

На правах рукописи



ЖУРЕНОК Ангелина Владимировна

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

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук
Козлова Екатерина Александровна

Официальные оппоненты: Белкова Наталия Викторовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Светличный Валерий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

Защита состоится "27" ноября 2024 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.
Автореферат разослан " 6 " сентября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Истощение запасов ископаемого топлива в качестве источника энергии может привести к энергетическому кризису, вследствие чего становится востребованным переход к альтернативной энергетике. Использование водорода в качестве источника энергии является перспективным направлением исследований. При сгорании нефтепродуктов, природного газа и угля выделяется углекислый газ (CO_2) и различные токсичные соединения – угарный газ (CO), оксиды азота (NO_x) и сернистый газ (SO_2). Водород же является экологически чистым топливом, так как при его сгорании образуется вода. Также водород считается более эффективным и экономичным, чем традиционные виды топлива. Водород обладает высокой энергетической плотностью, что позволяет использовать меньшее количество водорода для получения необходимой энергии по сравнению с использованием традиционного топлива.

На данный момент существует множество промышленных процессов, позволяющих получать водород, однако зачастую эти процессы энергозатратны, протекают при высоких температурах и экономически целесообразны только в крупных масштабах. 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. К тому же, процесс фотокаталитического получения водорода на полупроводниковых фотокатализаторах осуществляется при комнатной температуре и атмосферном давлении и имитирует собой фотосинтез – прямое преобразование солнечной энергии в энергию химических связей, а получаемый водород считается «зеленым» и может быть задействован в различных отраслях. 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%). 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. 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. 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.

Степень разработанности темы. Впервые процесс фотокаталитического разложения воды исследовали Fujishima и Honda в 1972 году с использованием фотокатализатора TiO_2 под действием УФ-излучения, 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 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , Bi_2WO_6 , BiVO_4 , Ta_2O_5 , Ta_3N_5 , TaON и другие. 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%). Диоксид титана, широко использующийся в фотокатализе, активируется только под действием УФ-света, составляющего небольшую долю от солнечного спектра. 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. 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. 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.

Целью диссертационной работы является разработка методов синтеза фотокатализаторов на основе g-C₃N₄ для получения водорода из водных растворов триэтаноламина под действием видимого света. Для решения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка методов синтеза g-C₃N₄ 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 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 триэтанолamina, 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 прикладная 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 триэтанолamina. 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-C₃N₄. При этом удалось достичь уменьшения содержания платины в качестве сокатализатора с 1% до 0,5%, что позволит потенциально снизить стоимость синтеза Pt/g-C₃N₄.

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 (меламин и дициандиамида), предварительная гидротермальная обработка смеси меламин и глюкозы и синтез из супрамолекулярного комплекса цианурата

меламин. Платину наносили методами химического восстановления боргидридом натрия платинохлороводородной кислоты, фотохимического восстановления платинохлороводородной кислоты, хемосорбции нитратного комплекса платины $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ с последующим восстановлением в токе H_2 . Палладий и родий наносили путем хемосорбции нитратных комплексов $(Et_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$ и $[Rh_2(H_2O)_8(\mu-OH)_2](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$, соответственно, с последующим восстановлением в токе H_2 . Для исследования полученных образцов применялись физико-химические методы: рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция N_2 , 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 $g-C_3N_4$, включая выбор предшественника, для процесса фотокаталитического получения водорода из растворов триэтаноламина;
2. Установленная взаимосвязь между подходами к синтезу $g-C_3N_4$, 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 $Me/g-C_3N_4$ ($Me = Pt, Pd, Rh$) в получении водорода;

4. Механизм формирования структуры активных фотокатализаторов Pt/g-C₃N₄ при получении g-C₃N₄ из цианурата меламина и нанесения платины из нитратокомплексов.

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.

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.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Работа изложена на 143 страницах, содержит 17 таблиц, 55 рисунков. Список литературы состоит из 160 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования. **Первая глава** представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены методы повышения каталитической активности фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода. Суммированы факторы, оказывающие влияние на фотокаталитические характеристики данных материалов и позволяющие оптимизировать условия синтеза фотокатализаторов.

Во второй главе представлены методики приготовления графитоподобного нитрида углерода, способы нанесения платины, палладия и родия на поверхность образцов. Перечислены физико-химические методы, используемые для изучения полученных фотокатализаторов. Описаны методики измерения скорости фотокаталитического выделения водорода из растворов триэаноламина. Приведены формулы для расчета параметров,

позволяющих оценить эффективность протекания фотокаталитических процессов.

Третья глава посвящена влиянию условий приготовления $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на его физико-химические и каталитические свойства.

Раздел **3.1.** посвящен изучению методов получения фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем термической поликонденсации предшественников. Исследовано влияние природы предшественника, времени и температуры его прокаливания на физико-химические характеристики и каталитическую активность образцов. Рассмотрен эффект предварительной гидротермальной обработки предшественника (смеси меламина и глюкозы) на свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$. В качестве предшественника использовали также супрамолекулярный комплекс меламина и циануровой кислоты. Немодифицированный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ не проявляет каталитической активности в реакции выделения водорода из растворов триэаноламина (ТЭОА). Для улучшения каталитической активности образцов на поверхность $g\text{-C}_3\text{N}_4$ наносили платину методом химического восстановления гексахлороплатината водорода боргидридом натрия.

На первом шаге оптимизации метода получения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ показано, что наиболее активным является нитрид углерода, полученный путем прокаливания супрамолекулярного комплекса МЦК (1% Pt-I/CN(МЦК)) или смеси меламина и глюкозы, предварительно подвергнутых гидротермальной обработке (1% Pt-I/CN(МГ)). Активность 1% Pt-I/CN(МЦК) в получении водорода оказалась выше в 9 раз по сравнению с 1% Pt-I/CN(М-600-2) (синтезированный путем прокаливания меламина при 600 °С в течение 2 часов) и примерно в 3 раза по сравнению с 1% Pt-I/CN(МГ) (рисунок 1). Это связано с развитой поверхностью нитрида углерода, полученного из комплекса меламина и циануровой кислоты.

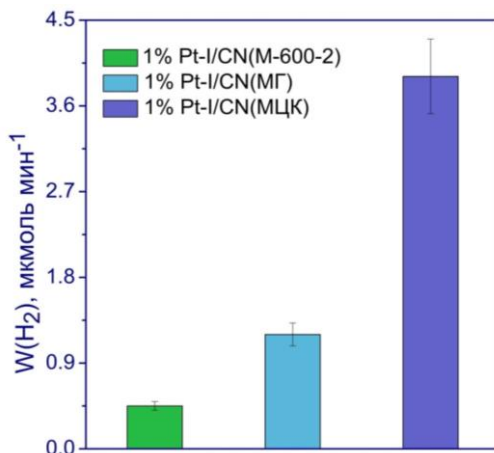


Рисунок 1 – Скорости получения водорода в присутствии 1% Pt-I/CN(M-600-2), 1% Pt-I/CN(МГ), 1% Pt-I/CN(МЦК). Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения 56 мВт/см^2

В разделе 3.2 подробно рассматривали влияние количества платины на фотокаталитическую активность образцов, а также оптимизировали метод ее нанесения. Для сравнения в данном разделе рассматривали три способа нанесения платины на поверхность графитоподобного нитрида углерода CN(МГ) и CN(МЦК). 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). Метод III заключался 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 металла в токе водорода в диапазоне температур от 100 до 500 °С. Полученные образцы

обозначали 0,5% Pt-III/CN(MГ)-T_{восс}, где T_{восс} – температура восстановления образца в токе водорода (100-500 °С или б/о (без термической обработки)).

Сравнение каталитической активности фотокатализаторов, синтезированных методом III, показало, что 0,5% Pt-III/CN(MГ)-400 оказался наиболее активным, а температура восстановления при 400 °С – оптимальной, поскольку в этих условиях происходит частичное разрушение структуры g-C₃N₄, сопровождающимся образованием дефектов, что приводит к увеличению каталитической активности образцов. К тому же, вся платина на поверхности CN(MГ) находится в металлическом состоянии. Сравнительный анализ образцов 0,5% Pt-III/CN(MГ)-400, 0,5% Pt-I/CN(MГ) и 0,5% Pt-II/CN(MГ) показал, что скорость фотокаталитического выделения водорода в присутствии 0,5% Pt-III/CN(MГ)-400 достигает наибольшего значения (рисунок 2).

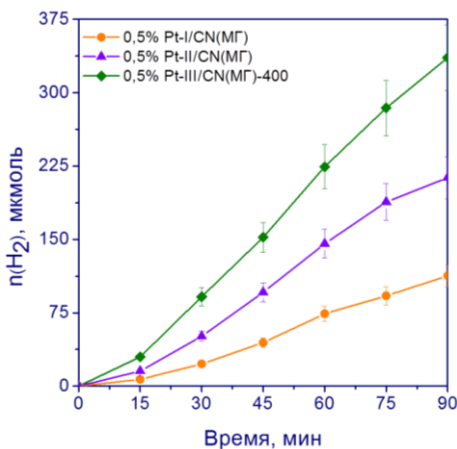


Рисунок 2 – Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода, полученные в присутствии нитрида углерода, поверхность которого модифицировали платиной тремя разными способами. Условия проведения экспериментов: C_{кат} = 0,5 г/л, C(ТЭОА) = 0,76 М, C(NaOH) = 0,1 М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения 56 мВт/см²

Образцы, в которых платину наносили методом I и методом II менее активны, поскольку платина на поверхности обоих катализаторов находится не только в металлическом состоянии, но и в окисленном состоянии 2+ и 4+.

После оптимизации методов нанесения платины на CN(МГ) было проведено сравнение эффективности методов нанесения платины на CN(МЦК) и исследование варьирования содержания наносимой платины. Результаты исследований показали, что образцы нитрида углерода с платиной, нанесенной методом III, имеют более высокую каталитическую активность по сравнению с образцами, на которых платину наносили методами I и II (рисунок 3). Наиболее активным в реакции получения водорода оказался фотокатализатор 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400, его каталитическая активность составила $11,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, кажущаяся квантовая эффективность – 6,7 %.

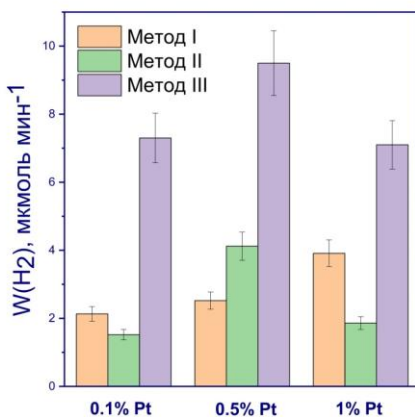


Рисунок 3 – Сравнение эффективности фотокатализаторов z% Pt-I/CN(МЦК), z% Pt-II/CN(МЦК), z% Pt-III/CN(МЦК)-400 на поверхность которых была нанесена платина методами I, II и III. Условия проведения экспериментов: $C_{\text{кат}} = 0,5 \text{ г/л}$, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76 \text{ М}$, $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ М}$, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения светодиода 56 мВт/см^2

Данные, приведенные на рисунке 4, отражают основные тенденции изменений скорости выделения водорода в зависимости от методов получения образцов. 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 4, подтверждают, что метод III нанесения платины позволяет синтезировать наиболее активные катализаторы. Наиболее активный катализатор содержит 0,5% платины. Таким образом, путем оптимизации методов приготовления нитрида углерода и нанесения платины удалось увеличить каталитическую активность в 24 раза, от $0,45 \text{ ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (1% Pt-I/CN(M-600-2)) до $11,4 \text{ ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400). Предложенный метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из 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 ($290 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и его каталитические свойства. Таким образом, платина осуществляет

функцию катализатора гидрирования $g-C_3N_4$, что приводит к улучшению текстурных характеристик $g-C_3N_4$ и фотокаталитической активности.

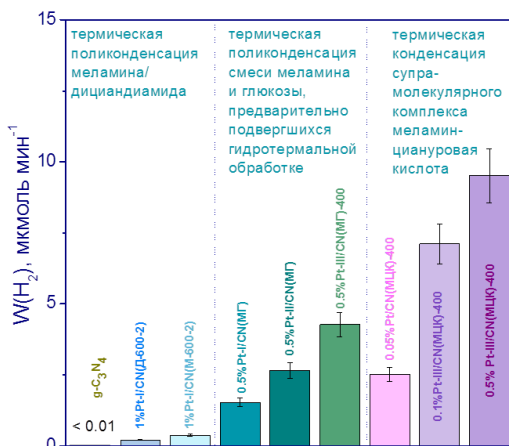


Рисунок 4 – Сопоставление наибольших значений скоростей выделения водорода, измеренных в присутствии фотокатализаторов, синтезированных различными методами

Важно отметить, что для практической реализации фотокаталитического метода выделения водорода необходимо не только получать его в присутствии активных и фотостабильных катализаторов, а также предусмотреть его хранение или преобразование в другой вид энергии. Для этой цели была разработана модельная установка синтеза водорода и его последующего использования в топливном элементе (рисунок 5).

Процесс получения водорода осуществляется в статическом реакторе объемом 1 л с постоянным перемешиванием. Далее водород направляется из реактора через газопровод в топливный элемент. Мультиметр, подключенный к контактам водородного топливного элемента, показывает фактическое напряжение (В), о работе установки свидетельствует загорающийся зеленым светом LED-индикатор, подключенный к контактам. В результате экспериментов можно получить до 2 мл H_2 в минуту и

произвести около 0,3 Вт электроэнергии. Такую простую установку можно рассматривать как модель масштабирования процесса получения водорода, позволяющую перейти от лабораторного уровня к промышленному.

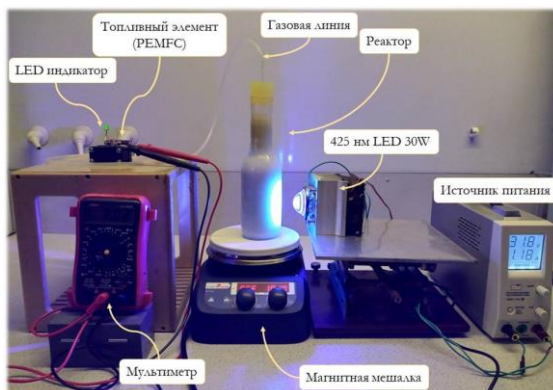


Рисунок 5 – Модельная установка по фотокаталитическому получению водорода с последующим его использованием в топливном элементе с протонообменной мембраной (мощность 2 Вт). Условия проведения эксперимента: V реактора = 1 л, $C_{\text{кат}} = 0,75$ г/л, $C(\text{ТЭОА}) = 0,76$ М, катализатор 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400

В разделе 3.3 была изучена возможность замены платины на другие металлы платиновой группы, такие как палладий и родий. 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 довольно близкие значения к работе выхода Pt, составляющие 5,1 и 5,0 эВ, соответственно.

Подход к нанесению данных металлов был схожим с методом нанесения платины путем хемосорбции нитратного комплекса. В качестве предшественников использовали нитратные комплексы родия и палладия, которые после осаждения на нитрид углерода подвергались восстановлению в токе водорода при 400 °С. Полученные фотокатализаторы были

исследованы в реакции фотокаталитического выделения H_2 . Платиновый сокатализатор дает наибольшее увеличение каталитической активности в реакции получения водорода по сравнению с Pd и Rh (рисунок 6).

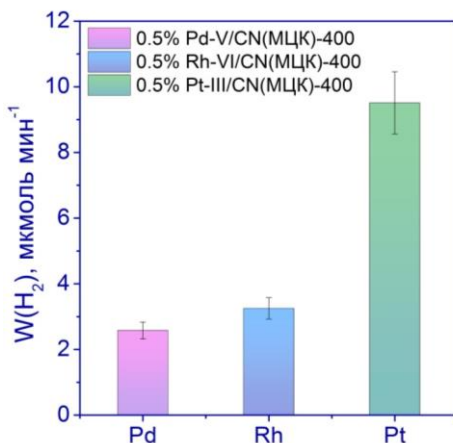


Рисунок 6 – Сравнение эффективности фотокатализаторов 0,5% Pd-V/CN(МЦК)-400, 0,5% Rh-VI/CN(МЦК)-400 и 0,5% Pt-III/CN(МЦК)-400.

Условия проведения экспериментов: $C_{кат} = 0,5$ г/л, $C(ТЭОА) = 0,76$ М, $C(NaOH) = 0,1$ М, длина волны светодиода 428 нм, мощность излучения светодиода 56 мВт/см²

Однако по представленным в литературе данным, можно сделать вывод, что предложенный метод нанесения металлов платиновой группы из их нитратных комплексов позволяет повысить активность так же и катализаторов с Pd и Rh, а не только катализаторов с Pt. К тому же, полученные данные могут служить дальнейшим заданием в исследовании взаимозаменяемости различных металлов платиновой группы в качестве сокатализаторов для получения водорода.

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-C₃N₄. Благодаря восстановлению платины в токе H₂ происходит образование новых пор в g-C₃N₄, 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 AM1.5g, моделирующим солнечный спектр. Разработана модельная установка синтеза H₂, 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.**, Vasichenko 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. **Журенок А.В.** Применение графитоподобного нитрида углерода в качестве фотокатализатора для получения водорода из водно-

- щелочного раствора триэтанолamina / Журенок 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-C₃N₄ 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-C₃N₄ 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.

ЖУРЕНОК Ангелина Владимировна

**РАЗРАБОТКА ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВОДОРОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 09.08.2024. Заказ № 51.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>