) z% Rh-VI/CN(МЦК)-

400

Дифракционные пики, расположенные около 13°, 27° и 57° (см. рисунок 49), относятся к кристаллографическим плоскостям (210), (002) и (004) графитоподобного нитрида углерода ромбической структуры, соответственно [95; 141; 143]. Видно, что характерный пик g-C₃N₄ при 27° становится шире и менее интенсивнее с увеличением содержания Pd и Rh (см. рисунок 49). Для образца 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 появляется характерный пик при 40,1°, относящийся к кристаллографической плоскости (111) металлического Pd (см. рисунок 49б). В остальных

образцах, содержащих родий и палладий, пики металлов не обнаружены, что, вероятно, связано с их низкой массовой долей. Структурные характеристики образцов CN(МЦК), z% Pd-V/CN(МЦК)-400 и z% Rh-VI/CN(МЦК)-400 представлены в таблице 12. Величина параметра L_c , характеризующего средний размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном 2D-слоям, составляет 9,3-9,8 нм; параметра L_a , показывающего средний размер кристаллитов в плоскости слоев, – 9,5-9,7 нм. Межплоскостное расстояние d_{002} для всех образцов составляет около 3,21-3,22 Å; d_{210} – 6,76-6,90 Å, что согласуется с литературными данными [131].

Таблица 12 – Структурные характеристики образцов CN(МЦК), z% Pd-V/CN(МЦК)-400 и z% Rh-VI/CN(МЦК)-400, рассчитанные из данных РФА

Катализатор	d_{210} , Å	d_{002} , Å	L_a , нм	L_c , нм
CN(МЦК)	6,76	3,22	9,5	9,5
0,1% Pd-V/CN(МЦК)-400	6,90	3,21	9,5	9,8
0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400	6,88	3,22	9,6	9,3
0,1% Rh-VI/CN(МЦК)-400	6,79	3,22	9,6	9,8
0,1% Rh-VI/CN(МЦК)-400	6,87	3,21	9,7	9,7

Оптические свойства синтезированных фотокатализаторов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения (см. рисунок 50). Все образцы поглощают свет в видимой области 400-800 нм (см. рисунок 50а, в). В спектрах диффузного отражения обнаружено поглощение света в диапазоне 290-400 нм, вызванное эффектом плазмонного резонанса частиц палладия и родия (см. рисунок 50а, в). Далее из полученных данных были вычислены величины ширины запрещенной зоны синтезированных фотокатализаторов. Видно, что осаждение металлов практически не влияет на энергию запрещенной зоны, которая для всех образцов находится в диапазоне 2,77–2,83 эВ (см. рисунок 50б, г).

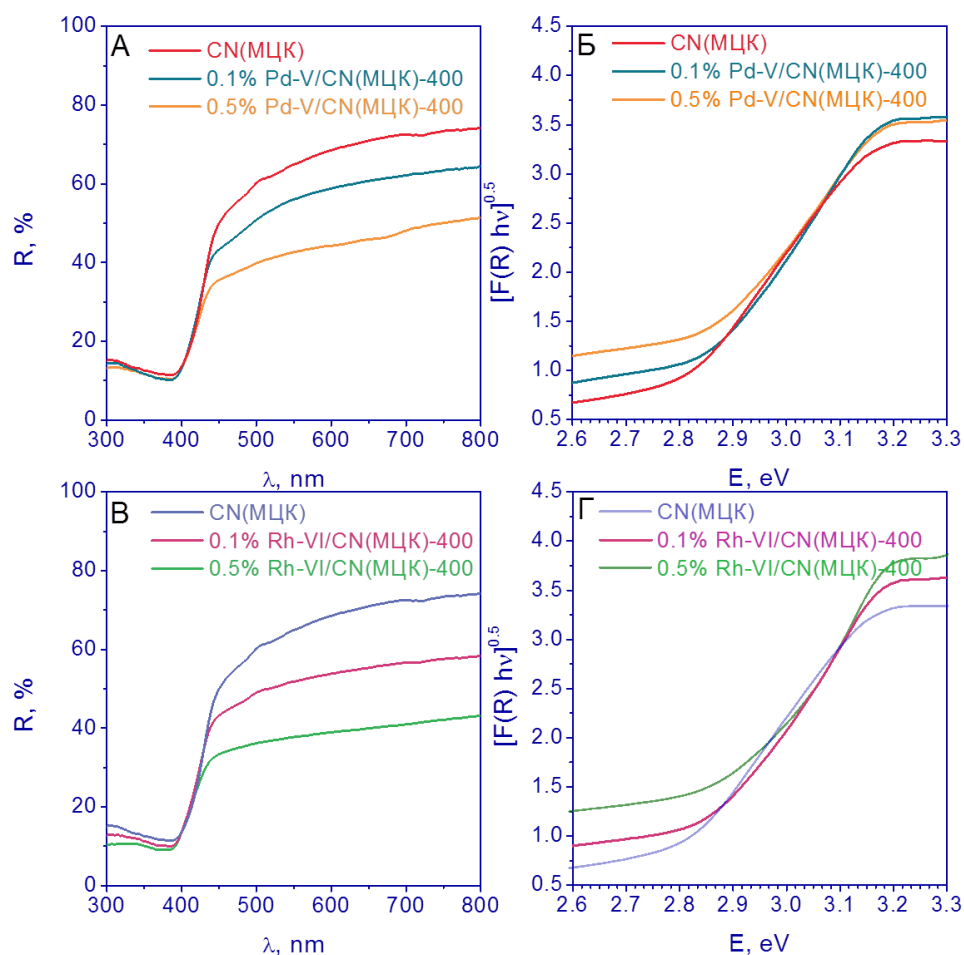


Рисунок 50 – А), В) Спектры диффузного отражения и Б), Г) графики в координатах Таука для расчета ширины запрещенной зоны синтезированных образцов CN(МЦК), z% Pd-V/CN(МЦК)-400, z% Rh-VI/CN(МЦК)-400

Методом РФЭС было изучено зарядовое состояние Pd и Rh в синтезированных катализаторах. На рисунке 51а представлен спектр Pd3d фотокатализатора 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400. Спектр Pd3d можно аппроксимировать дублетом Pd3d_{5/2}-Pd3d_{3/2} с энергией связи 335,0 эВ. Согласно литературным данным, для палладия в металлическом состоянии энергия связи Pd3d_{5/2} составляет 335,0–335,2 эВ [152], а для PdO – 336,6–337,7 эВ [152; 153]. Таким образом, палладий в катализаторе 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 полностью находится в металлическом состоянии.

На рисунке 51б представлен спектр Rh3d фотокатализатора 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400. Спектр Rh3d описывается одним асимметричным дублетом Rh4f_{7/2}-Rh4f_{5/2} с энергией связи 306,5 эВ и одним симметричным дублетом Rh4f_{7/2}-Rh4f_{5/2} с энергией связи 309,4 эВ. В литературе для металлического Rh энергия связи Rh4f_{7/2} равна 306,7–307,5 эВ, а для Rh₂O₃ она

лежит в диапазоне 309,4–310,2 эВ [154]. Таким образом, Rh в образце 0,5% Rh-VI/CN(МЦК) находится в состоянии Rh^{3+} (25%) и в металлическом состоянии (75 %).

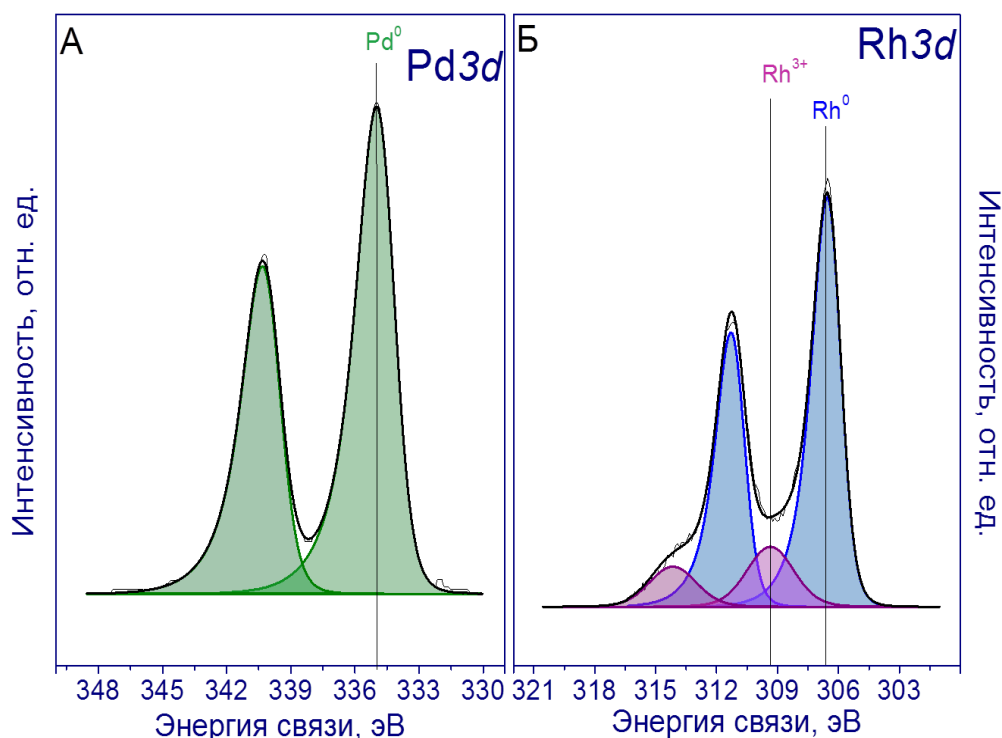


Рисунок 51 – а) Pd3d РФЭ-спектр образца 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и б) Rh3d РФЭ-спектр образца 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400

Также методом РФЭС было определено, что поверхностное содержание родия, составляющее 0,22%, значительно выше, чем в случае палладия при том же массовом содержании – 0,02%. Представленные данные по поверхностному содержанию родия и палладия могут свидетельствовать о том, что в случае осаждения палладия происходит образование крупных кластеров, а в случае родия осаждение происходит с образованием более мелких частиц, равномерно распределенных по поверхности $g-C_3N_4$.

Синтезированные фотокатализаторы исследовали методом ПЭМ. На микрофотографиях ПЭМ высокого разрешения катализаторов 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 видно, что частицы Pd и Rh имеют сферическую форму (см. рисунок 52 и 53). В обоих образцах обнаружены частицы металлов размером от 1 до 7 нм (см. рисунок 52г и 53г).

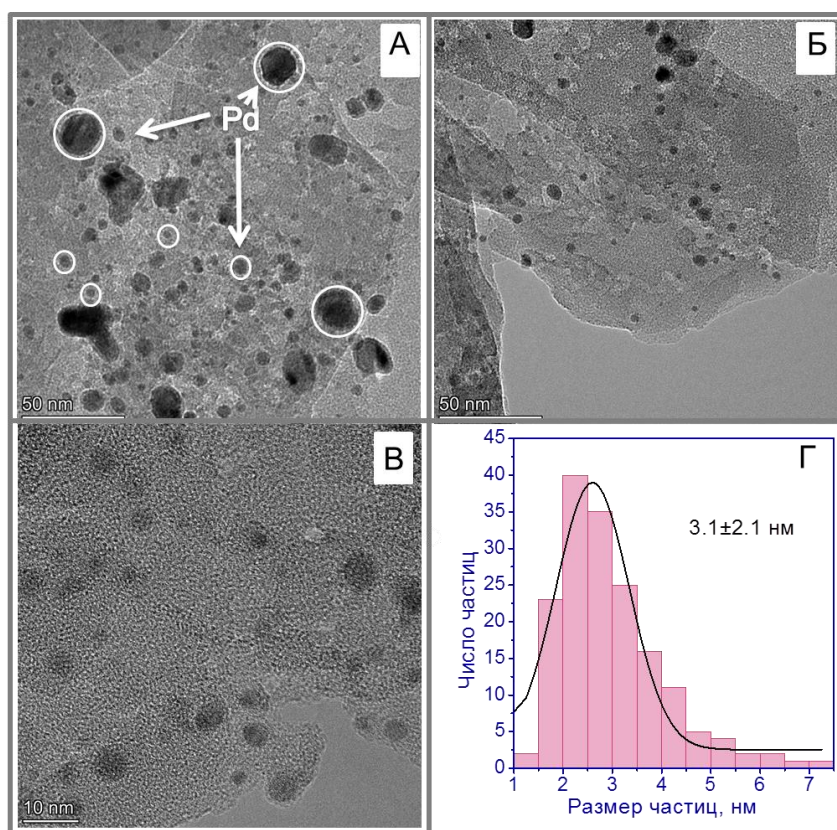


Рисунок 52 – А), В) Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения и Б), Г) диаграммы распределения частиц платины по размерам для образцов А), Б) 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и В), Г) 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400

Средний размер частиц палладия составлял $3,1 \pm 2,1$ нм (см. рисунок 52г), родия - $2,5 \pm 1,2$ нм (см. рисунок 53г). Кроме того, следует отметить, что палладий образует крупные кластеры размером 20–30 нм (см. рисунок 52а), а родий более равномерно распределяется по поверхности g-C₃N₄ (см. рисунок 53а), что согласуется с данными, полученными методом РФЭС.

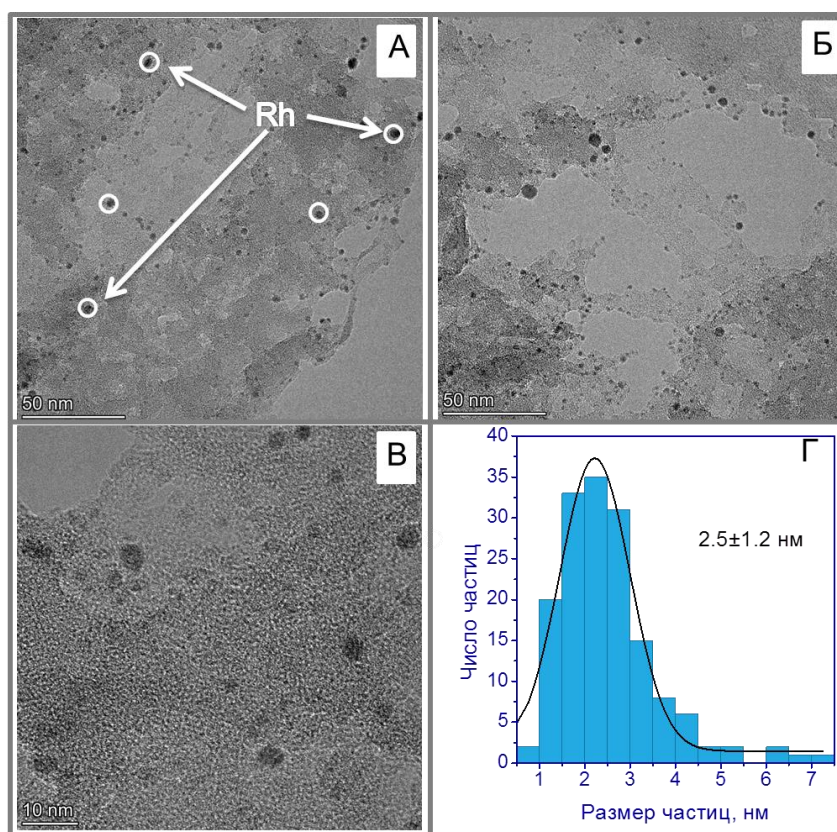


Рисунок 53 – А), В) Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения и Б), Г) диаграммы распределения частиц платины по размерам для образцов А), Б) 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и В), Г) 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400

Таким образом, методами РФА, СДО, РФЭС и ПЭМ был подтвержден качественный состав синтезированных фотокатализаторов $z\%$ Pd-V/CN(МЦК)-400 и $z\%$ Rh-VI/CN(МЦК)-400. В случае нанесения палладия из комплекса $(Et_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$ удалось достичь полного восстановления палладия до металлического состояния на поверхности CN(МЦК), тогда как в случае использования $[Rh_2(H_2O)_8(\mu-OH)_2](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ в качестве предшественника родия полного восстановления металла не удалось достичь. Частицы родия равномерно распределены по поверхности CN(МЦК), тогда как частицы палладия образуют кластеры. Вероятнее всего, это связано с особенностью адсорбции комплексов палладия и родия на поверхности нитрида углерода.

3.3.2 Исследование фотокаталитической активности катализаторов на основе $g-C_3N_4$, Pd и Rh

Все фотокатализаторы, модифицированные палладием и родием, были исследованы в фотокаталитическом получении водорода из щелочных растворов ТЭОА (10 об.%) под

действием видимого света с длиной волны 428 нм, полученные значения каталитической активности приведены в таблице 13).

Таблица 13 – Скорость выделения водорода, измеренная в присутствии фотокатализаторов z% Pd-V/CN(МЦК)-400 и z% Rh-VI/CN(МЦК)-400, в реакции фотокаталитического получения водорода из щелочных растворов ТЭОА при освещении видимым светом с длиной волны 428 нм

№	Фотокатализатор	$W(H_2)$, $\text{мкмоль} \cdot \text{мин}^{-1}$	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Φ , %
1	CN(МЦК)	0	0	0
2	0.01% Pd-V/CN(МЦК)-400	0,08	96	< 0,1
3	0.05% Pd-V/CN(МЦК)-400	0,52	620	0,4
4	0.1% Pd-V/CN(МЦК)-400	0,90	1080	0,7
5	0.5% Pd-V/CN(МЦК)-400	2,58	3100	1,8
6	0.01% Rh-VI/CN(МЦК)-400	0,07	88	< 0,1
7	0.05% Rh-VI/CN(МЦК)-400	0,61	732	0,4
8	0.1% Rh-VI/CN(МЦК)-400	2,01	2400	1,4
9	0.5% Rh-VI/CN(МЦК)-400	3,25	3900	2,3

Анализ таблицы 13 позволяет сделать несколько выводов. Нанесение палладия и родия в качестве сокатализаторов на поверхность CN(МЦК) улучшает активность в получении водорода. Нанесение металлов приводит к разделению фотогенерированных зарядов за счет появления барьера Шоттки на границе раздела металл–полупроводник. Кроме того, каталитическая активность образцов увеличивается с увеличением содержания обоих металлов. Наибольшие значения каталитической активности получения водорода были достигнуты в присутствии образцов 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 ($3,1 \text{ ммоль } H_2 \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) и 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 ($3,9 \text{ ммоль } H_2 \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$). Следует отметить, что образцы, содержащие родий, проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с катализаторами, содержащими палладий, несмотря на одинаковые значения работы выхода электронов из обоих металлов. По-видимому, основным фактором, влияющим на активность катализаторов, скорее всего, является образование крупных агломератов в случае осажденного палладия. Эти крупные

металлические частицы затрудняют поглощение света полупроводником и могут действовать как центры рекомбинации электрон-дырочных пар.

Далее сравнили каталитическую активность получения водорода в присутствии наиболее активных фотокатализаторов, на поверхность которых нанесены платина, палладий и родий (см. рисунок 54).

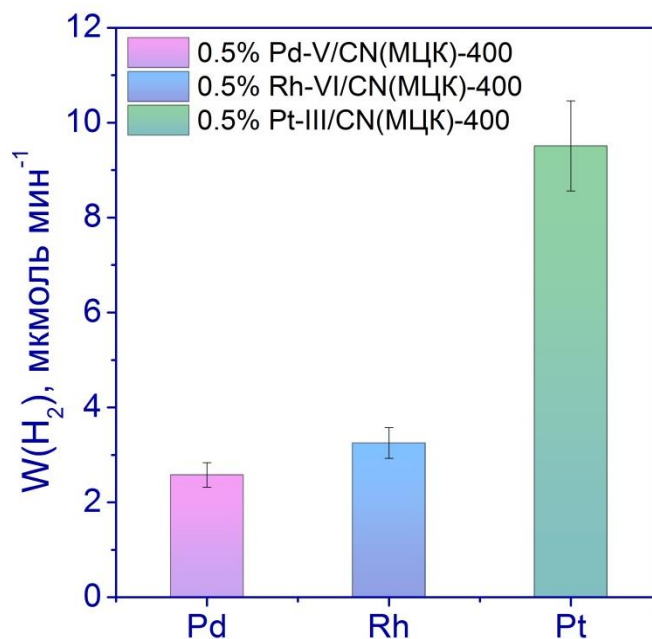


Рисунок 54 – Сравнение эффективности фотокатализаторов 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400, 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения светодиода 56 мВт/см^2

Скорость получения водорода в присутствии фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 была в 3,7 раз выше, чем в присутствии 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400, и в 2,9 раза выше, чем в присутствии 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400. Таким образом, платина является наиболее эффективным сокатализатором для фотокаталитического получения водорода, поскольку Pt образует самый высокий барьер Шоттки на границе раздела металл-полупроводник из-за самой высокой работы выхода по сравнению с другими металлами [8].

Для фотокатализаторов 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 были проведены эксперименты по исследованию стабильности в щелочных и водных растворах ТЭОА. Каждый цикл освещения длился 1,5 часа, после чего суспензию продували аргоном в течение 30 мин. Кинетические кривые получения H_2 показаны на рисунке 55.

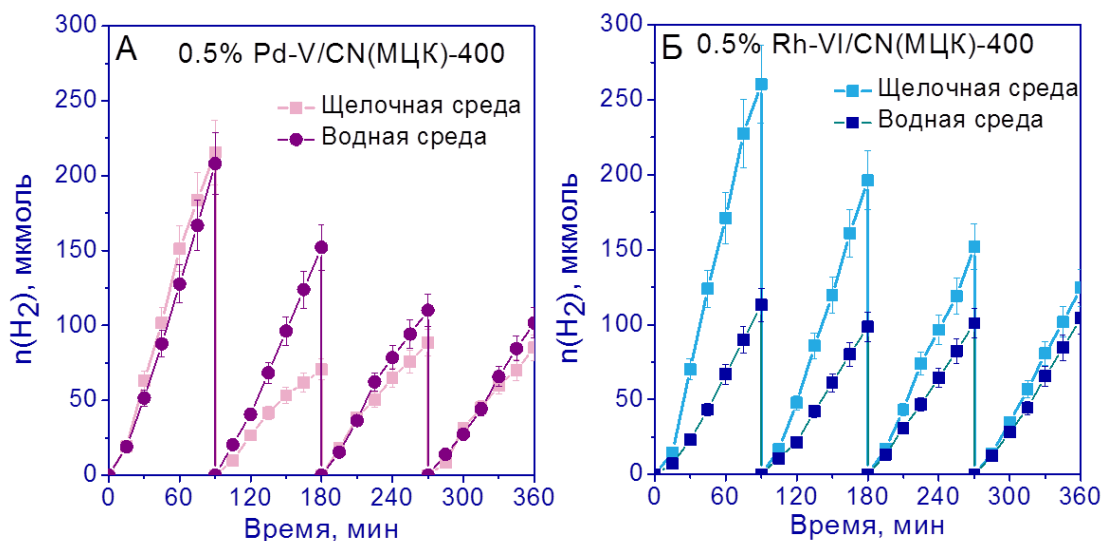


Рисунок 55 – Кинетические кривые выделения водорода, полученные в присутствии фотокатализаторов А) 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и Б) 0,5% Rh-V/CN(МЦК)-400 в течение четырех последовательных полуторачасовых циклов освещения. Условия проведения экспериментов: $C(\text{ТЭОА}) = 0,76 \text{ M}$; $C_{\text{кат}} = 0,5 \text{ г/л}$, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения светодиода 56 мВт/см^2 , если среда щелочная – $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ M}$

Активность фотокатализатора 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 в щелочных растворах ТЭОА падает после первого цикла $\sim$ в 3 раза и впоследствии не меняется (см. рисунок 55а). Для 0,5% Rh-V/CN(МЦК)-400 наблюдали менее резкое снижение скорости. После четвертого цикла скорость выделения водорода становится в 2 раза ниже по сравнению с первым циклом (см. рисунок 55б). Дезактивация образцов 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и 0,5% Rh-V/CN(МЦК)-400 связана с отравлением активных центров Pd и Rh продуктами окисления ТЭОА, адсорбирующимися на частицах фотокатализатора, например, гликолевым альдегидом и продуктами его конденсации [127].

С целью снижения влияния образующихся продуктов окисления ТЭОА стабильность фотокатализаторов также исследовали в водных растворах ТЭОА (см. рисунок 55). В случае 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 наблюдали снижение активности примерно в 2 раза на 4-ом цикле (см. рисунок 55а), однако активность снижалась менее резко и на первом цикле была такой же, как и в экспериментах с добавлением щелочи. В случае 0,5% Rh-V/CN(МЦК)-400 дезактивация практически не происходила, и скорость снизилась всего на 15% (см. рисунок 55б). Однако в целом активность была ниже, чем в экспериментах в щелочной среде. Это связано с тем, что при добавлении щелочи облегчается отрыв протона в процессе окисления ТЭОА, что

предотвращает процесс рекомбинации носителей зарядов на поверхности фотокатализатора. К тому же, присутствие в растворе NaOH способствует образованию гидроксильных радикалов, что приводит к росту скорости окисления ТЭОА. Это положительно влияет на скорость образования водорода.

Для объяснения причин наблюдаемых явлений методом РФЭС провели сравнение поверхностного содержания элементов после фотокаталитических испытаний образцов 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 (см. таблицу 14).

Таблица 14 – Атомная концентрация поверхностных элементов, рассчитанная на основе данных РФЭС для фотокатализаторов 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 после реакции

Катализатор	%, С (C_3N_4)	%, С (углерод на поверхности)	%, металла
До реакции			
0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400	27,4	32,3	0,02
0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400	24,0	40,7	0,22
После реакции в щелочной среде			
0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400	27,0	33,6	0,01
0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400	20,9	52,6	0,10
После реакции в водной среде			
0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400	25,6	38,1	0,02
0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400	25,6	39,4	0,09

Для фотокатализатора 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 снижение поверхностного содержания Pd наблюдали только в щелочной среде; однако дезактивация наблюдалась как в случае щелочной, так и нейтральной среды (см. таблицу 14). Степень окисления Pd не изменялась в обоих случаях. Для фотокатализаторов 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 как в щелочной среде, так и в водной среде поверхностное содержание металла снижается в 2 раза. Также было определено, что в щелочных и водных условиях родий переходит полностью в металлическое состояние. В случае испытаний в щелочной среде фотокатализатора 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 наблюдали значительное зауглероживание поверхности, что, вероятно, и является причиной дезактивации (см. таблицу 14). В целом следует отметить, что механизмы дезактивации фотокатализаторов

0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 различаются и требуют дальнейшего исследования, поскольку частицы металлов в катализаторах имеют разное зарядовое состояние, разный размер и распределение по поверхности.

Таким образом, в данной работе был синтезирован и охарактеризован комплексом физико-химических методов ряд фотокатализаторов $z\%$ Pd-V/CN(МЦК)-400 и $z\%$ Rh-VI/CN(МЦК)-400. Активность в получении водорода из щелочных растворов ТЭОА под видимым светом серии $z\%$ Rh-VI/CN(МЦК)-400 была выше, чем фотокатализаторов $z\%$ Pd-V/CN(МЦК)-400. Наибольшей активностью на грамм фотокатализатора обладал образец 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400, активность составила $3,9 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, кажущаяся квантовая эффективность 2,3%. Однако это значение было значительно ниже значения каталитической активности фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400, составляющего $11,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Несмотря на это, полученные данные могут служить дальнейшим заделом в исследовании взаимозаменяемости различных металлов платиновой группы в качестве сокатализаторов для получения водорода.

Заключение к главе 3

В главе 3 диссертационной работы было рассмотрено три пути получения графитоподобного нитрида углерода, три метода нанесения платины и возможность замены платины на другие металлы платиновой группы, такие как палладий и родий. В таблицах 15 и 16 собраны обобщенные данные по наиболее активным системам, представленным в данной работе.

Таблица 15 – Сравнение эффективности использования различных методов получения фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$	Каталитическая активность образцов, $\text{ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$		
	Метод осаждения Pt		
	Метод I	Метод II	Метод III
Термическая поликонденсация меламина (CN(M-600-2))	0,45	0,87	1,80
Термическая поликонденсация меламина, предварительно обработанного в глюкозе (CN(MГ))	1,80	4,20	5,12
Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина-циануровая кислота (CN(МЦК))	3,00	4,90	11,4

* $z = 1$ для $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного путем прокаливании меламина; $z = 0,5$ для остальных образцов

Анализ данных таблицы 15 позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, при использовании любого подхода к нанесению платины на поверхность нитрида углерода каталитическая активность образцов увеличивается в ряду $\text{CN(M-600-2)} < \text{CN(MГ)} < \text{CN(МЦК)}$. В случае CN(MГ) рост активности, вероятно, связан с образованием в структуре нитрида углерода новых дефектов, способных выступать в качестве центров разделения фотогенерированных зарядов. В случае CN(МЦК) значительное увеличение активности связано с его намного более развитой удельной площадью поверхности по сравнению с CN(M-600-2) и CN(MГ). Развитая удельная площадь поверхности образуется благодаря равномерному удалению аммиака из структуры МЦК при прокаливании.

Во-вторых, вне зависимости от применяемого подхода к синтезу графитоподобного нитрида углерода, каталитическая активность образцов зависит от пути нанесения платины: при использовании метода II (фотохимическое восстановление H_2PtCl_6) скорость выделения водорода выше, чем при применении метода I (химическое восстановление H_2PtCl_6). Это связано с тем, что доля металлической платины в образцах, полученных методом II выше, чем в

полученных методом I. Нанесение платины на поверхность образца методом III (хемосорбция нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода) позволяет получить более активные образцы, чем использование методов I и II. В этом случае платина находится только в металлическом состоянии. К тому же, термическая обработка катализатора приводит к частичному восстановлению нитрида углерода и образованию новых пор, что также благоприятно сказывается на значениях каталитической активности.

В-третьих, сочетание наиболее успешных подходов к синтезу графитоподобного нитрида углерода и нанесению платины позволяет существенно увеличить каталитическую активность фотокатализаторов. Например, образец 0,5% Pt-III/CN(МГ)-400, полученный термической поликонденсацией супрамолекулярного комплекса меламина-циануровая кислота с нанесенной хемосорбцией нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода платиной (метод III), позволил увеличить фотокаталитическую активность в получении водорода в 12 раз по сравнению с образцом 1% Pt-I/CN(М-600-2, полученным термической поликонденсацией меламина при 600 °С в течение 2 ч с нанесенной платиной химическим восстановлением H_2PtCl_6 (методом I). Сочетание метода синтеза нитрида углерода из супрамолекулярного комплекса МЦК и нанесения платины путем хемосорбции нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе водорода (метод III) позволяют получить катализатор 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400, активность которого в 24 раза превышает активность 1% Pt-I/CN(М-600-2). При этом изменение метода нанесения платины сопровождается уменьшением количества сокатализатора в образцах в два раза.

В таблице 16 представлено сравнение образца 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 с образцами 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400 и 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400.

Таблица 16 – Сравнение эффективности использования различных сокатализаторов из группы платиновых металлов

Метод синтеза g-C ₃ N ₄	Метод осаждения металла	Каталитическая активность образцов, ммоль·г _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹
Термическая поликонденсация супрамолекулярного комплекса меламина-циануровая кислота (CN(МЦК))	Метод III – хемосорбция нитратного комплекса (Me ₄ N) ₂ [Pt ₂ (μ-OH) ₂ (NO ₃) ₈] с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С.	11,4
	Метод V – хемосорбция нитратного комплекса (Et ₄ N) ₂ [Pd(NO ₃) ₄] с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С.	3,1
	Метод VI – хемосорбция нитратного комплекса [Rh ₂ (H ₂ O) ₈ (μ-OH) ₂](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °С	3,9

Как можно увидеть в таблице 16, наибольшую каталитическую активность наблюдали в присутствии образца 0,5%Pt-III/CN(МЦК)-400. Платина в качестве сокатализатора была намного эффективнее, чем палладий или родий. Однако полученные данные могут быть интересны для других исследований, поскольку взаимозаменяемость металлов платиновой группы в качестве сокатализаторов для фотокаталитического получения водорода на данный момент слабо изучена.

В таблице 17 представлено сравнение полученных в данной работе результатов с результатами, представленными в литературе.

Таблица 17 – Сравнение характеристик фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для фотокаталитического получения водорода, представленных в литературе, и наиболее активных фотокатализаторов, полученных в диссертационной работе

№	Катализатор	Жертвенный агент	Метод нанесения металла платиновой группы	Источник света	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ф, %	Ссылки
1	0,5%Pt/0.15-NVCN (атм. N_2)	20 об. % метанол	Метод II in situ	300Вт Хе лампа $\lambda > 420\text{нм}$	3310	8,60	[63]
2	0,5%Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	10 об. % ТЭОА	H_2PtCl_6 Ar плазма	Хе лампа	11500	-	[64]
3	1,25%Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ наноллисты	5 об. % ТЭОА, $\text{pH}=9$	H_2PtCl_6 Восстановление этиленгликолем	300Вт Хе лампа $\lambda > 420\text{нм}$	451	-	[155]
4	1%Pt/CNC0.1 (мочевина/глюкоза)	15 об. % ТЭОА	Метод II in situ	350Вт Хе лампа $\lambda \geq 420\text{нм}$	213	0,90	[156]
5	Допированный S 0,3%Pt/S-CN	15 об. % метанол	Метод II in situ	300Вт Хе лампа	742	-	[157]
6	3%Pt/VCN (атм. NH_3)	15 об. % ТЭОА	Метод II in situ	300Вт Хе лампа $\lambda > 420\text{нм}$	3300	-	[147]
7	3%Pt/HCN-3h (атм. H_2)	15 об. % ТЭОА	Метод II in situ	300Вт Хе лампа	4300	-	[148]
8	допированный O 3%Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	10 об. % ТЭОА	Метод II in situ	300Вт Хе лампа $\lambda > 400\text{нм}$	3790	-	[149]
9	Мезопористый 0,5%Pt $g\text{-C}_3\text{N}_4$	10 об. % изопропанол	Метод II in situ	Дуговая Hg лампа (125W)	2010	2,72	[158]
10	0,28% Pd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	15 об. % ТЭОА	Метод II (PdCl_2)	300Вт Хе лампа $\lambda > 400\text{нм}$	2220	6,81	[159]
11	0,25% Rh/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	10 об. % метанол	Метод II in situ (RhCl_3)	320Вт Хе лампа $420 < \lambda < 630\text{нм}$	14,9	-	[160]
12	0,5%Pt-III/CN(МЦК)-400	10 об. % ТЭОА	Метод III	428-нм LED	11400	6,70	Данная работа
13	0,1%Pt-III/CN(МЦК)-400	10 об. % ТЭОА		428-нм LED	8530	5,01	

№	Катализатор	Жертвенный агент	Метод нанесения металла платиновой группы	Источник света	Каталитическая активность, $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Ф, %	Ссылки
14	0,5%Pt-IV/CN(МЦК)-400	10 об. % ТЭОА	Метод IV	428-нм LED	8520	5,01	
15	0,5%Pd-V/CN(МЦК)-400	10 об. % ТЭОА	Метод V	428-нм LED	3100	1,82	
16	0,5%Rh-VI/CN(МЦК)-400	10 об. % ТЭОА	Метод VI	428-нм LED	3900	2,29	

Фотокатализатор 0,5%Pt-III/CN(МЦК)-400 превосходит другие катализаторы в фотокаталитическом получении H_2 . Совокупный подход, в котором удалось получить $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с высокой удельной поверхностью и равномерным распределением Pt в металлическом состоянии по поверхности $\text{g-C}_3\text{N}_4$, позволил добиться очень высоких каталитических активностей в получении водорода. Кроме того, синтез образцов 0,5%Pt-III/CN(МЦК)-400, проведенный при увеличении загрузки реагентов, позволил получить фотокатализаторы, каталитические активности которых совпадают с величинами, полученными при исследовании образцов, приготовленных из 1,5 г реакционной смеси. Это говорит о том, что предлагаемый метод синтеза можно успешно масштабировать и использовать для приготовления образцов в более крупных масштабах, чем на лабораторном уровне.

Выводы

1. Предложены три подхода к синтезу графитоподобного нитрида углерода: термическая поликонденсация предшественников; предшественников, подвергавшихся предварительной гидротермальной обработке; супрамолекулярного комплекса меламина-циануровой кислоты. Использование супрамолекулярного комплекса МЦК в качестве предшественника позволило получить фотокатализаторы с наиболее высокими текстурными свойствами и каталитической активностью.

2. Модификация поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ металлами платиновой группы (Pt, Pd, Rh) существенно улучшает его каталитическую активность. Наибольший эффект по улучшению каталитической активности был достигнут для платиносодержащих образцов. Нанесение платины на нитрид углерода осуществляли тремя методами: химическим восстановлением платинохлороводородной кислоты боргидридом натрия, фотохимическим восстановлением платинохлороводородной кислоты, восстановлением в токе водорода нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$. Наибольшую эффективность продемонстрировало нанесение платины из нитратного комплекса. Максимальное значение каталитической активности в присутствии 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 составило $11,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, кажущаяся квантовая эффективность составила 6,7%. Данные показатели являются одними из самых высоких, описанных на данный момент в литературе.

3. Конденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты с последующим нанесением платины из нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ является одним из самых эффективных методов синтеза платинированного нитрида углерода. Особенностью этого метода является увеличение удельной площади поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного путем термической конденсации меламина и циануровой кислоты, в 5 раз в случае катализатора 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 по сравнению с неплатинированным $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Благодаря восстановлению платины в токе H_2 происходит образование новых пор в $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что улучшает его каталитические свойства в 24 раза по сравнению с 1% Pt-I/CN(М-600-2), синтезированным термической поликонденсацией меламина. Применение данного метода позволяет уменьшить содержание Pt в 2 раза. Предложенный метод синтеза был масштабирован и может служить основой для получения фотокатализатора 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 в коммерческих масштабах.

4. Проведено исследование по получению водорода на 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400 фотокатализаторе при освещении источником АМ15g, моделирующим солнечный спектр. Разработана модельная установка синтеза H_2 , с последующей его подачей в топливный элемент, вырабатывающий около 0,3 Вт электроэнергии. Такую конструкцию можно рассматривать как модель масштабирования процесса получения водорода и запасания энергии. Проведенные

эксперименты показали принципиальную возможность перехода фотокаталитического метода от лабораторного уровня к промышленному.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. **Zhurenok A.V.**, Markovskaya D.V., Gerasimov E.Y., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. Constructing g-C₃N₄/Cd_{1-x}Zn_xS-Based Heterostructures for Efficient Hydrogen Production under Visible Light // *Catalysts*. – 2021. – V.11. – N11. – 1340:1-20.
2. **Zhurenok A.V.**, Larina T.V., Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Mel'gunova E.A., Kozlova E.A. Synthesis of Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalysts for Hydrogen Evolution Under Visible Light // *Mendeleev Communications*. – 2021. – V.31. – N2. – P.157-159.
3. Vasilchenko D., Tkachenko P., Tkachev S., Popovetskiy P., Komarov V., Asanova T., Asanov I., Filatov E., Maximovskiy E., Gerasimov E., **Zhurenok A.**, Kozlova E. Sulfuric Acid Solutions of [Pt(OH)₄(H₂O)₂]: A Platinum Speciation Survey and Hydrated Pt(IV) Oxide Formation for Practical Use // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – V.61. – N25. – P.9667–9684.
4. Vasilchenko D., **Zhurenok A.**, Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. Platinum Deposition onto g-C₃N₄ with Using of Labile Nitratocomplex for Generation of the Highly Active Hydrogen Evolution Photocatalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V.47. – N21. – P.11326-11340.
5. Vasilchenko D., **Zhurenok A.**, Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. Highly Efficient Hydrogen Production under Visible Light over g-C₃N₄-Based Photocatalysts with Low Platinum Content // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V.445. – 136721:1-14.
6. **Zhurenok A.V.**, Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. Comprehensive Review on g-C₃N₄-Based Photocatalysts for the Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – V.24. – N1. – 346:1-19.
7. **Zhurenok A.V.**, Vasilchenko D.B., Berdyugin S.N., Gerasimov E.Y., Saraev A.A., Cherepanova S.V., Kozlova E.A. Photocatalysts Based on Graphite-like Carbon Nitride with a Low Content of Rhodium and Palladium for Hydrogen Production under Visible Light // *Nanomaterials*. – 2023. – V.13. – N15. – 2176:1-16.
8. **Журенко А.В.** Применение графитоподобного нитрида углерода в качестве фотокатализатора для получения водорода из водно-щелочного раствора триэтаноламина / Журенко А.В., Марковская Д.В., Козлова Е.А. // IV Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», Красноярск, 09-12 ноября 2020. – Красноярск, 2020. – С. 20.

9. **Zhurenok A.V.** Synthesis and Characterisation of Composites Based on Graphitic Carbon Nitride and Solid Solutions of Cadmium and Zinc Sulfides for the Photocatalytic Hydrogen Evolution Under Visible Light / Zhurenok A.V., Kozlova E.A. // Научный семинар «Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии», Новосибирск, 22-23 июня 2021. – Новосибирск, 2021. – С.38-39.

10. **Журенок А.В.** Фотокатализаторы на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, допированного родием и платиной, для получения водорода под действием видимого света / Журенок А.В., Васильченко Д.Б., Козлова Е.А. // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Казань, 20-25 сентября 2021. – Казань, 2021. – С.347-348.

11. **Zhurenok A.V.** Composites Based on Solid Sulfides Solutions of Cd and Zn and Graphitic Carbon Nitride for the Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation / Zhurenok A.V., Kozlova E.A. // The 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Novosibirsk, 16-19 May 2021. – Novosibirsk, 2021. – P.275-276.

12. **Журенок А.В.** Материалы на основе TiO_2 и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для фотокаталитического восстановления CO_2 / Журенок А.В., Куренкова А.Ю., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Козлова Е.А. // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022», Минск, 23-24 марта 2022. – Минск, 2022. – С.134-137.

13. **Zhurenok A.V.** Photocatalytic Hydrogen Production on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with a Low Content of Platinum / Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. // VII International School-Conference for Young Scientists Catalysis: from Science to Industry, Tomsk, 11-15 October, 2022. – Tomsk, 2022. – P.93.

14. **Журенок А.В.** Фотокатализаторы на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и благородных металлов для получения водорода под действием видимого света / Журенок А.В., Васильченко Д.Б., Бердюгин С.Н., Козлова Е.А. // IV Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Водород. Технологии. Будущее», Новосибирск, 05-06 октября 2023. – Новосибирск, 2023. – С.27-28.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю д.х.н., профессору РАН Козловой Екатерине Александровне за чуткое руководство и неоценимую помощь и поддержку в научной работе и написании диссертационной работы.

Автор благодарен за неоценимую помощь в синтезе катализаторов к.х.н. Васильченко Даниле Борисовичу и лаборатории химии и редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

Автор благодарит коллектив Отдела гетерогенного катализа ИК СО РАН за возможность работы в приятной и дружественной атмосфере. Отдельная благодарность к.х.н. Марковской Дине Валерьевне за ценные обсуждения и рекомендации. Автор признателен к.х.н. Куренковой Анне Юрьевне и Потапенко Ксении Олеговне за помощь и поддержку в повседневной работе.

Отдельно автор благодарит сотрудников различных подразделений ИК СО РАН за проведение физико-химических методов исследования и помощь в правильном представлении полученных результатов: к.ф.-м.н. Черепановой Светлане Витальевне за анализ образцов методом РФА, к.ф.-м.н. Сараеву Андрею Александровичу за анализ образцов методом РФЭС, к.ф.-м.н. Герасимову Евгению Юрьевичу за анализ катализаторов методом ПЭМ и к.ф.-м.н. Лариной Татьяне Викторовне за анализ катализаторов методом СДО.

Список сокращений и условных обозначений

- C – концентрация
 c – скорость света
 CN – g- C_3N_4
 d – межплоскостное расстояние
 E_g – ширина запрещенной зоны
 E_{H_2} – энергия, запасенная в молекуле водорода
 E_{Solar} – энергия падающего солнечного излучения
 e^- – электрон
 $F(R)$ – функция Кубелки-Мунка
 ΔG – изменение стандартной энергии Гиббса
 h – постоянная Планка
 h^+ – дырка
 K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера)
 La – средний размер кристаллитов в плоскости слоев
 Lc – средний размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном 2D-слоям
 N – мощность излучения
 N_{H_2} – количество молекул водорода
 N_{ph} – число фотонов, попадающих на поверхность реактора
 $N_{акт.ц.}$ – число активных центров
 P – мощность излучения
 R – коэффициент отражения
 S – площадь освещения
 $S_{вет}$ – площадь поверхности катализатора
 STH – solar-to-hydrogen – коэффициент конверсии солнечной энергии в энергию химических связей водорода
 $T_{восс}$ – температура восстановления нитратного комплекса платины
 t – время
 TOF – turnover frequency – частота оборотов катализатора
 $W(H_2)$ – скорость получения водорода
 β – ширина пика на полувысоте
 θ – угол между направлением падения луча и нормалью к отражающей плоскости
 λ – длина волны
 λ_i – длина волны i -ого пика в спектре испускания источника света
 ϕ_i – относительная интенсивность i -ого пика

АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия
б/о – без обработки в водороде
БЭТ – Брунауэр-Эммет-Теллер
ВЗ – валентная зона
ВФ – фотокатализатор восстановления
ДЦДА – дициандиамид
ЗЗ – запрещенная зона
ЗП – зона проводимости
КА – каталитическая активность
масс. – массовый
МЦК – комплекс меламина и циануровой кислоты
НВЭ – нормальный водородный электрод
об. – объемный
ОКР – область когерентного рассеяния
ОФ – фотокатализатор окисления
П – предшественник
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
РФА – рентгенофазовый анализ
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СДО – спектроскопия диффузного отражения
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТГ – термогравиметрия
ТЭА – триэтиламин
ТЭОА – триэтаноламин
УКА – удельная каталитическая активность
УФ – ультрафиолет
Ф – кажущаяся квантовая эффективность
ФК – фотокатализатор
ФК-1 – фотокатализатор 1 в схемах гетеропереходов
ФК-2 – фотокатализатор 2 в схемах гетеропереходов
ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

Список библиографических ссылок

1. Krausmann F. Long-Term Trends in Global Material and Energy Use. In *Social Ecology Human-Environment Interactions* / F. Krausmann, A. Schaffartzik, A. Mayer, N. Eisenmenger, S. Gingrich, H. Haberl, M. Fischer-Kowalski. – Switzerland: Springer Cham., 2016. – P. 199-216.
2. WMO Greenhouse Gas Bulletin // World Meteorological Organization. URL: <https://library.wmo.int/idurl/4/58687> (дата обращения: 10.10.2023).
3. Wang Z. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting / Z. Wang, C. Li, K. Domen // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48. – № 7. – P. 2109-2125.
4. Данилов Н.И., Щелоков Я.М. Основы энергосбережения: учебник. – Екатеринбург: Автограф, 2006. – 564 с.
5. Hermesmann M. Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems / M. Hermesmann, T.E. Müller // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2022. – Vol. 90. – P. 100996.
6. Zou C. Zou C. Industrial status, technological progress, challenges, and prospects of hydrogen energy / C. Zou, J. Li, X. Zhang, X. Jin, B. Xiong, H. Yu, X. Liu, S. Wang, Y. Li, L. Zhang, S. Miao // *Natural Gas Industry B*. – 2022. – Vol. 9. – № 5. – P. 427-447.
7. Şen Z. Solar energy in progress and future research trends / Z. Şen // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2004. – Vol. 30. – № 4. – P. 367-416.
8. Kozlova E.A. Heterogeneous semiconductor photocatalysts for hydrogen production from aqueous solutions of electron donors / E.A. Kozlova, V.N. Parmon // *Russian Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 86. – № 9. – P. 870-906.
9. Bie C. Enhanced solar-to-chemical energy conversion of graphitic carbon nitride by two-dimensional cocatalysts / C. Bie, B. Cheng, J. Fan, W. Ho, J. Yu // *EnergyChem*. – 2021. – Vol. 3. – № 2. – P. 100051.
10. Li X. Graphene-based heterojunction photocatalysts / X. Li, R. Shen, S. Ma, X. Chen, J. Xie // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 430. – P. 53-107.
11. Gupta A. A review of hydrogen production processes by photocatalytic water splitting – From atomistic catalysis design to optimal reactor engineering / A. Gupta, B. Likozar, R. Jana, W.C. Chanu, M.K. Singh // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol. 47. – № 78. – P. 33282-33307.
12. Garcia D. A three-dimensional ring-array concentrator solar furnace / D. Garcia, D. Liang, B.D. Tibúrcio, J. Almeida, C.R. Vistas // *Solar Energy*. – 2019. – Vol. 193. – P. 915-928.
13. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature*. – 1972. – Vol. 238. – № 5358. – P. 37-38.

14. Rozman N. TiO₂ photocatalyst with single and dual noble metal co-catalysts for efficient water splitting and organic compound removal / N. Rozman, P. Nadrah, R. Cornut, B. Joussetme, M. Bele, G. Dražić, M. Gaberšček, Š. Kunej, A.S. Škapin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – № 65. – P. 32871-32881.
15. Berdyugin S. Hydrogarnet-derived Rh/TiO₂ catalysts with a low rhodium content for a photocatalytic hydrogen production / S. Berdyugin, E. Kozlova, A. Kurenkova, E. Gerasimov, A. Bukhtiyarov, B. Kolesov, I. Yushina, D. Vasilchenko, S. Korenev // *Materials Letters*. – 2022. – Vol. 307. – P. 130997.
16. Kurenkova A.Y. Influence of Thermal Activation of Titania on Photoreactivity of Pt/TiO₂ in Hydrogen Production / A.Y. Kurenkova, A.M. Kremneva, A.A. Saraev, V. Murzin, E.A. Kozlova, V. V. Kaichev // *Catalysis Letters*. – 2021. – Vol. 151. – № 3. – P. 748-754.
17. Popugaeva D. Hydrogen production from aqueous triethanolamine solution using Eosin Y-sensitized ZnO photocatalyst doped with platinum / D. Popugaeva, T. Tian, A.K. Ray // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – № 19. – P. 11097-11107.
18. Hitam C.N.C. A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants / C.N.C. Hitam, A.A. Jalil // *Journal of Environmental Management*. – 2020. – Vol. 258. – P. 110050.
19. Kurenkova A.Y. New insights into the mechanism of photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of saccharides over CdS-based photocatalysts under visible light / A.Y. Kurenkova, D. V. Markovskaya, E.Y. Gerasimov, I.P. Prosvirin, S. V. Cherepanova, E.A. Kozlova // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – № 55. – P. 30165-30177.
20. Liu X. Hollow CdS-based photocatalysts / X. Liu, M. Sayed, C. Bie, B. Cheng, B. Hu, J. Yu, L. Zhang // *Journal of Materiomics*. – 2021. – Vol. 7. – № 3. – P. 419-439.
21. Palaniswamy V.K. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using m-BiVO₄ photocatalyst under visible light irradiation / V.K. Palaniswamy, B. Ramasamy, K. Manoharan, K. Raman, R. Sundaram // *Chemical Physics Letters*. – 2021. – Vol. 771. – P. 138531.
22. Gurylev V. A review on the development and advancement of Ta₂O₅ as a promising photocatalyst / V. Gurylev // *Materials Today Sustainability*. – 2022. – Vol. 18. – P. 100131.
23. Lian J. Metal-seed assistant photodeposition of platinum over Ta₃N₅ photocatalyst for promoted solar hydrogen production under visible light / J. Lian, D. Li, Y. Qi, N. Yang, R. Zhang, T. Xie, N. Guan, L. Li, F. Zhang // *Journal of Energy Chemistry*. – 2021. – Vol. 55. – P. 444-448.
24. Hara M. Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation / M. Hara, T. Takata, J.N. Kondo, K. Domen // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 90. – № 3-4. – P. 313-317.

25. Ismael M. Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review / M. Ismael // *Fuel*. – 2021. – Vol. 303. – P. 121207.
26. Arora I. Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst / I. Arora, H. Chawla, A. Chandra, S. Sagadevan, S. Garg // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2022. – Vol. 143. – P. 109700.
27. Firtina-Ertis I. Synthesis of NiFe₂O₄/TiO₂-Ag⁺ S-scheme photocatalysts by a novel complex-assisted vapor thermal method for photocatalytic hydrogen production / I. Firtina-Ertis, Ö. Kerkez-Kuyumcu // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2022. – Vol. 432. – P. 114106.
28. Wang X. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light / X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti // *Nature Materials*. – 2009. – Vol. 8. – № 1. – P. 76-80.
29. Ye S. A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction / S. Ye, R. Wang, M.Z. Wu, Y.P. Yuan // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 358. – P. 15-27.
30. Inagaki M. Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials / M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto, M. Toyoda // *Carbon*. – 2019. – Vol. 141. – P. 580-607.
31. Abe R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation / R. Abe // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2010. – Vol. 11. – № 4. – P. 179-209.
32. Lakhera S.K. A review on particulate photocatalytic hydrogen production system: Progress made in achieving high energy conversion efficiency and key challenges ahead / S.K. Lakhera, A. Rajan, T.P. Rugma, N. Bernaudshaw // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 152. – P. 111694.
33. Corredor J. Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production / J. Corredor, M.J. Rivero, C.M. Rangel, F. Gloaguen, I. Ortiz // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2019. – Vol. 94. – № 10. – P. 3049-3063.
34. Markovskaya D.V. Application of the similarity theory to analysis of photocatalytic hydrogen production and photocurrent generation / D.V. Markovskaya, E.A. Kozlova // *Chimica Techno Acta*. – 2023. – Vol. 10. – № 2. – P. 1-21.
35. Braslavsky S.E. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011) / S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L.

Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 83. – № 4. – P. 931-1014.

36. Li R. Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts / R. Li, C. Li // *Advances in Catalysis*. – 2017. – Vol. 60. – P. 1-57.

37. Huaxu L. Analyzing the effects of reaction temperature on photo-thermo chemical synergetic catalytic water splitting under full-spectrum solar irradiation: An experimental and thermodynamic investigation / L. Huaxu, W. Fuqiang, C. Ziming, H. Shengpeng, X. Bing, G. Xiangtao, T. Jianyu, L. Xiangzheng, C. Ruiyang, L. Wen, L. Linhua // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – № 17. – P. 12133-12142.

38. Desseigne M. Au/WO₃ nanocomposite based photocatalyst for enhanced solar photocatalytic activity / M. Desseigne, V. Madigou, M.V. Coulet, O. Heintz, V. Chevallier, M. Arab // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2023. – Vol. 437. – P. 114427.

39. Xiao L. Visible light-driven photocatalytic H₂-generation activity of CuS/ZnS composite particles / L. Xiao, H. Chen, J. Huang // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – Vol. 64. – № 3. – P. 370-374.

40. Anand K. Sensors and Actuators B: Chemical Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite / K. Anand, O. Singh, M. Pal, J. Kaur, R. Chand // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2014. – Vol. 195. – № 2. – P. 409-415.

41. Khan M. Graphene/Inorganic Nanocomposites: Evolving Photocatalysts for Solar Energy Conversion for Environmental Remediation / M. Khan, M.E. Assal, M.N. Tahir, M. Khan, M. Ashraf, M.R. Hatshan, M. Khan, R. Varala, N.M. Badawi, S.F. Adil // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2022. – Vol. 26. – № 6. – P. 101544.

42. Liu Y.T. Plasmonic enhancement of hydrogen production by water splitting with CdS nanowires protected by metallic TiN overlayers as highly efficient photocatalysts / Y.T. Liu, M.Y. Lu, T.P. Perng, L.J. Chen // *Nano Energy*. – 2021. – Vol. 89. – P. 106407.

43. Chakraborty R. Phosphides and nitrides for visible light photocatalysis / R. Chakraborty, M. Pradhan // *Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis*. – 2022. – Vol. 8. – P. 197-250.

44. Ong W.J. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? / W.J. Ong, L.L. Tan, Y.H. Ng, S.T. Yong, S.P. Chai // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 12. – P. 7159-7329.

45. Zhurenok A.V. Comprehensive Review on g-C₃N₄-Based Photocatalysts for the Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light / A.V. Zhurenok, D.B. Vasilchenko, E.A. Kozlova // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24. – P. 346.

46. Pati S. An overview on g-C₃N₄ as a robust photocatalyst towards the sustainable generation of H₂ energy / S. Pati, R. Acharya // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 35. – P. 175-178.
47. Teter D.M. Low-compressibility carbon nitrides / D.M. Teter, R.J. Hemley // *Science*. – 1996. – Vol. 271. – № 5245. – P. 53-55.
48. Mishra A. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal-free photocatalysts for water splitting: A review / A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, N.P. Shetti, K.R. Reddy, T.M. Aminabhavi // *Carbon*. – 2019. – Vol. 149. – P. 693-721.
49. Liu G. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄ / G. Liu, P. Niu, C. Sun, S.C. Smith, Z. Chen, G.Q. Lu, H.M. Cheng // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 33. – P. 11642-11648.
50. Zhang W. Enhanced photocatalytic performance of S/Cd co-doped g-C₃N₄ nanorods for degradation of dyes / W. Zhang, D. Xu, F. Wang, H. Liu, M. Chen // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Vol. 653. – P. 130079.
51. Chi X. An efficient B/Na co-doped porous g-C₃N₄ nanosheets photocatalyst with enhanced photocatalytic hydrogen evolution and degradation of tetracycline under visible light / X. Chi, F. Liu, Y. Gao, J. Song, R. Guan, H. Yuan // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 576. – P. 151837.
52. Xu J. In situ growth strategy synthesis of single-atom nickel/sulfur co-doped g-C₃N₄ for efficient photocatalytic tetracycline degradation and CO₂ reduction / J. Xu, Y. Chen, M. Chen, J. Wang, L. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 442. – P. 136208.
53. Tan Y. Strategy for improving photocatalytic ozonation activity of g-C₃N₄ by halogen doping for water purification / Y. Tan, W. Chen, G. Liao, X. Li, J. Wang, Y. Tang, L. Li // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – Vol. 306. – P. 121133.
54. Zhu B. First principle investigation of halogen-doped monolayer g-C₃N₄ photocatalyst / B. Zhu, J. Zhang, C. Jiang, B. Cheng, J. Yu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 207. – P. 27-34.
55. Guo P. Boron- and europium-co-doped g-C₃N₄ nanosheets: Enhanced photocatalytic activity and reaction mechanism for tetracycline degradation / P. Guo, F. Zhao, X. Hu // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – № 11. – P. 16256-16268.
56. Hong J. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light / J. Hong, X. Xia, Y. Wang, R. Xu // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – № 30. – P. 15006-15012.
57. Wang K. Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance / K. Wang, Q. Li, B. Liu, B. Cheng, W. Ho, J. Yu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 176-177. – P. 44-52.

58. Guo S. P-doped tubular g-C₃N₄ with surface carbon defects: Universal synthesis and enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production / S. Guo, Y. Tang, Y. Xie, C. Tian, Q. Feng, W. Zhou, B. Jiang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 218. – P. 664-671.
59. Zhu Y.P. Mesoporous Phosphorus-Doped g-C₃N₄ Nanostructured Flowers with Superior Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance / Y.P. Zhu, T.Z. Ren, Z.Y. Yuan // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – № 30. – P. 16850-16856.
60. Chen P. Rapid and energy-efficient preparation of boron doped g-C₃N₄ with excellent performance in photocatalytic H₂-evolution / P. Chen, P. Xing, Z. Chen, H. Lin, Y. He // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – № 43. – P. 19984-19989.
61. Yan Q. Facile synthesis and superior photocatalytic and electrocatalytic performances of porous B-doped g-C₃N₄ nanosheets / Q. Yan, G.F. Huang, D.F. Li, M. Zhang, A.L. Pan, W.Q. Huang // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2018. – Vol. 34. – № 12. – P. 2515-2520.
62. Patnaik S. Recent advances in anion doped g-C₃N₄ photocatalysts: A review / S. Patnaik, D.P. Sahoo, K. Parida // *Carbon*. – 2021. – Vol. 172. – P. 682-711.
63. Huang K. Platinum nanodots modified Nitrogen-vacancies g-C₃N₄ Schottky junction for enhancing photocatalytic hydrogen evolution / K. Huang, C. Li, J. Yang, R. Zheng, W. Wang, L. Wang // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 581. – P. 152298.
64. Ding J. Plasma synthesis of Pt/g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced photocatalytic hydrogen generation / J. Ding, X. Sun, Q. Wang, D.S. Li, X. Li, X. Li, L. Chen, X. Zhang, X. Tian, K.K. Ostrikov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 873. – P. 159871.
65. Zhurenok A.V. Synthesis of graphitic carbon nitride-based photocatalysts for hydrogen evolution under visible light / A.V. Zhurenok, T.V. Larina, D.V. Markovskaya, S.V. Cherepanova, E.A. Mel'gunova, E.A. Kozlova // *Mendeleev Communications*. – 2021. – Vol. 31. – № 2. – P. 157-159.
66. Qin Y. Rationally constructing of a novel 2D/2D WO₃/Pt/g-C₃N₄ Schottky-Ohmic junction towards efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution and mechanism insight / Y. Qin, J. Lu, F. Meng, X. Lin, Y. Feng, Y. Yan, M. Meng // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 586. – P. 576-587.
67. Zhao G. Facile structure design based on C₃N₄ for mediator-free Z-scheme water splitting under visible light / G. Zhao, X. Huang, F. Fina, G. Zhang, J.T.S. Irvine // *Catalysis Science and Technology*. – 2015. – Vol. 5. – № 6. – P. 3416-3422.
68. Han C. Beyond Hydrogen Evolution: Solar-Driven, Water-Donating Transfer Hydrogenation over Platinum/Carbon Nitride / C. Han, L. Du, M. Konarova, D.-C. Qi, D.L. Phillips, J. Xu // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – № 16. – P. 9227-9235.

69. Wang L. Preparation of Cu modified g-C₃N₄ nanorod bundles for efficiently photocatalytic CO₂ reduction / L. Wang, L. Zang, F. Shen, J. Wang, Z. Yang, Y. Zhang, L. Sun // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 622. – P. 336-346.
70. Bi L. Metal Ni-loaded g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic H₂ evolution activity: The change in surface band bending / L. Bi, D. Xu, L. Zhang, Y. Lin, D. Wang, T. Xie // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 44. – P. 29899-29905.
71. Zhou X. Superior uniform carbon nanofibers@g-C₃N₄ core-shell nanostructures embedded by Au nanoparticles for high-efficiency photocatalyst / X. Zhou, Y. Wang, Y. Wang, M. Zhang, H. Gao, X. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 388. – P. 121759.
72. Shiraishi Y. Platinum nanoparticles strongly associated with graphitic carbon nitride as efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen evolution under visible light / Y. Shiraishi, Y. Kofuji, S. Kanazawa, H. Sakamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50. – № 96. – P. 15255-15258.
73. Liu D. Metallic Pt and PtO₂ dual-cocatalyst-loaded binary composite RGO-CN_x for the photocatalytic production of hydrogen and hydrogen peroxide / D. Liu, J. Shen, Y. Xie, C. Qiu, Z. Zhang, J. Long, H. Lin, X. Wang // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – № 18. – P. 6380-6389.
74. Guo Y. Understanding the roles of plasmonic Au nanocrystal size, shape, aspect ratio and loading amount in Au/g-C₃N₄ hybrid nanostructures for photocatalytic hydrogen generation / Y. Guo, H. Jia, J. Yang, H. Yin, Z. Yang, J. Wang, B. Yang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – № 34. – P. 22296-22307.
75. Li L. Which Is More Efficient in Promoting the Photocatalytic H₂ Evolution Performance of g-C₃N₄: Monometallic Nanocrystal, Heterostructural Nanocrystal, or Bimetallic Nanocrystal? / L. Li, X. Wang, H. Gu, H. Zhang, J. Zhang, Q. Zhang, W.L. Dai // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61. – № 11. – P. 4760-4768.
76. Fei H. Construction of ultra-thin 2D CN-Br_{0.12}/2%RhO_x photo-catalyst with rapid electron and hole separation for efficient bisphenol A degradation / H. Fei, J. Shao, H. Li, N. Li, D. Chen, Q. Xu, J. He, J. Lu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 299. – P. 120623.
77. Alwin E. Reductive Modification of Carbon Nitride Structure by Metals–The Influence on Structure and Photocatalytic Hydrogen Evolution / E. Alwin, R. Wojcieszak, K. Kočí, M. Edelmannová, M. Zieliński, A. Suchora, T. Pędziński, M. Pietrowski // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – № 3. – P. 710.
78. Zhang L. Direct Observation of Dynamic Bond Evolution in Single-Atom Pt/C₃N₄ Catalysts / L. Zhang, R. Long, Y. Zhang, D. Duan, Y. Xiong, Y. Zhang, Y. Bi // *Angewandte Chemie*. – 2020. – Vol. 132. – № 15. – P. 6283-6288.

79. Li H. Construction of CoP/B doped g-C₃N₄ nanodots/g-C₃N₄ nanosheets ternary catalysts for enhanced photocatalytic hydrogen production performance / H. Li, J. Zhao, Y. Geng, Z. Li, Y. Li, J. Wang // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 496. – P. 143738.
80. Li F. In-situ synthesis of Pd nanocrystals with exposed surface-active facets on g-C₃N₄ for photocatalytic hydrogen generation / F. Li, B. Xu, X. You, G. Gao, R. Xu, X.L. Wang, Y.F. Yao // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48. – № 33. – P. 12299-12308.
81. Xu Y. One-step synthesis of Fe-doped surface-alkalinized g-C₃N₄ and their improved visible-light photocatalytic performance / Y. Xu, F. Ge, Z. Chen, S. Huang, W. Wei, M. Xie, H. Xu, H. Li // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 469. – P. 739-746.
82. Zhu Y. Tunable Type I and II heterojunction of CoO_x nanoparticles confined in g-C₃N₄ nanotubes for photocatalytic hydrogen production / Y. Zhu, T. Wan, X. Wen, D. Chu, Y. Jiang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol. 244. – P. 814-822.
83. Wang Y. In situ loading of ZnIn₂S₄ nanosheets onto S doped g-C₃N₄ nanosheets to construct type II heterojunctions for improving photocatalytic hydrogen production / Y. Wang, J. Li, S. Chen, Y. Xie, Y. Ma, Y. Luo, J. Huang, Y. Ling, J. Ye, Y. Liang, J. Du // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 924. – P. 166569.
84. Van K.N. Facile construction of S-scheme SnO₂/g-C₃N₄ photocatalyst for improved photoactivity / K.N. Van, H.T. Huu, V.N. Thi, T.L. Le Thi, D.H. Truong, T.T. Truong, N.N. Dao, V. Vo, Y. Vasseghian // *Chemosphere*. – 2022. – Vol. 289. – P. 133120.
85. Zhang T. Photocatalytic properties of BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions originated from S-scheme separation and transfer of interfacial charge pairs / T. Zhang, Q. Yang, H. Li, J. Zhong, J. Li, H. Yang // *Optical Materials*. – 2022. – Vol. 131. – P. 112649.
86. Ma Y. Z-scheme g-C₃N₄/ZnS heterojunction photocatalyst: One-pot synthesis, interfacial structure regulation, and improved photocatalysis activity for bisphenol A / Y. Ma, J. Li, J. Cai, L. Zhong, Y. Lang, Q. Ma // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Vol. 653. – P. 130027.
87. Bi Z. Direct Z-scheme CoS/g-C₃N₄ heterojunction with NiS co-catalyst for efficient photocatalytic hydrogen generation / Z. Bi, R.T. Guo, X.Y. Ji, X. Hu, J. Wang, X. Chen, W.G. Pan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol. 47. – № 81. – P. 34430-34443.
88. Qi K. A review on TiO₂-based Z-scheme photocatalysts / K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho // *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – Vol. 38. – № 12. – P. 1936-1955.
89. Li Y. A novel binary visible-light-driven photocatalyst type-I CdIn₂S₄/g-C₃N₄ heterojunctions coupling with H₂O₂: Synthesis, characterization, photocatalytic activity for Reactive Blue 19 degradation and mechanism analysis / Y. Li, X. Wang, H. Huo, Z. Li, J. Shi // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Vol. 587. – P. 124322.

90. Li Y. Recent advances in g-C₃N₄-based heterojunction photocatalysts / Y. Li, M. Zhou, B. Cheng, Y. Shao // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2020. – Vol. 56. – P. 1-17.
91. Li Y. Review on g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts / Y. Li, Z. Xia, Q. Yang, L. Wang, Y. Xing // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2022. – Vol. 125. – P. 128-144.
92. Zhang H. Synthesis of tunnel structured g-C₃N₄ through a facile vapor deposition method using SBA-15 and KIT-6 as templates and their photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride and phenol / H. Zhang, C. Bao, X. Hu, Y. Wen, K. Li, H. Zhang // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 10. – № 3. – P. 107871.
93. Ramesh A. Selectivity oxidation of benzyl alcohol using mesoporous g-C₃N₄ catalysts prepared by hard template method / A. Ramesh, C.T. Da, R. Manigandan, P.B. Bhargav, M.T. Nguyen-Le // *Colloids and Interface Science Communications*. – 2022. – Vol. 48. – P. 100608.
94. Iqbal W. One-step in situ green template mediated porous graphitic carbon nitride for efficient visible light photocatalytic activity / W. Iqbal, L. Wang, X. Tan, J. Zhang // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 5. – № 4. – P. 3500-3507.
95. Sun S. Facile constructing of isotype g-C₃N₄(bulk)/g-C₃N₄(nanosheet) heterojunctions through thermal polymerization of single-source glucose-modified melamine: An efficient charge separation system for photocatalytic hydrogen production / S. Sun, J. Li, P. Song, J. Cui, Q. Yang, X. Zheng, Z. Yang, S. Liang // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 500. – P. 143985.
96. Yang Z. Soft and hard templating of graphitic carbon nitride / Z. Yang, Y. Zhang, Z. Schnepf // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – № 27. – P. 14081-14092.
97. Wu X. NH₄Cl-induced low-temperature formation of nitrogen-rich g-C₃N₄ nanosheets with improved photocatalytic hydrogen evolution / X. Wu, D. Gao, P. Wang, H. Yu, J. Yu // *Carbon*. – 2019. – Vol. 153. – P. 757-766.
98. Li R. Urea-induced supramolecular self-assembly strategy to synthesize wrinkled porous carbon nitride nanosheets for highly-efficient visible-light photocatalytic degradation / R. Li, X. Cui, J. Bi, X. Ji, X. Li, N. Wang, Y. Huang, X. Huang, H. Hao // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11. – № 38. – P. 23459-23470.
99. Babu B. Modification of porous g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic activity: In-situ synthesis and optimization of NH₄Cl quantity / B. Babu, J. Shim, A.N. Kadam, K. Yoo // *Catalysis Communications*. – 2019. – Vol. 124. – P. 123-127.
100. Wang Y. Study on surface modification of g-C₃N₄ photocatalyst / Y. Wang, G. Tan, M. Dang, S. Dong, Y. Liu, T. Liu, H. Ren, A. Xia, L. Lv // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 908. – P. 164507.

101. Cui J. Research on the techniques of ultrasound-assisted liquid-phase peeling, thermal oxidation peeling and acid-base chemical peeling for ultra-thin graphite carbon nitride nanosheets / J. Cui, D. Qi, X. Wang // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – Vol. 48. – P. 181-187.
102. Ghosh U. Drastically enhanced tetracycline degradation performance of a porous 2D g-C₃N₄ nanosheet photocatalyst in real water matrix: Influencing factors and mechanism insight / U. Ghosh, A. Pal // *Journal of Water Process Engineering*. – 2022. – Vol. 50. – P. 103315.
103. Zhang G. Iodine modified carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts for hydrogen evolution / G. Zhang, M. Zhang, X. Ye, X. Qiu, S. Lin, X. Wang // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – № 5. – P. 805-809.
104. Hu J. Novel in-situ composites of chlorine-doped CQDs and g-C₃N₄ with improved interfacial connectivity and accelerated charge transfer to enhance photocatalytic degradation of tetracycline and hydrogen evolution / J. Hu, C. Chen, C. Tan, H. Fan, J. Lu, Y. Li, H. Hu // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 638. – P. 158060.
105. Zhao S. Ionic liquid-assisted synthesis of Br-modified g-C₃N₄ semiconductors with high surface area and highly porous structure for photoredox water splitting / S. Zhao, Y. Zhang, Y. Wang, Y. Zhou, K. Qiu, C. Zhang, J. Fang, X. Sheng // *Journal of Power Sources*. – 2017. – Vol. 370. – P. 106-113.
106. Hu S. Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus / S. Hu, L. Ma, J. You, F. Li, Z. Fan, G. Lu, D. Liu, J. Gui // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 311. – P. 164-171.
107. Song T. Cobalt clusters on g-C₃N₄ nanosheets for enhanced H₂/H₂O₂ generation and NO removal / T. Song, X. Zhang, K. Matras-Postolek, P. Yang // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 10. – № 6. – P. 108747.
108. Sudrajat H. One-pot, solid-state loading of Zn into g-C₃N₄ for increasing the population of photoexcited electrons and the rate of photocatalytic hydrogen evolution / H. Sudrajat, S. Hartuti // *Optik*. – 2019. – Vol. 181. – P. 1057-1065.
109. Ning J. In-situ Fabrication of Ru/C₃N₄ Nanosheets Mott-Schottky Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution / J. Ning, Y. Chen, T. Wang, J. Xiong // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2022. – Vol. 17. – P. 1-10.
110. Wang W. Photocatalytic hydrogen evolution and bacterial inactivation utilizing sonochemical-synthesized g-C₃N₄/red phosphorus hybrid nanosheets as a wide-spectral-responsive photocatalyst: The role of type I band alignment / W. Wang, G. Li, T. An, D.K.L. Chan, J.C. Yu, P.K. Wong // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 238. – P. 126-135.
111. Fu J. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst / J. Fu, Q. Xu, J. Low, C. Jiang, J. Yu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol. 243. – P. 556-565.

112. Zhang B. A novel S-scheme 1D/2D Bi₂S₃/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced H₂ evolution activity / B. Zhang, H. Shi, Y. Yan, C. Liu, X. Hu, E. Liu, J. Fan // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 608. – P. 125598
113. Zhang B. Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity / B. Zhang, X. Hu, E. Liu, J. Fan // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 42. – № 9. – P. 1519-1529.
114. Cao R. Engineering of Z-scheme 2D/3D architectures with Ni(OH)₂ on 3D porous g-C₃N₄ for efficiently photocatalytic H₂ evolution / R. Cao, H. Yang, S. Zhang, X. Xu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol. 258. – P. 117997.
115. Chen W. Direct Z-scheme 2D/2D MnIn₂S₄/g-C₃N₄ architectures with highly efficient photocatalytic activities towards treatment of pharmaceutical wastewater and hydrogen evolution / W. Chen, Z.C. He, G.B. Huang, C.L. Wu, W.F. Chen, X.H. Liu // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 359. – P. 244-253.
116. Zhurenok A.V. Constructing g-C₃N₄/Cd_{1-x}Zn_xS-based heterostructures for efficient hydrogen production under visible light / A.V. Zhurenok, D.V. Markovskaya, E.Y. Gerasimov, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein, I.P. Prosvirin, S.V. Cherepanova, A.V. Bukhtiyarov, E.A. Kozlova // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – № 11. – P. 1-20.
117. Kumaravel V. Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts / V. Kumaravel, M.D. Imam, A. Badreldin, R.K. Chava, J.Y. Do, M. Kang, A. Abdel-Wahab // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – № 3. – P. 276.
118. Wang M. Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts / M. Wang, S. Shen, L. Li, Z. Tang, J. Yang // *Journal of Materials Science*. – 2017. – Vol. 52. – № 9. – P. 5155-5164.
119. Wang L. Effects of various alcohol sacrificial agents on hydrogen evolution based on CoS₂@SCN nanomaterials and its mechanism / L. Wang, X. Geng, L. Zhang, Z. Liu, H. Wang, Z. Bian // *Chemosphere*. – 2022. – Vol. 286. – P. 131558.
120. Gao H. Ion coordination significantly enhances the photocatalytic activity of graphitic-phase carbon nitride / H. Gao, S. Yan, J. Wang, Z. Zou // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43. – № 22. – P. 8178-8183.
121. Zhou X. Facile preparation and enhanced photocatalytic H₂-production activity of Cu(OH)₂ nanospheres modified porous g-C₃N₄ / X. Zhou, Z. Luo, P. Tao, B. Jin, Z. Wu, Y. Huang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 143. – № 3. – P. 1462-1468.
122. Chen Z. In situ template-free ion-exchange process to prepare visible-light-active g-C₃N₄/NiS hybrid photocatalysts with enhanced hydrogen evolution activity / Z. Chen, P. Sun, B. Fan, Z. Zhang, X. Fang // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – № 15. – P. 7801-7807.

123. Hou Y. Photocatalytic hydrogen production over carbon nitride loaded with WS₂ as cocatalyst under visible light / Y. Hou, Y. Zhu, Y. Xu, X. Wang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 156-157. – P. 122-127.
124. Dong G. Carbon self-doping induced high electronic conductivity and photoreactivity of g-C₃N₄ / G. Dong, K. Zhao, L. Zhang // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – № 49. – P. 6178-6180.
125. Zhang G. A facile synthesis of covalent carbon nitride photocatalysts by Co-polymerization of urea and phenylurea for hydrogen evolution / G. Zhang, X. Wang // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 307. – P. 246-253.
126. Zheng D. Shell-engineering of hollow g-C₃N₄ nanospheres via copolymerization for photocatalytic hydrogen evolution / D. Zheng, C. Pang, Y. Liu, X. Wang // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – № 47. – P. 9706-9709.
127. Pellegrin Y. Les donneurs d'électron sacrificiels pour la production de combustible solaire / Y. Pellegrin, F. Odobel // *Comptes Rendus Chimie*. – 2017. – Vol. 20. – № 3. – P. 283-295.
128. Caux M. Impact of the annealing temperature on Pt/g-C₃N₄ structure, activity and selectivity between photodegradation and water splitting / M. Caux, F. Fina, J.T.S. Irvine, H. Idriss, R. Howe // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 287. – P. 182-188.
129. Simões J.A.M. Transition Metal–Hydrogen and Metal–Carbon Bond Strengths: The Keys to Catalysis / J.A.M. Simões, J.L. Beauchamp // *Chemical Reviews*. – 1990. – Vol. 90. – № 4. – P. 629-688.
130. Vasilchenko D. Platinum deposition onto g-C₃N₄ with using of labile nitratocomplex for generation of the highly active hydrogen evolution photocatalysts / D. Vasilchenko, A. Zhurenok, A. Saraev, E. Gerasimov, S. Cherepanova, L. Kovtunova, S. Tkachev, E. Kozlova // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol. 47. – № 21. – P. 11326-11340.
131. Vu N. Synthesis of g-C₃N₄ Nanosheets by Using a Highly Condensed Lamellar Crystalline Melamine–Cyanuric Acid Supramolecular Complex for Enhanced Solar Hydrogen Generation / N. Vu, C. Nguyen, S. Kaliaguine, T. Do // *ChemSusChem*. – 2019. – Vol. 12. – № 1. – P. 291-302.
132. Vasilchenko D. Highly efficient hydrogen production under visible light over g-C₃N₄-based photocatalysts with low platinum content / D. Vasilchenko, A. Zhurenok, A. Saraev, E. Gerasimov, S. Cherepanova, S. Tkachev, P. Plusnin, E. Kozlova // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 445. – № 19. – P. 136721.
133. Kozlova E.A. Noble metal and sulfuric acid modified TiO₂ photocatalysts: Mineralization of organophosphorous compounds / E.A. Kozlova, A. V. Vorontsov // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – Vol. 63. – № 1-2. – P. 114-123.

134. Kozlova E.A. Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate / E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon // *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 12. – № 7. – P. 597-601.
135. Vasilchenko D. Tetraalkylammonium Salts of Platinum Nitrate Complexes: Isolation, Structure, and Relevance to the Preparation of PtO_x/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation / D. Vasilchenko, P. Topchiyan, S. Berdyugin, E. Filatov, S. Tkachev, I. Baidina, V. Komarov, E. Slavinskaya, A. Stadnichenko, E. Gerasimov // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58. – № 9. – P. 6075-6087.
136. Vasilchenko D. Speciation of platinum(IV) in nitric acid solutions. / D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, S. Korenev // *Inorganic chemistry*. – 2013. – Vol. 52. – № 18. – P. 10532-41.
137. Vasilchenko D. Sulfuric Acid Solutions of [Pt(OH)₄(H₂O)₂]: A Platinum Speciation Survey and Hydrated Pt(IV) Oxide Formation for Practical Use / D. Vasilchenko, P. Tkachenko, S. Tkachev, P. Popovetskiy, V. Komarov, T. Asanova, I. Asanov, E. Filatov, E. Maximovskiy, E. Gerasimov, A. Zhurenok, E. Kozlova // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61. – № 25. – P. 9667-9684.
138. Vasilchenko D. Tetranitratopalladate(II) Salts with Tetraalkylammonium Cations: Structural Aspects, Reactivity, and Applicability toward Palladium Deposition for Catalytic Applications / D. Vasilchenko, P. Topchiyan, S. Berdyugin, P. Plyusnin, V. Shayapov, I. Baidina, V. Komarov, A. Bukhtiyarov, E. Gerasimov // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 5. – P. 2983-2995.
139. Zhurenok A.V. Photocatalysts Based on Graphite-like Carbon Nitride with a Low Content of Rhodium and Palladium for Hydrogen Production under Visible Light / A.V. Zhurenok, D.B. Vasichenko, S.N. Berdyugin, E.Y. Gerasimov, A.A. Saraev, S.V. Cherepanova, E.A. Kozlova // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – № 15. – P. 2176.
140. Berdyugin S.N. Crystal Structure and Properties of [Rh₂(H₂O)₈(μ-OH)₂](NO₃)₄·4H₂O / S.N. Berdyugin, D.B. Vasilchenko, I.A. Baidina, S. V. Korenev, I. V. Korolkov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – Vol. 59. – № 3. – P. 664-668.
141. Fina F. Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction / F. Fina, S.K. Callear, G.M. Carins, J.T.S. Irvine // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Vol. 27. – № 7. – P. 2612-2618.
142. Dong F. In Situ Construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ Metal-Free Heterojunction for Enhanced Visible-Light Photocatalysis / F. Dong, Z. Zhao, T. Xiong, Z. Ni, W. Zhang, Y. Sun, W.K. Ho // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – № 21. – P. 11392-11401.
143. Alwin E. Elucidating the structure of the graphitic carbon nitride nanomaterialsviaX-ray photoelectron spectroscopy and X-ray powder diffraction techniques / E. Alwin, W. Nowicki, R.

Wojcieszak, M. Zieliński, M. Pietrowski // Dalton Transactions. – 2020. – Vol. 49. – № 36. – P. 12805-12813.

144. Wang X. Nitrogen-defective g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic performance fabrication by destructing C-N=C bond via H₂O₂ / X. Wang, Y. Zhao, M. Gao, N. Cao, K. Liu, C. Li, X. Zhao, Y. Ren, J. Feng, T. Wei // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 264. – P. 118424.

145. Vasilchenko D. Photoinduced Deposition of Platinum from (Bu₄N)₂[Pt(NO₃)₆] for a Low Pt-Loading Pt/TiO₂ Hydrogen Photogeneration Catalyst / D. Vasilchenko, P. Topchiyan, A. Tsygankova, T. Asanova, B. Kolesov, A. Bukhtiyarov, A. Kurenkova, E. Kozlova // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – № 43. – P. 48631-48641.

146. Kozlova E.A. Novel photocatalysts based on Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)₂ for the hydrogen evolution from water solutions of ethanol / E.A. Kozlova, D.V. Markovskaya, S.V. Cherepanova, A.A. Saraev, E.Y. Gerasimov, T.V. Perevalov, V.V. Kaichev, V.N. Parmon // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – № 33. – P. 18758-18769.

147. Rao F. Improved visible light responsive photocatalytic hydrogen production over g-C₃N₄ with rich carbon vacancies / F. Rao, J. Zhong, J. Li // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – № 1. – P. 1439-1445.

148. Li Y. Rich carbon vacancies facilitated solar light-driven photocatalytic hydrogen generation over g-C₃N₄ treated in H₂ atmosphere / Y. Li, J. Zhong, J. Li // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – № 94. – P. 39886-39897.

149. She X. Template-free synthesis of 2D porous ultrathin nonmetal-doped g-C₃N₄ nanosheets with highly efficient photocatalytic H₂ evolution from water under visible light / X. She, L. Liu, H. Ji, Z. Mo, Y. Li, L. Huang, D. Du, H. Xu, H. Li // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 187. – P. 144-153.

150. Андерсон Д. Структура Металлических Катализаторов. – Москва: Мир, 1978. – 483 с.

151. Mandal S. Organic alginate encapsulated rGO-CdS millispheres for remarkable photocatalytic solar hydrogen production / S. Mandal, A. Sarkar, P. Mukherjee, S. Das, D. Banerjee, S. Ganguly, K. Kargupta // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 51. – P. 1167-1185.

152. Yin Z. Photodegradation mechanism and genetic toxicity of bezafibrate by Pd/g-C₃N₄ catalysts under simulated solar light irradiation: The role of active species / Z. Yin, Y. Tian, P. Gao, L. Feng, Y. Liu, Z. Du, L. Zhang // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 379. – P. 122294.

153. Matveev A.V. Oxidation of propylene over Pd(551): Temperature hysteresis induced by carbon deposition and oxygen adsorption / A.V. Matveev, V.V. Kaichev, A.A. Saraev, V.V. Gorodetskii, A. Knop-Gericke, V.I. Bukhtiyarov, B.E. Nieuwenhuys // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 244. – P. 29-35.

154. Lu R. Hydrogen evolution from hydrolysis of ammonia borane catalyzed by Rh/g-C₃N₄ under mild conditions / R. Lu, M. Hu, C. Xu, Y. Wang, Y. Zhang, B. Xu, D. Gao, J. Bi, G. Fan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – № 14. – P. 7038-7045.
155. Yabo Wang, Jindui Hong, Wei Zhang R.X. Carbon Nitride Nanosheets for Photocatalytic Hydrogen Evolution: Remarkably Enhanced Activity by Dye Sensitization / R.X. Yabo Wang, Jindui Hong, Wei Zhang // *Catalysis Science&Technology*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1703-1711.
156. Xu Q. Making co-condensed amorphous carbon/g-C₃N₄ composites with improved visible-light photocatalytic H₂-production performance using Pt as cocatalyst / Q. Xu, B. Cheng, J. Yu, G. Liu // *Carbon*. – 2017. – Vol. 118. – P. 241-249.
157. Li Z. Interfacial charge transfer and enhanced photocatalytic mechanisms for Pt nanoparticles loaded onto sulfur-doped g-C₃N₄ in H₂ evolution / Z. Li, Y. Yao, X. Gao, H. Bai, X. Meng // *Materials Today Energy*. – 2021. – Vol. 22. – P. 100881.
158. Obregón S. SBA-15 assisted preparation of mesoporous g-C₃N₄ for photocatalytic H₂ production and Au³⁺ fluorescence sensing / S. Obregón, A. Vázquez, M.A. Ruíz-Gómez, V. Rodríguez-González // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 488. – P. 205-212.
159. Zhou X. Pd(II), Pt(II) metallosupramolecular complexes as Single-Site Co-Catalyst for photocatalytic H₂ evolution / X. Zhou, L. Peng, L. Xu, J. Luo, X. Ning, X. Zhou, F. Peng, X. Zhou // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 474. – P. 145967.
160. Zhang Y. Influence of Rh nanoparticle size and composition on the photocatalytic water splitting performance of Rh/graphitic carbon nitride / Y. Zhang, D.A.J.M. Ligthart, X.Y. Quek, L. Gao, E.J.M. Hensen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – № 22. – P. 11537-11546.