

НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

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

Поступило 10.01.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принято к публикации 12.04.2023 г.

В данной работе синтезированы материалы на основе графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом термической обработки смеси меламина и мочевины и исследовано влияние условий синтеза на фотокаталитическую активность образцов в зависимости от соотношения меламина/мочевины. В качестве сокатализатора на поверхность синтезированных образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ наносили платину (1 мас. %). Полученные фотокатализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимом диапазоне, низкотемпературной адсорбции азота. Фотокаталитическую активность определяли в реакции выделения водорода из водного раствора триэтаноламина (10 об. %) при облучении видимым светом ($\lambda = 425$ нм). Найдены оптимальные условия синтеза фотокатализатора 1% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного прокаливанием смеси меламина и мочевины (1 : 3), при использовании которого скорость выделения H_2 составила $5.0 \text{ ммоль г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ с кажущейся квантовой эффективностью 2.5%. Разработанный синтетический подход позволяет получать высокоактивные катализаторы благодаря образованию в процессе синтеза промежуточного супрамолекулярного комплекса меламина–циануровая кислота, который при дальнейшем нагревании превращается в $g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующийся высоким значением удельной поверхности, превышающим $100 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Ключевые слова: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, фотокатализ, получение водорода, видимое излучение

DOI: 10.31857/S2686953523700243, **EDN:** BJBEXX

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

*E-mail: kozlova@catalysis.ru

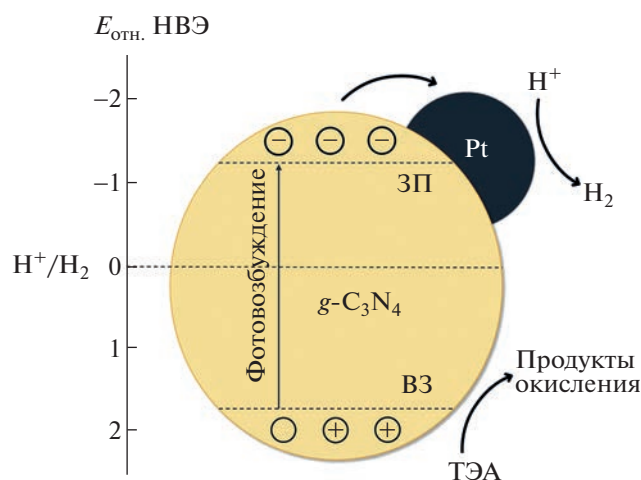


Рис. 1. Схематическое изображение зонной структуры графитоподобного нитрида углерода (НВЭ – нормальный водородный электрод, ВЗ – валентная зона, ЗП – зона проводимости, ТЭА – триэтанолламин).

вые $g\text{-C}_3\text{N}_4$ был использован в качестве фотокатализатора в 2009 г. и с тех пор количество исследований, посвященных данному материалу, неуклонно растет [16]. Сравнительно узкая ширина запрещенной зоны (~ 2.7 эВ), подходящее положение валентной зоны и зоны проводимости позволяющие использовать графитоподобный нитрид углерода в качестве фотокатализатора, в том числе в процессе получения водорода [17, 18] (рис. 1). Кроме того, графитоподобный нитрид углерода является нетоксичным материалом, химически и термически стабильным [15]. Традиционно $g\text{-C}_3\text{N}_4$ получают прокаливанием азотсодержащих предшественников, таких как дициандиамида, цианамид, а также производных тирозина, мочевины и тиомочевины, при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ на воздухе или в атмосфере инертного газа [19–21]. Однако применение данных материалов ограничено из-за низких значений удельной поверхности, а также быстрой рекомбинации электрон-дырочных пар [17, 22]. Следовательно, поиск новых синтетических подходов для получения высокоактивного графитоподобного нитрида углерода является актуальной задачей на сегодняшний день.

Для улучшения функциональных свойств графитоподобного нитрида углерода применяют различные стратегии: изменение ширины запрещенной зоны путем введения ионов металлов [23] и неметаллов [24]; контролируемое введение дефектов, а именно, создание азотных вакансий [25]; создание высокопористых материалов с помощью введения различных темплатов, таких как Al_2O_3 [25], CaCO_3 [27]; нанесение на поверхность металлов для создания эффекта поверхностного плазмонного резонанса [28]. Кроме того, одним

из возможных методов увеличения фотокаталитической активности является сенсбилизация поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ квантовыми точками, такими как CdSe, PbS, и органическими красителями – метиленовым синим, родамином Б и др. [29].

Технология молекулярной сборки рассматривается как эффективный подход к синтезу графитоподобного нитрида углерода, который отличается высокой активностью в реакции фотокаталитического выделения водорода. Супрамолекулярный комплекс меламина–циануровая кислота (МЦК), состоящий из меламина и циануровой кислоты, соединенных водородными связями ($\text{N}\cdots\text{N}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$), образуется при прокаливании смеси меламина/мочевина при температуре около 400°C [30]. Благодаря формированию МЦК при дальнейшем прокаливании происходит образование пористого материала $g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующегося высоким значением площади удельной поверхности. При этом морфологию получаемого материала можно контролировать изменением параметров синтеза, таких как температура обработки, растворитель, азотсодержащий предшественник и т.д. [17].

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

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез фотокатализаторов проводили с использованием следующих реактивов: меламина, 99% (Sigma-Aldrich, США), мочевины, 99% (Acros organics, Бельгия), триэтанолламин, 98% (АО “База № 1 Химреактивов”, Россия) H_2PtCl_6 , 99% (Аурат, Россия), NaBH_4 , 98% (Acros organics, Бельгия).

Синтез серии образцов графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Образцы готовили согласно следующей методике: тигель с навеской необходимого количества меламина и мочевины помещали в муфельную печь с термопрограммируемым нагревом. Нагревали в течение 1 ч до 550°C со скоростью $10^\circ\text{C мин}^{-1}$, а затем выдерживали при заданной температуре 2 ч. Полученный желтый порошок остужали до комнатной температуры. Синтезируемые образцы обозначены аббревиатурой CN (X:Y), где X:Y – массовое отношение меламина и мочевины соответственно. Синтезировали образцы с отношением меламина : мочевины = 1 : 5, 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 5 : 1. В качестве образца

сравнения был приготовлен графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом прокаливании меламина согласно вышеописанной схеме синтеза и обозначен как **CN (1:0)**.

Нанесение платины на поверхность образцов графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного согласно методике, описанной выше, проводили методом химического восстановления H_2PtCl_6 боргидридом натрия. В смесь 300 мг $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в 5–7 мл дистиллированной воды по каплям добавляли 304 мкл 0.05 М раствора H_2PtCl_6 , перемешивали в течение 1 ч. К полученной суспензии приливали двукратный избыток 0.05 М раствор NaBH_4 и перемешивали в течение часа. Осадок промывали дистиллированной водой 4 раза, сушили при температуре 50°C в течение 1 ч. Таким образом получали катализаторы состава 1 мас. % Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Для фотокатализаторов фактическое содержание платины контролировали методом АЭС с ИСП (атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой) (iCAP-6500, Thermo Scientific, США), отклонение от заложенного значения не превышало 5%. Образцы полученных фотокатализаторов обозначены как **Pt-CN (X:Y)**.

Изучение физико-химических свойств образцов

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

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

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

где R — коэффициент отражения, %. Оптическую ширину запрещенной зоны оценивали в координатах

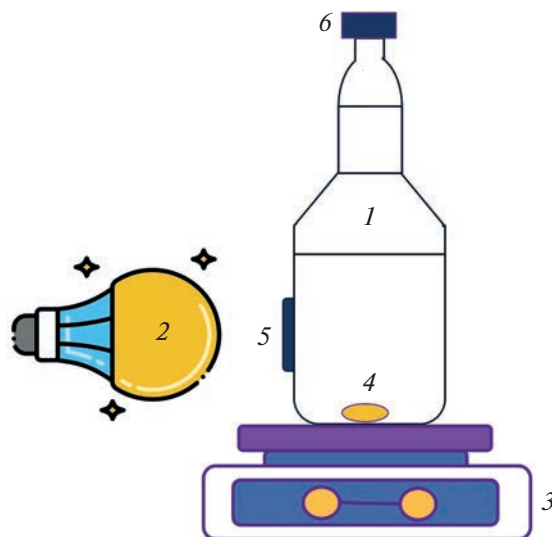


Рис. 2. Схема установки для фотокаталитического выделения водорода: 1 — реактор цилиндрической формы, 2 — LED-источник ($\lambda = 425$ нм), 3 — магнитная мешалка, 4 — магнитный мешалочник, 5 — кварцевое окошко, 6 — проботборник.

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

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

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

Кажущуюся квантовую эффективность (Φ) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{2 \cdot W(\text{H}_2)}{N_{\text{фотонов}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где $W(\text{H}_2)$ — скорость фотокаталитического выделения водорода (моль мин^{-1}), $N_{\text{фотонов}}$ — число фо-

Таблица 1. Физико-химические свойства приготовленных фотокатализаторов, где E_g — ширина запрещенной зоны, $S_{\text{БЭТ}}$ — площадь удельной поверхности, определенная методом БЭТ

№	Аббревиатура	L_a^a , нм	L_c^b , нм	d_{Pt} , нм	d_{002} , Å	E_g , эВ	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² г ⁻¹
1	Pt-CN (1:5)	1.7 ± 0.2	6.5 ± 0.7	3.1 ± 0.3	3.23 ± 0.01	2.74 ± 0.03	22 ± 1
2	Pt-CN (1:3)	1.8 ± 0.2	4.9 ± 0.5	3.1 ± 0.3	3.23 ± 0.01	2.71 ± 0.04	116 ± 5
3	Pt-CN (1:2)	4.1 ± 0.4	4.9 ± 0.5	4.8 ± 0.5	3.25 ± 0.01	—	54 ± 3
4	Pt-CN (1:1)	4.1 ± 0.4	6.7 ± 0.7	4.7 ± 0.5	3.24 ± 0.01	—	61 ± 3
5	Pt-CN (5:1)	4.1 ± 0.4	6.1 ± 0.6	4.4 ± 0.4	3.25 ± 0.01	2.54 ± 0.03	32 ± 2
6	Pt-CN (1:0)	4.6 ± 0.5	9.0 ± 0.9	3.9 ± 0.4	3.25 ± 0.01	2.65 ± 0.03	20 ± 1

^a Средний размер кристаллитов в плоскости слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$. ^b Средний размер кристаллитов перпендикулярно плоскости слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

тонов падающего излучения (фотон с⁻¹). Число фотонов составило 330 ммоль фотон мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

На рентгенограмме (рис. 3) присутствуют два характерных для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ дифракционных пика при $2\theta \approx 13^\circ$ и 27° , которые соответствуют отражению от плоскости (100) и (002). Рефлекс с наибольшей интенсивностью при 27° обусловлен межслоевой укладкой орторомбических колец в структуре графитоподобного нитрида углерода, а

рефлекс (100) при $2\theta \approx 13^\circ$ соответствует структуре упаковки три-*s*-триазиновых колец. Стоит отметить, что пик дифракции, расположенный при $2\theta \approx 13^\circ$, не смещается при изменении условий синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что указывает на одинаковое расстояние между три-*s*-триазиновыми кольцами в плоскости (002) для всех исследуемых образцов. Было показано, что интенсивность пиков дифракции отличается в зависимости от массового соотношения исходных азотсодержащих соединений. Интенсивность рефлекса (002) возрастает при увеличении общего содержания меламина в исходной смеси меламина/мочевина. Кроме того, при увеличении содержания мочевины в исходной смеси происходит уменьшение межплоскостного расстояния d_{002} с 3.25 до 3.23 Å. Уменьшение данного межплоскостного расстояния характеризует более высокую кристалличность и, соответственно, перенос носителей заряда между слоями графитоподобного нитрида углерода происходит лучшим образом [29]. При этом ранее было показано, что атомы кислорода в структуре мочевины индуцируют процесс конденсации в $g\text{-C}_3\text{N}_4$, а также обеспечивают структурную целостность в формировании наноструктур графитоподобного нитрида углерода [32].

Для всех образцов были рассчитаны параметры L_a (ОКР в плоскости) и L_c (ОКР перпендикулярно плоскости) по уравнению Шеррера (табл. 1). Согласно результатам, представленным в табл. 1, при переходе от чистого меламина и увеличении содержания мочевины в исходной смеси меламина/мочевина до 1 : 3, значительно уменьшается параметр L_c , что характеризует более плотную упаковку слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$, при этом при дальнейшем росте содержания мочевины (1 : 5) L_c растет. При этом параметр L_a монотонно падает с ростом количества мочевины. Следует отметить, что согласно данным РФА, размеры частиц платины варьируются от 3.1 до 4.8 нм.

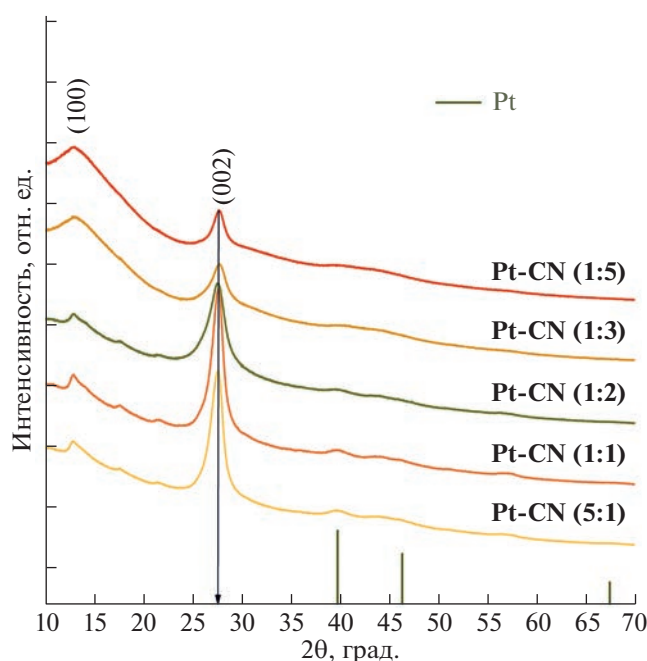


Рис. 3. Рентгенограммы для образцов серии Pt-CN (X:Y).

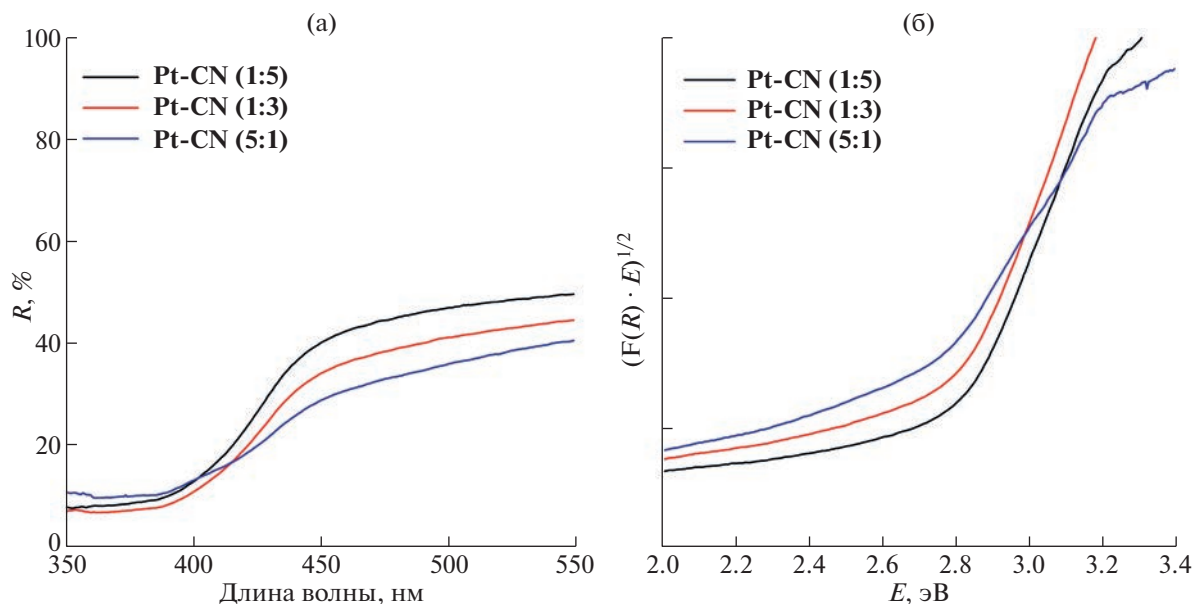


Рис. 4. Электронные спектры диффузного отражения УФ-видимой спектроскопии (а) и графики зависимости $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ от E для катализаторов серии **Pt-CN (X:Y)**.

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

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

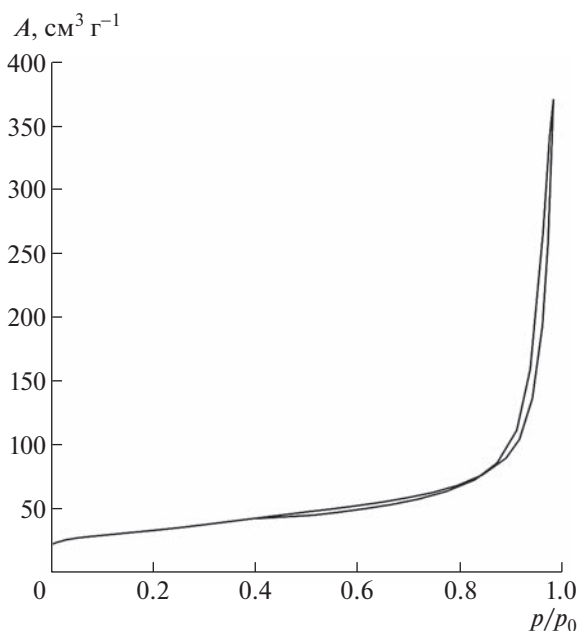


Рис. 5. Изотерма адсорбции N_2 для образца **Pt-CN (1:3)**. P – Давление адсорбата, p_0 – давление насыщенных паров адсорбата, p/p_0 – относительное давление паров адсорбата.

Были исследованы текстурные свойства синтезированных фотокатализаторов. Показано, что при увеличении содержания мочевины до отношения меламина : мочевина = 1 : 3 удельная поверхность $g-C_3N_4$ значительно растет: с 20 до $116 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а при дальнейшем росте содержания мочевины (до 1 : 5) – падает до значения $22 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Для катализатора **Pt-CN (1:3)** полученная изотерма адсорбции N_2 (рис. 5) относится к типу IV, где начальный участок указывает на протекание полимолекулярной адсорбции, а петля гистерезиса свидетельствует о процессе капиллярной конденсации в мезопорах. Согласно данным экспериментов, объем пор материала составил $0.57 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, а средний диаметр пор – 20 нм, что также свидетельствует о наличии мезопористой структуры.

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

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

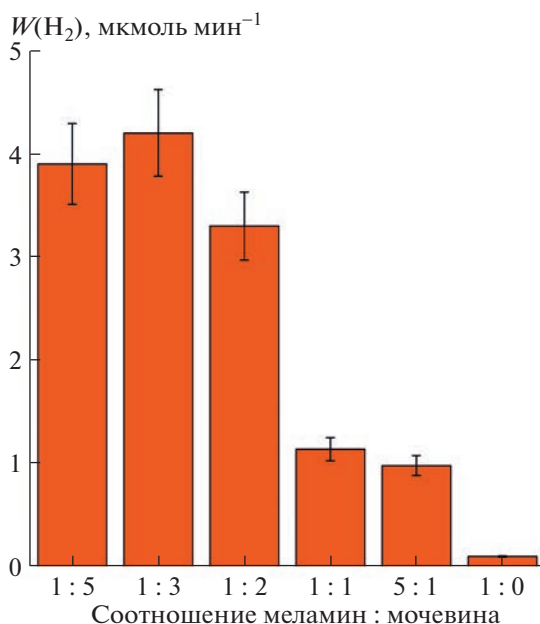


Рис. 6. Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от соотношения меламина : мочевины для катализаторов серии **Pt-CN (X:Y)**. Условия эксперимента: 10 об. % водный раствор ТЭА, масса катализатора $m_{\text{кат}} = 50$ мг, объем суспензии $V_{\text{суп}} = 100$ мл, $\lambda = 425$ нм.

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

Как показано на рис. 6, скорость фотокаталитического выделения водорода из водного раствора ТЭОА при добавлении **Pt-CN (1:0)**, полученного прокаливанием меламина при 550°C в течение 2 ч, составила 0.1 мкмоль мин⁻¹. Напротив, фотокаталитическая активность образцов серии **Pt-CN (X:Y)**, полученных прокаливанием смеси меламина/мочевина в тех же условиях, значительно возрастает. При совместном прокаливании смеси меламина и мочевины происходит разложение мочевины с образованием циануровой кислоты, в результате чего посредством водородных связей происходит формирование супрамолекулярного комплекса меламина–циануровая кислота (МЦК). Дальнейшее нагревание приводит к превращению МЦК в графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с развитой системой пор благодаря выделению газов (NH_3 , CO_2 и др.) [35]. Подобное заключение подтверждается данными по удельной поверхности, представленными в табл. 1.

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

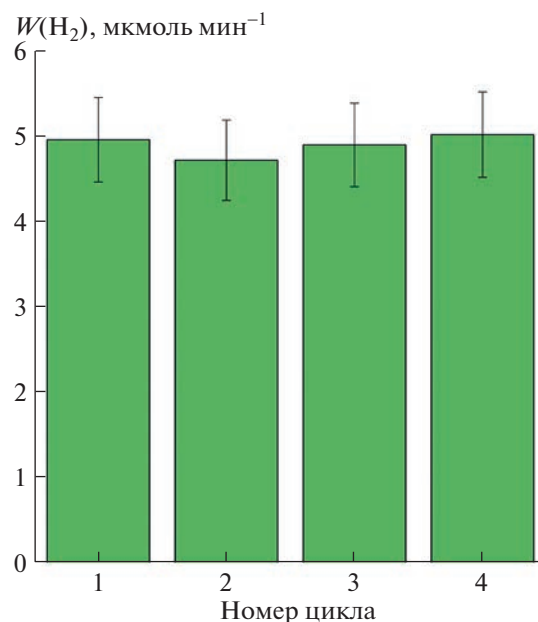


Рис. 7. Исследование стабильности фотокатализатора **Pt-CN (1:3)** в реакции получения водорода. Условия эксперимента: 10 об. % раствор ТЭА в воде, $m_{\text{кат}} = 50$ мг, $V_{\text{суп}} = 100$ мл, $\lambda = 425$ нм, длительность одного цикла 1.5 ч.

его эффективность в реакции выделения водорода в 42 раза выше, чем при использовании фотокатализатора **Pt-CN (1:0)**, который получен только из меламина, прокаленного в тех же условиях. Дальнейшее увеличение содержания мочевины в смеси с меламином при прокаливании привело к незначительному снижению активности для фотокатализатора **Pt-CN (1:5)**. Анализируя совокупность характеристик исследованных катализаторов, установлено, что катализатор **Pt-CN (1:3)** обладает оптимальными параметрами, такими как высокое значение площади поверхности фотокатализатора, равное 116 м² г⁻¹, плотная упаковка слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующаяся значением параметра $L_c = 4.9$ нм, и высокая кристалличность, характеризующаяся значением межплоскостного расстояния $d_{002} = 3.23$ Å, при которых процесс фотокаталитического выделения водорода является наиболее эффективным. Ширина запрещенной зоны фотокатализатора **Pt-CN (1:3)** составила 2.71 эВ, что обуславливает эффективное поглощение излучения видимого диапазона.

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

Таблица 2. Сравнение активности синтезированных образцов с ранее опубликованными данными

№	Образец	Метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$	Источник излучения	Донор электронов	$W(\text{H}_2)$, ммоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$	Φ , %	Ссылка
1	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Предобработка меламина при 200°C в течение 12 ч. Прокаливание смеси меламина/мочевина (2 : 2): 550°C, 1.5 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda > 420$ нм)	15 об. % ТЭА	0.6	1.1	[33]
2	0.5 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание меламина: 550°C, 2 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	20 об. % ТЭА	1.1	—	[36]
3	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание смеси меламина/хлорид аммония: 550°C, 4 ч (скорость нагрева 5°C мин ⁻¹). Прокаливание продукта: 620°C, 2 ч	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	10 об. % ТЭА	4.3	3.0	[37]
4	3 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание мочевины: 550°C, 4 ч (скорость нагрева 2.5°C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	15 об. % ТЭА	0.76	—	[38]
5	3 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание мочевины: 550°C, 3 ч (скорость нагрева 2.5°C мин ⁻¹). Прокаливание продукта: 500°C, 3 ч	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda > 420$ нм)	15 об. % ТЭА	4.3	—	[34]
6	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание смеси мочевины/глюкоза: 500°C, 2 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 350 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	15 об. % ТЭА	0.21	0.9	[39]
7	3 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание меламина: 550°C, 4 ч (скорость нагрева 5°C мин ⁻¹). Прокаливание продукта: 530°C, 30 мин	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	10 об. % ТЭА	1.43	—	[40]
8	3 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание мочевины: 550°C, 2 ч (скорость нагрева 9 °C мин ⁻¹)	Источник видимого света 250 Вт (λ не указана)	10 об. % ТЭА	0.16	—	[41]
9	0.5 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание меламина: 550°C, 4 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе лампа 300 Вт (λ не указана)	10 об. % ТЭА	1.4	—	[42]
10	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание мочевины: 550°C, 3 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 400$ нм)	10 об. % ТЭА	0.56	—	[43]
11	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание меламина: 500°C, 2 ч (скорость нагрева 2°C мин ⁻¹). Прокаливание продукта с гипофосфитом натрия: 350°C, 1 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	10 об. % ТЭА	0.32	—	[44]
12	0.5 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание цианурата меламина: 550°C, 1 ч (скорость нагрева 1°C мин ⁻¹)	LED-источник 450 мВт см ² ($\lambda = 425$ нм)	10 об. % ТЭА	8.5	5.0	[15]
13	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание смеси меламина/мочевина (1 : 3): 550°C, 2 ч (скорость нагрева 10°C мин ⁻¹)	LED-источник 450 мВт см ² ($\lambda = 425$ нм)	10 об. % ТЭА	5.0	2.5	Наст. работа

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

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

Анализ литературных данных (табл. 2) показывает, что значение активности и квантовой эффективности разработанного в настоящей работе фотокатализатора превосходят показатели для большинства систем на основе платинированного графитоподобного нитрида углерода, описанных в литературе, несмотря на то, что в ряде случаев в качестве источника излучения используются мощные ксеноновые лампы без каких-либо светофильтров и фотокатализаторы с высоким содержанием платины (до 3 мас. %). Ранее нами были разработаны два метода синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$: с предварительной гидротермальной обработкой смеси меламина и глюкозы и дальнейшей термической обработкой образовавшегося материала при температуре 550°C , а также путем прокаливании при 550°C цианурата меламина, полученного, в свою очередь, взаимодействием меламина и циануровой кислоты [15, 45]. В обоих случаях платину наносили путем хемосорбции нитрато-комплексов платины с последующим восстановлением в токе водорода. Активность этих фотокатализаторов составила 5.1 ммоль $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ [45] и 11 ммоль $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ [15] соответственно, что выше, чем для систем, описанных в настоящей работе. Однако следует отметить, что предложенный в рамках данной работы одностадийный метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ намного проще в исполнении и не требует использования дорогостоящих предшественников, что, безусловно, определяет его практическую ценность, а фотокаталитическая активность синтезированных образцов сравнима с материалами, полученными описанными выше прецизионными методами [15, 45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый простой метод синтеза высокоактивных катализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, состоящий в прокаливании смеси меламина/мочевина с последующим нанесением платины. В процессе прокаливании происходит образование супрамолекулярного комплекса меламина—циануровая кислота, который при дальнейшем нагревании превращается в графитоподобный нитрид углерода, характеризующийся высоким значением площади удельной поверхности. Кроме того, использование смеси меламина : мочевина позволяет получать графитоподобный нитрид углерода с плотной упаковкой и высокой кристалличес-

костью, что благоприятно влияет на фотокаталитические свойства синтезированных материалов. В реакции образования водорода из водного раствора триэтаноламина под действием видимого света с $\lambda = 425 \text{ нм}$ максимальную каталитическую активность 5.0 ммоль $\text{H}_2 \text{ г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ с кажущейся квантовой эффективностью 2.5% проявил фотокатализатор **Pt-CN (1:3)** на основе смеси меламина : мочевина = 1 : 3. В реакции фотокаталитического выделения водорода предложенный нами фотокатализатор проявил высокую стабильность. Анализ литературных данных показал, что полученный образец не уступает по целевым параметрам известным подобным системам. Создание с использованием несложных синтетических подходов и недорогих предшественников активных и стабильных фотокатализаторов получения водорода под действием видимого света открывает перспективы развития новых направлений альтернативной энергетики.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

8. Morozkov G.V., Abel A.S., Filatov M.A., Nefedov S.E., Roznyatovsky V.A., Cheprakov A.V., Mitrofanov A.Yu., Ziankou I.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Michalak J., Bucher C., Bonnevot L., Bessmertnykh-Lemeune A. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 13612–13630. <https://doi.org/10.1039/D2DT01364A>
9. Wang X., Chen L., Chong S.Y., Little M.A., Wu Y., Zhu W.H., Clowes R., Yan Y., Zwijnenburg M.A., Sprick R.S., Cooper A.I. // Nature Chem. 2018. V. 10. P. 1180–1189. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0141-5>
10. Hu Z., Shen Z., Jimmy C.Y. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 588–613. <https://doi.org/10.1039/C6GC02825J>
11. Corredor J., Rivero M.J., Rangel C.M., Gloaguen F., Ortiz I. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2019. V. 94. P. 3049–3063. <https://doi.org/10.1002/jctb.6123>
12. Matsumura M., Saho Y., Tsubomura H. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3807–3808. <https://doi.org/10.1021/j100243a005>
13. Hayat A., Syed J.A.S., Al-Sehemi A.G., El-Nasser K.S., Taha T.A., Al-Ghamdi A.A., Amin M.A., Ajmal Z., Iqbal W., Palamanit A., Medina D.I., Nawawi W.I., Sohail M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 10837–10867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.252>
14. Zhu B., Cheng B., Fan J., Ho W., Yu J. // Small Struct. 2021. V. 2. P. 2100086. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202100086>
15. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136721. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136721>
16. Wang X., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J.M., Domen K., Antonietti M. // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
17. Ye S., Wang R., Wu M.Z., Yuan Y.P. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. P. 15–27. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.08.173>
18. Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Sheven D., Eltsov I., Asanov I., Sidorenko N., Saraev A., Gerasimov E., Kurenkova A., Kozlova E. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 35600–35612. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C07485>
19. Cao S., Low J., Yu J., Jaroniec M. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>
20. Zhong Y., Wang Z., Feng J., Yan S., Zhang H., Li Z., Zou Z. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 295. P. 253–259. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.01.008>
21. Zhu B., Xia P., Ho W., Yu J. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 344. P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.03.086>
22. Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 346. <https://doi.org/10.3390/IJMS24010346>
23. Han C., Gao Y., Liu S., Ge L., Xiao N., Dai D., Xu B., Chen C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 22765–22775. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.07.154>
24. Tian X., Sun Y.-J., He J.-Y., Wang X.-J., Zhao J., Qiao, S.-Z., Li F.-T. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 7628–7635. <https://doi.org/10.1039/C9TA00129H>
25. Niu P., Yin L.C., Yang Y.Q., Liu G., Cheng H.M. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 8046–8052. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201404057>
26. Bian S.W., Ma Z., Song W.G. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 8668–8672. <https://doi.org/10.1021/JP810630K>
27. Wang J., Zhang C., Shen Y., Zhou Z., Yu J., Li Y., Wei W., Liu S., Zhang Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 5126–5131. <https://doi.org/10.1039/C4TA06778A>
28. Zhuang J., Lai W., Xu M., Zhou Q., Tang D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 8330–8338. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B01923>
29. Li X., Wen J., Low J., Fang Y., Yu J. // Sci. China Mater. 2014. V. 57. P. 70–100. <https://doi.org/10.1007/S40843-014-0003-1>
30. Li R., Cui X., Bi J., Ji X., Li X., Wang N., Huang Y., Huang X., Hao H. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 23459–23470. <https://doi.org/10.1039/d1ra03524j>
31. de Ávila S.G., Logli M.A., Matos J.R. // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2015. V. 42. P. 666–671. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2015.10.001>
32. Cui Y., Zhang J., Zhang G., Huang J., Liu P., Antonietti M., Wang X. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13032–13039. <https://doi.org/10.1039/C1JM11961C>
33. Xu Q., Ma D., Yang S., Tian Z., Cheng B., Fan J. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 495. P. 143555. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.143555>
34. Li Y., Zhong J., Li J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 39886–39897. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.09.147>
35. Wang X., Zhou C., Shi R., Liu Q., Waterhouse G.I.N., Wu L., Tung C.H., Zhang T. // Nano Res. 2019. V. 12. P. 2385–2389. <https://doi.org/10.1007/S12274-019-2357-0>
36. Ding J., Sun X., Wang Q., Li D., Li X., Li X., Chen L., Zhang X., Tian X., Ostrikov K. // J. Alloys Compd. 2021. V. 873. P. 159871. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.159871>
37. Han C., Su P., Tan B., Ma X., Lv H., Huang C., Wang P., Tong Z., Li G., Huang Y., Liu Z. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 581. P. 159–166. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.07.119>
38. Rao F., Zhong J., Li J. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 1439–1445. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.09.130>
39. Xu Q., Cheng B., Yu J., Liu G. // Carbon. 2017. V. 118. P. 241–249. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.03.052>
40. Yang L., Huang J., Shi L., Cao L., Yu Q., Jie Y., Fei J., Ouyang H., Ye J. // Appl. Catal. B. 2017. V. 204.

- P. 335–345.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.11.047>
41. Alcudia-Ramos M.A., Fuentes-Torres M.O., Ortiz-Chi F., Espinosa-González C.G., Hernández-Como N., García-Zaleta D.S., Kesarla M.K., Torres-Torres J.G., Collins-Martínez V., Godavarthi S. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 38–45.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.08.228>
 42. Bi L., Zhang R., Zhang K., Lin Y., Wang D., Zou X., Xie T. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 15137–15145.
<https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHE-MENG.9B04153>
 43. Zhang S., Gao M., Zhai Y., Wen J., Yu J., He T., Kang Z., Lu S. // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 622. P. 662–674.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2022.04.165>
 44. Lin Q., Li Z., Lin T., Li B., Liao X., Yu H., Yu C. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2020. V. 28. P. 2677–2688.
<https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2020.06.037>
 45. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. P. 11326–11340.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.09.253>

A NEW STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF HIGHLY ACTIVE CATALYSTS BASED ON $g\text{-C}_3\text{N}_4$ FOR THE PHOTOCATALYTIC PRODUCTION OF HYDROGEN UNDER VISIBLE LIGHT

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

^a*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: kozlova@catalysis.ru*

In this work, materials based on graphite-like carbon nitride were synthesized by thermal treatment of a mixture of melamine and urea and the effect of synthesis conditions on the photocatalytic activity of the samples was studied. As a cocatalyst, platinum (1 wt. %) was deposited on the surface of the synthesized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples. The photocatalysts were characterized by X-ray phase analysis, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy in the UV and visible range, and low-temperature nitrogen adsorption. Photocatalytic activity was determined in the reaction of hydrogen evolution from an aqueous solution of triethanolamine (10 vol. %) under visible light irradiation ($\lambda = 425$ nm). The optimal conditions for the synthesis of the photocatalyst 1% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$, obtained by calcination of a mixture of melamine and urea (1 : 3), were found, using which the rate of H_2 evolution was $5.0 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ with an apparent quantum efficiency of 2.5%. The developed synthetic approach makes it possible to obtain highly active catalysts due to the formation of an intermediate supramolecular melamine-cyanuric acid complex during the synthesis, which, upon further heating, turns into $g\text{-C}_3\text{N}_4$, which is characterized by a high specific surface area exceeding $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Keywords: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, photocatalysis, hydrogen production, visible light