

УДК 541.145

## НОВЫЙ ДВУХСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА УГЛЕРОДА, ДОПИРОВАННОГО ХЛОРОМ, ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ГЕНЕРИРОВАНИЯ ФОТОТОКА

© 2023 г. А. В. Журенко<sup>а</sup>, Д. В. Марковская<sup>а, \*</sup>, К. О. Потапенко<sup>а</sup>, Н. Д. Сидоренко<sup>а</sup>, С. В. Черепанова<sup>а</sup>, А. А. Сараев<sup>а</sup>, Е. Ю. Герасимов<sup>а</sup>, Е. А. Козлова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: [madiva@catalysis.ru](mailto:madiva@catalysis.ru)

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 25.01.2023 г.

Принята к публикации 26.01.2023 г.

В ходе работы впервые синтезирован графитоподобный нитрид углерода, допированный хлором, по двухстадийному методу. На первой стадии проводили гидротермальную обработку меламина глюкозой, на второй предшественник прокачивали в смеси с хлоридом аммония. Полученные образцы изучены комплексом физико-химических методов, таких как рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия диффузного отражения, фотоэлектрохимические методы. Все синтезированные фотокатализаторы исследованы в реакции фотокаталитического выделения водорода из водно-щелочного раствора триэтанол-амина. Наибольшие значения скорости выделения водорода и плотности тока короткого замыкания зафиксированы для фотокатализатора, приготовленного путем прокачивания смеси, состоящей из 30% хлорида аммония и 70% меламина. Каталитическая активность этого образца составила 1332 мкмоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup> и превысила аналогичную величину для нитрида углерода, полученного прокачиванием меламина без предварительной обработки, в 22 раза.

**Ключевые слова:** нитрид углерода, допирование хлором, выделение водорода, фотокатализ, фототок, видимое излучение

DOI: 10.31857/S0453881123030139, EDN: FYKGLV

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач, стоящих перед современным обществом, является широкое развитие альтернативной энергетики и процессов получения энергии наиболее безопасными для окружающей среды методами [1]. С этой точки зрения целесообразно рассматривать водород в качестве топлива. Водород обладает наибольшей удельной теплотой сгорания, при этом выделяется вода, не оказывающая вредного воздействия на окружающую среду. Кроме этого, водород – один из самых распространенных элементов на Земле, вследствие чего для его получения можно использовать соединения различной природы, начиная

от простейших углеводородов и воды и заканчивая сложными по составу смесями по типу биомассы [2]. Следует отметить, что инфраструктура для транспорта водорода до места потребления довольно схожа с инфраструктурой, используемой при транспортировке газа [1]. Таким образом, перед исследователями стоят вопросы о синтезе и хранении водорода. Особое внимание стоит уделить методам, позволяющим получать водород не только в промышленных, но и в менее крупных масштабах – для локального потребления или в удаленных местах.

С этой точки зрения одним из перспективных методов является фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических и неорганических веществ. Механизмы фотокатализа позволяют совмещать синтез водорода и разложение примесей, что способствует дополнительной очистке воды [1, 3, 4]. В качестве фотокатализаторов чаще всего выступают полупроводнико-

**Сокращения и обозначения:** РФА – рентгенофазовый анализ; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ОКР – область когерентного рассеяния; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

вые материалы, активные к действию видимого света, составляющего большую часть солнечного спектра [5–10]. В настоящее время исследователи активно изучают углеродсодержащие материалы, такие как графитоподобный нитрид углерода [11, 12]. Нитрид углерода обладает высокой электронной проводимостью, устойчив к действию кислот и щелочей, стабилен в широком интервале температур [11, 12]. Однако данный фотокатализатор имеет два принципиальных недостатка, которые серьезно ограничивают его практическое применение, – низкую удельную поверхность и высокую скорость рекомбинации электрон-дырочных пар [13–21]. Удельную площадь поверхности можно повысить, проводя синтез в присутствии темплатов [13, 14]. При сгорании таких соединений происходит формирование упорядоченной и развитой текстуры катализатора, что отражается в больших значениях площади поверхности и объема пор материалов. Скорость рекомбинации электрон-дырочных пар можно уменьшить путем изменения электронной структуры проводника. Для этого используются способы, ранее доказавшие свою эффективность по отношению к другим полупроводниковым катализаторам, простейшим из которых является допирование нитрида углерода посторонними ионами металлов и неметаллов [15, 16]. Существенным недостатком применения металлов является низкая стабильность полученных фотокатализаторов и возможность изменения степени окисления металлов под воздействием температуры в процессе приготовления и функционирования фотокатализаторов [17]. Вследствие этого допирование неметаллами используется более широко. Наибольшее количество работ посвящено внедрению в структуру нитрида углерода бора, фосфора и фтора [18–21]. Допирование другими галогенами, например, хлором, исследовано в гораздо меньшей степени. Однако для хлора характерно высокое значение электроотрицательности, что приводит при допировании к наиболее сильным изменениям электронной структуры полупроводников. Поэтому фотокатализаторы на основе нитрида углерода, допированные атомами хлора, представляют собой интересные объекты для изучения. Следует отметить, что в настоящее время исследователи редко совмещают в одном синтезе оба подхода для улучшения характеристик нитрида углерода [22]. В связи с этим целью представленной работы является изучение фотокатализаторов на основе нитрида углерода, допированного хлором, получаемых по методике двухстадийного синтеза, позволяющего одновременно улучшить текстуру катализатора и его электронные свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление фотокатализаторов*

Фотокатализаторы синтезировали методом термической полимеризации меламина, предварительно подвергнутого гидротермальной обработке. На первом этапе смесь, состоящую из 15 г меламина, 104 мг D-глюкозы и воды обрабатывали в ультразвуковой ванне, после чего помещали в автоклав на 12 ч при температуре 180°C (фактор заполнения автоклава – 60%) [23]. Образовавшийся осадок промывали несколько раз водой, этанолом и высушивали в течение 4 ч в токе воздуха при 60°C. На втором этапе смесь общей массой 2 г, состоящую из меламина и хлорида аммония, прокаливали при 550°C в течение 2 ч [24]. Полученные образцы промывали и высушивали аналогично первому этапу синтеза. Приготовленные по такой методике фотокатализаторы далее в тексте статьи обозначены как  $y\%$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , где  $y$  – массовое содержание хлорида аммония в смеси перед прокаливанием.

Для проведения фотокаталитических испытаний на поверхность образцов наносили 1 мас. % платины методом химического восстановления платинохлороводородной кислоты боргидридом натрия [24].

### *Изучение физико-химических свойств образцов*

Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия), медное излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , длина волны  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Спектры записывали в интервале углов  $2\theta = 15^\circ\text{--}65^\circ$  методом сканирования по точкам с шагом сканирования  $0.05^\circ$ , время накопления в точке – 10 с. Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре UV-250 (“Shimadzu”, Япония), оборудованном приставкой диффузного отражения ISR-240A. Измерения осуществляли в диапазоне длин волн от 250 до 800 нм, в качестве образца сравнения применяли сульфат бария. Текстурные характеристики фотокатализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-6B (“Quantachrome”, США). Исследование химического состава образцов выполняли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре фирмы SPECS SurfaceNanoAnalysisGmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение  $\text{AlK}_\alpha$  ( $h\nu = 1486.61 \text{ эВ}$ ). Обработку данных производили с помощью пакета программ CasaXPS. Форму пиков аппроксимировали симметричной функцией, полученной сум-

мированием функций Гаусса и Лоренца. Микроструктуру фотокатализаторов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ThemisZ (“Thermo Fisher Scientific”, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Микрофотографии были сделаны с помощью сенсора Ceta 16 CCD (“Thermo Fisher Scientific”, США).

Фотоэлектрохимические свойства образцов исследовали в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода применяли токопроводящее стекло FTO, на поверхность которого методом нанесения из капель закрепляли 30 мг фотокатализатора. Противоеlectродом была латунь с нанесенным слоем сульфида меди (I). Измерения проводили на потенциостате-гальваностате Р-45Х (Россия) с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М в растворе электролита, приготовленного путем добавления к 1 М раствору сульфида натрия эквимолярного количества серы и хлорида натрия (0.1 М). Для улучшения контактов электроды сжимали. Фотоэлектрохимическую ячейку освещали 425-LED (мощность излучения 20 мВт/см<sup>2</sup>). Все образцы были изучены методом циклической вольтамперометрии (скорость развертки потенциала – 0.02 В/с, диапазон изменения потенциала от –0.8 до 0.8 В), методом спектроскопии импеданса (диапазон изменения частот – 0.8–10<sup>5</sup> Гц, амплитуда – 10 мВ, потенциал – 200 мВ) и методом Мотт–Шоттки (диапазон потенциалов от –0.6 до 0.6 В, амплитуда – 10 мВ, частота – 1000 Гц).

#### Измерение каталитической активности

Фотокаталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакции выделения водорода из водно-щелочных растворов триэаноламина. Реакционную смесь, состоящую из 10 об. % триэаноламина, 0.1 М гидроксида натрия и 50 мг фотокатализатора, продували аргоном до полного удаления кислорода, после чего освещали 2 ч светодиоидом с длиной волны 425 нм и мощностью излучения 20 мВт/см<sup>2</sup>. Количество выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии (“Хромос”, Россия), пробы отбирали каждые 15 мин. По величине тангенса угла наклона линейной части кинетической кривой судили о значении каталитической активности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические свойства приготовленных катализаторов

Приготовленные фотокатализаторы изучали комплексом физико-химических методов, основные характеристики образцов приведены в табл. 1. Фазовый состав фотокатализаторов исследовали методом РФА. Полученные рентгенограммы

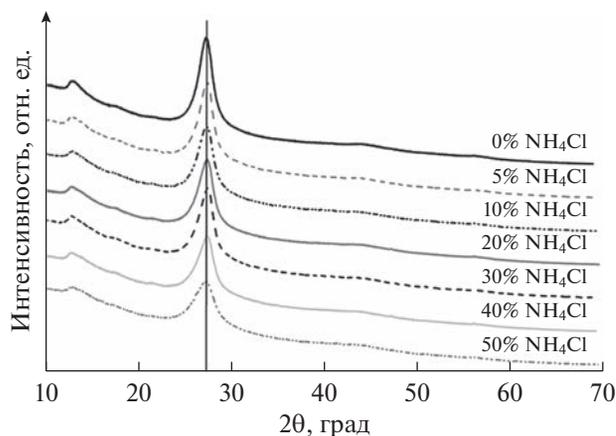


Рис. 1. Рентгенограммы фотокатализаторов, полученные прокаливанием смеси с различным массовым содержанием хлорида аммония у% NH<sub>4</sub>Cl.

представлены на рис. 1. На рентгенограммах образцов присутствуют два пика в районе 13° (плоскость (100)) и 27° (плоскость (002)), характерные для фазы графитоподобного нитрида углерода. Положение пика в районе 27° (кристаллографическая плоскость (002), табл. 1) смещается в зависимости от содержания хлорида аммония, добавленного на стадии приготовления реакционной смеси, что может свидетельствовать о внедрении атомов хлора в структуру нитрида углерода. Дополнительно были рассчитаны характерные размеры слоистого материала в двух направлениях:  $L_a$  – расстояние между три-с-триазиновыми единицами полимера – и  $L_c$  – расстояние между слоями полимера в плоскости, перпендикулярной слою, в котором расположены три-с-триазиновые единицы [24], результаты приведены в табл. 1. С увеличением количества хлорида аммония, внедряемого в структуру, в целом, наблюдаются тенденции к уменьшению характерных расстояний  $L_a$  и  $L_c$ . Особенно ярко это проявляется для образцов, в состав смеси для прокаливания которых входит до 20% хлорида аммония. Для образцов, в которых содержание хлорида аммония варьируется от 30 до 50%, параметр  $L_a$  принимает примерно постоянное значение 4.2–4.6 нм. Это может быть связано либо с количеством хлора, внедренного в структуру, либо с формированием пористой структуры при выгорании хлорида аммония как темплата.

Оптические свойства фотокатализаторов изучали методом спектроскопии диффузного отражения. Соответствующие спектры приведены на рис. 2. Все образцы поглощают свет в видимой области и являются потенциально активными фотокатализаторами и электродами. Из данных спектроскопии диффузного отражения рассчитали край поглощения и ширину запрещенной зо-

**Таблица 1.** Основные физико-химические свойства приготовленных фотокатализаторов

$w(\text{NH}_4\text{Cl}), \%$	$L_a, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$	$E_g, \text{эВ}$	$\lambda, \text{нм}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$
0	5.9	5.3	$2.7 \pm 0.1$	$457 \pm 20$	11.2	0.05
5	5.9	5.3	$2.75 \pm 0.07$	$451 \pm 11$	21.9	0.09
10	4.4	4.7	$2.8 \pm 0.2$	$451 \pm 24$	20.1	0.10
20	4.2	4.8	$2.8 \pm 0.1$	$448 \pm 16$	20.7	0.14
30	4.4	4.9	$2.77 \pm 0.08$	$448 \pm 13$	25.7	0.16
40	4.6	4.5	$2.78 \pm 0.09$	$446 \pm 15$	30.2	0.19
50	4.2	3.6	$2.8 \pm 0.1$	$446 \pm 18$	32.3	0.22

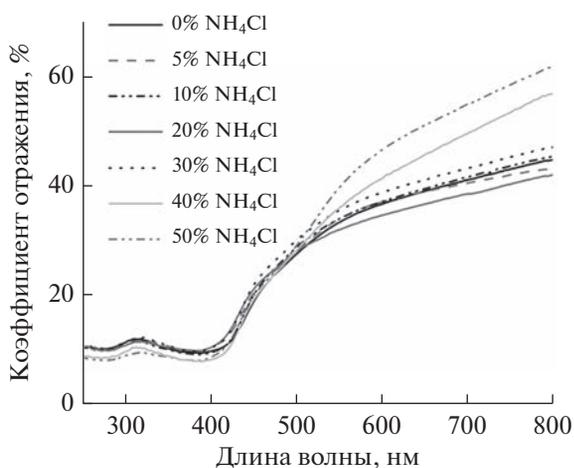
Примечание.  $w(\text{NH}_4\text{Cl})$  – процентное содержание хлорида аммония в смеси для прокаливания;  $L_a$  – ОКР в плоскости слоя;  $L_c$  – ОКР в плоскости, перпендикулярной плоскости слоя;  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $\lambda$  – край поглощения;  $S_{\text{БЭТ}}$  – площадь поверхности;  $V_{\text{пор}}$  – объем пор.

ны фотокатализаторов (табл. 1). Следует отметить, что ширина запрещенной зоны находится в диапазоне 2.7–2.8 эВ для всей серии образцов. Край поглощения нитрида углерода составляет 457 нм, полученная величина согласуется с представленными в литературе данными [25–28]. Добавление хлорида аммония к меламину на этапе приготовления катализаторов не приводит к изменению края поглощения или ширины запрещенной зоны фотокатализаторов. Вероятно, это связано с небольшим массовым содержанием хлора в образцах, не оказывающим влияния на их оптические свойства.

Текстурные свойства образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельная площадь поверхности нитрида углерода, полученного прокаливанием меламина после гидротермальной обработки, довольно низкая и составляет 11.2 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Добавление к меламину пяти массовых процента хлорида аммония позволяет повысить этот показатель в два раза. В случае образцов, приготовленных прокалива-

нием смеси, содержащей до 20% хлорида аммония, площадь поверхности материала сохраняется постоянной. Однако дальнейшее увеличение количества вводимой добавки приводит к линейному росту площади поверхности нитрида углерода. Подобное влияние хлорида аммония на площадь поверхности обусловлено тем, что в данных условиях соль аммония выступает в качестве темплата. Термическое разложение  $\text{NH}_4\text{Cl}$  протекает при более низких температурах, чем меламин, что позволяет получать материал упорядоченной текстуры с более высокими целевыми характеристиками. Косвенно об этом свидетельствуют данные по изменению объема пор нитрида углерода, приведенные в табл. 1: с увеличением количества добавляемого хлорида аммония к меламину объем пор нитрида углерода возрастает. Отметим, что более высокие значения площади поверхности и объема пор благоприятствуют протеканию фотокаталитических реакций.

Фотокатализаторы, приготовленные из смесей, содержащих 0–50% хлорида аммония, были дополнительно изучены методом РФЭС. Полученные спектры показаны на рис. 3а–3в. Спектр  $\text{C1s}$  (рис. 3а) хорошо описывается двумя пиками: первый с энергией связи ( $E_{\text{св}}$ ) в районе 284.8–285.2 эВ соответствует атому углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и показывает наличие двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  [29–32], второй с  $E_{\text{св}} = 288.1$  эВ свидетельствует о присутствии связей с атомами азота в форме  $\text{N}-\text{C}=\text{N}$  [29–32]. В спектре  $\text{N1s}$ , как показано на рис. 3б, наблюдаются четыре пика с энергиями связи в районе 398.6, 400.0, 401.0 и 404.4 эВ. Согласно литературным данным, первый пик относится к атомам азота, образующим связь  $\text{C}-\text{N}=\text{C}$  в три-с-триазиновом кольце [29–32], второй – к атому N, связанному с тремя атомами углерода  $\text{N}-(\text{C})_3$  [29, 30, 32], третий – к терминальным группам  $\text{N}-\text{H}$  [29–32]. Четвертый пик соответствует возбужденной  $\pi$ -связи [33]. Из результатов количественного анализа (табл. 2) следует, что отношение концентраций атомов



**Рис. 2.** Спектры диффузного отражения фотокатализаторов у%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

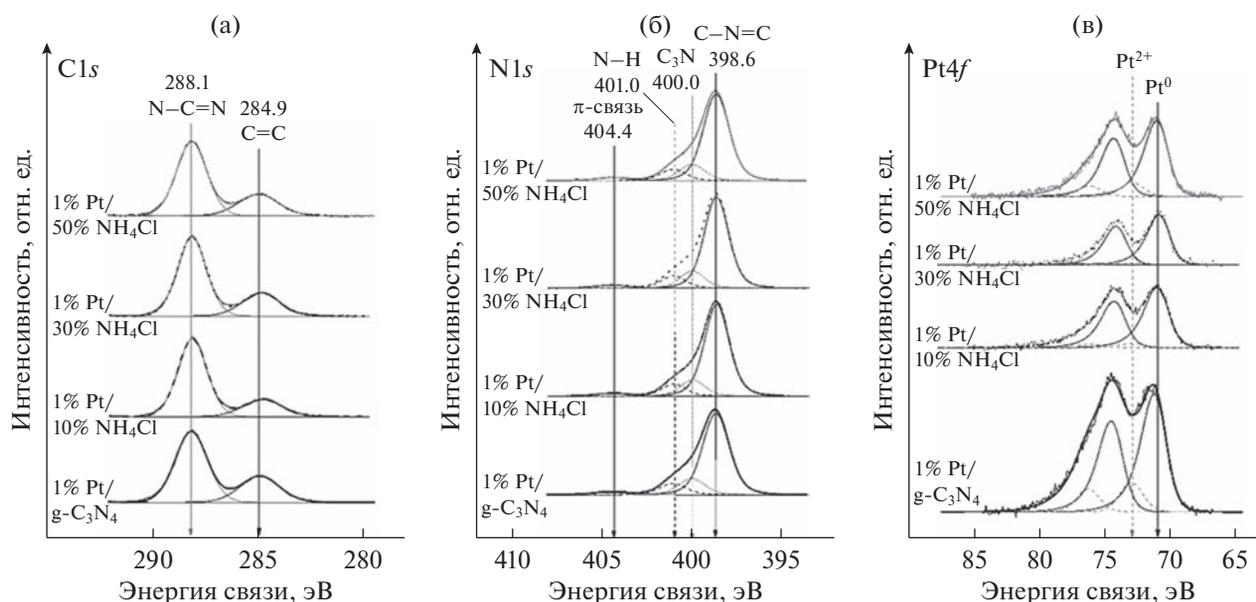


Рис. 3. РФЭ-спектры фотокатализаторов 1% Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 1% Pt/10% NH<sub>4</sub>Cl, 1% Pt/30% NH<sub>4</sub>Cl и 1% Pt/50% NH<sub>4</sub>Cl: линии C1s (а), N1s (б), Pt4f (в).

азота и углерода на поверхности близко к стехиометрическому. На рис. 3в приведены спектры платины для исследуемых фотокатализаторов. Все они являются суперпозицией двух пиков — платины в металлическом состоянии с энергией связи 70.7–71.0 эВ [34, 35] и платины в окисленном состоянии Pt<sup>2+</sup> ( $E_{\text{св}} = 72.9$  эВ) [36–39]. Как показано в табл. 2, доля металлической платины в исследуемых катализаторах составляет не менее 82%. Ранее было обнаружено, что платина в металлической форме повышает скорость фотокаталитического выделения водорода [40].

Следует отметить, что в спектрах всех образцов не было обнаружено пиков, соответствующих атомам хлора. Это может быть связано с его содержанием на поверхности ниже предела обнаружения, что связано с внедрением хлора в объемную структуру полупроводника. Полученный факт косвенно свидетельствует о том, что в данном методе синтеза хлорид аммония выступает в качестве темплата и не оказывает воздействия на химическую природу образцов.

Для подтверждения качественного состава приготовленных фотокатализаторов образцы 1% Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и 1% Pt/30% NH<sub>4</sub>Cl изучили методом просвечивающей микроскопии. Как видно из рис. 4а–4б, исследованные образцы представляют собой сплюснутые цилиндрические трубки толщиной 10–30 нм, на поверхность которых нанесены сферические частицы диаметром менее 10 нм с межплоскостными расстояниями 0.23 и 0.20 нм, соответствующими рефлексам (111) и (200) металлической платины (PDF #000-04-082).

Для наглядности частицы платины на рис. 4а–4в обведены белым. На рис. 4в показан фрагмент цилиндрической трубки образца 1% Pt/30% NH<sub>4</sub>Cl с межплоскостными расстояниями 0.33 и 0.52 нм, соответствующими рефлексам (110) и (100) графитоподобного нитрида углерода (PDF #000-50-1512). Величины межплоскостных расстояний отличаются от табличных значений в пределах экспериментальной погрешности, также не наблюдается увеличения характерного расстояния, которого можно было бы ожидать в случае внедрения атомов хлора в структуру нитрида углерода.

Фотокатализатор 1% Pt/30% NH<sub>4</sub>Cl дополнительно изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Из рис. 5а видно, что образец состоит из агломератов цилиндрической формы и пластинок. Для идентификации качественного состава анализируемого участка применили метод элементного картирования. На рис. 5б приведена карта распределения основных идентифицированных элементов — углерода, азо-

Таблица 2. Количественные соотношения элементов, входящих в состав фотокатализаторов, измеренные методом РФЭС

w(NH <sub>4</sub> Cl), %	[N]/[C]	[Pt]/[C]	Pt <sup>0</sup> , %	Pt <sup>2+</sup> , %
0	1.40	0.016	82	18
10	1.43	0.007	94	6
30	1.42	0.005	96	4
50	1.41	0.009	86	14

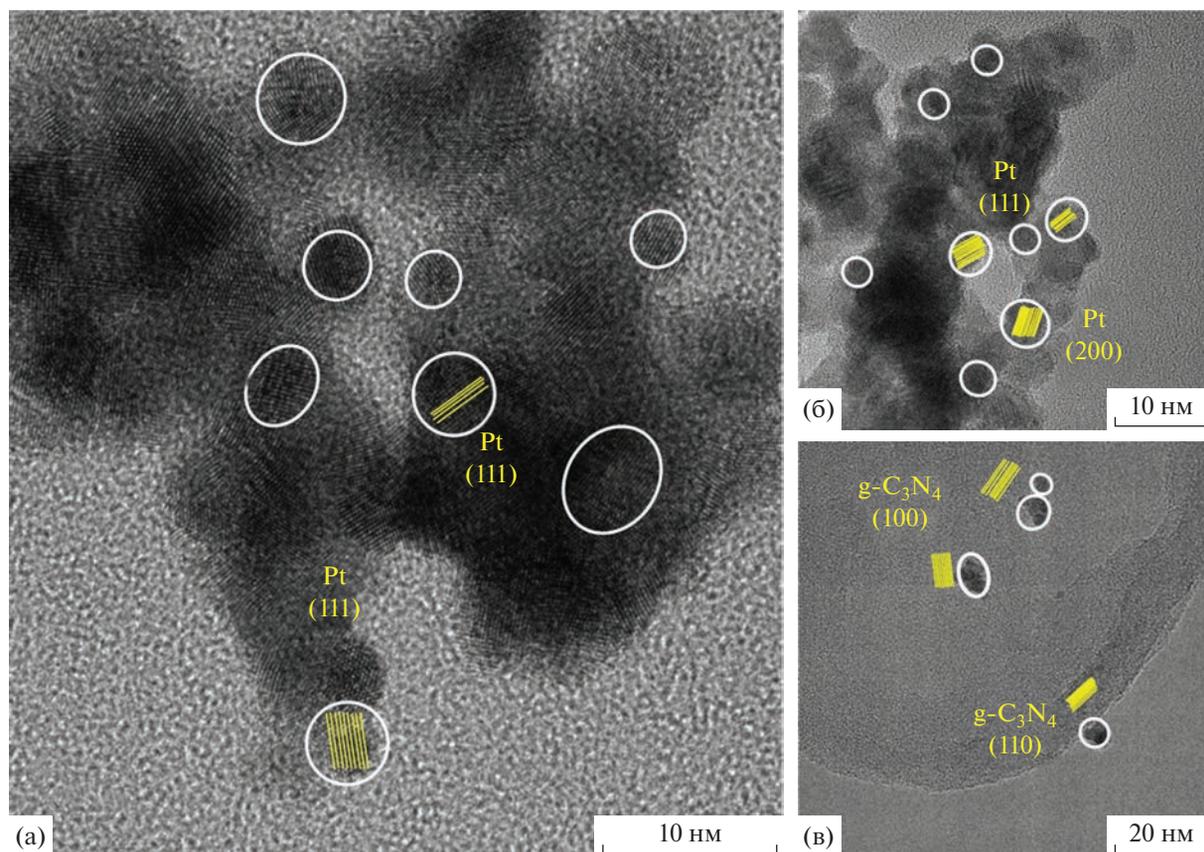


Рис. 4. Изображения ПЭМ высокого разрешения фотокатализаторов 1% Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (а) и 1% Pt/30% NH<sub>4</sub>Cl (б, в).

та, хлора и платины. Как следует из рис. 5в и 5г, углерод и азот локализованы в образце в одних и тех же местах, это справедливо для агломератов обеих форм. Таким образом, данные, полученные методами ПЭМ и СЭМ, согласуются между собой. На рис. 5д показана карта распределения хлора. Видно, что хлор распределен по поверхности равномерно, аналогичный вывод справедлив и для платины, наносимой на частицы нитрида углерода. Участок, отмеченный на рис. 5а, дополнительно изучили методом энерго-дисперсионной спектроскопии, количественные данные представлены в табл. 3. Как следует из табл. 3,

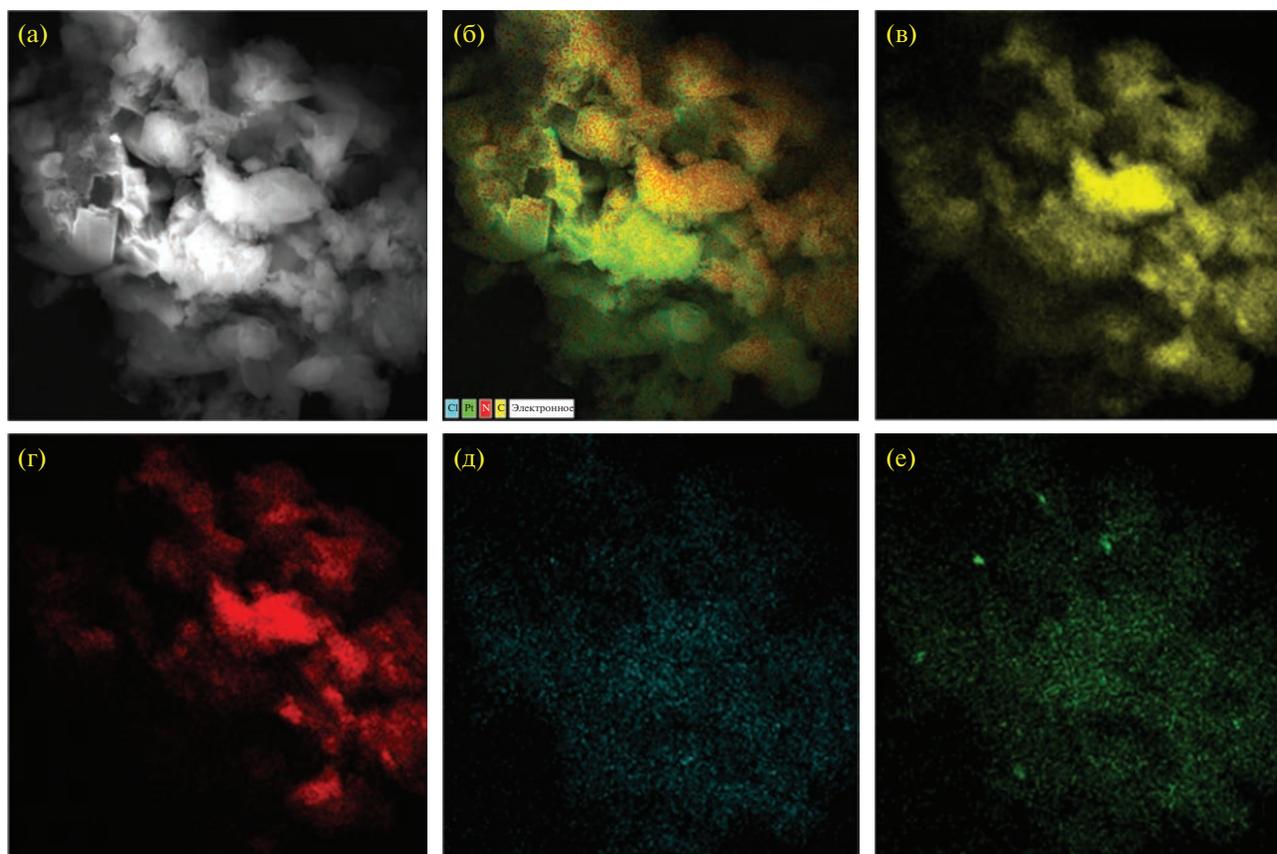
анализируемый участок фотокатализатора образован в основном атомами углерода и азота. На поверхности присутствуют также кислород, хлор и платина. Кислород может находиться в форме адсорбированного на поверхности фотокатализатора углекислого газа или подкислять часть поверхности при прокаливании, которое проводили в токе воздуха. Хлор и платина в образце содержатся в небольших количествах, 0.1 и 0.3% соответственно. Таким образом, методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии подтверждается наличие хлора в фотокатализаторе.

Таблица 3. Относительные массовые доли элементов, входящих в состав фотокатализатора 1% Pt/30% NH<sub>4</sub>Cl, определенные методом энерго-дисперсионной спектроскопии

Элемент	Массовая доля, %
Углерод	50.3
Азот	37.6
Кислород	11.7
Хлор	0.1
Платина	0.3

*Фотокаталитические свойства синтезированных образцов*

Фотокаталитическую активность всех приготовленных образцов изучали в реакции выделения водорода из водно-щелочных растворов триэтанолamina под действием видимого излучения, полученные данные представлены на рис. 6а. В отсутствие хлорида аммония скорость выделения водорода *W* составляет 276 мкмоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>. Добавление пяти весовых процентов хлорида аммония приводит к увеличению скорости реакции



**Рис. 5.** Изображение сканирующей электронной микроскопии образца 1% Pt/30% NH<sub>4</sub>Cl (а); элементное картирование СЭМ-изображения (б–е): карты распределения углерода, азота, хлора, платины (б); углерода (в); азота (г); хлора (д); платины (е).

практически в два раза. Последующее повышение содержания хлорида аммония в смеси для прокаливания до 30% сопровождается возрастанием каталитической активности до 1332 мкмоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>. Скорее всего, такое поведение катализатора связано с ростом площади поверхности при увеличении содержания хлорида аммония, что позволяет повысить адсорбцию реагентов, за счет чего скорость гетерогенной каталитической реакции возрастает. Однако дальнейшее увеличение массовой доли хлорида аммония в смеси для приготовления катализаторов с 30 до 50% приводит к понижению скорости фотокаталитического выделения водорода несмотря на рост площади поверхности катализатора. Логично предположить, что подобные изменения в каталитической активности связаны с влиянием химической природы полученных фотокатализаторов. Для детального рассмотрения воздействия этого фактора была построена зависимость каталитической активности, нормированной на площадь катализатора (рис. 6б), от массовой доли NH<sub>4</sub>Cl в реакционной смеси на этапе термической обработки фотокатализатора. Из рис. 6б видно, что зависимость имеет куполообразный вид, типичный для образцов,

допированных различными ионами, например, хлором, наличие которого в катализаторах подтверждено методом картирования изображений сканирующей электронной микроскопии. Допирование нитрида углерода ионами хлора сопровождается изменением энергетической структуры полупроводника: в этом случае 3*p*-орбитали галогена образуют примесный энергетический уровень в запрещенной зоне C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> подобно тому, как это происходит при допировании сульфидных фотокатализаторов катионами переходных металлов [41]. Возникновение такого уровня способствует захвату фотогенерированных зарядов и повышению степени пространственного разделения электрон-дырочных пар, что приводит к росту каталитической активности [41]. Однако увеличение количества внедряемого иона способствует возникновению в структуре нитрида углерода дефектов, которые при высоких концентрациях могут выступать в качестве центров рекомбинации, что снижает скорость выделения водорода [41]. Максимальная каталитическая активность зафиксирована при тестировании образца, для синтеза которого прокаливали смесь, состоящую из 70% меламина и 30% хлорида ам-

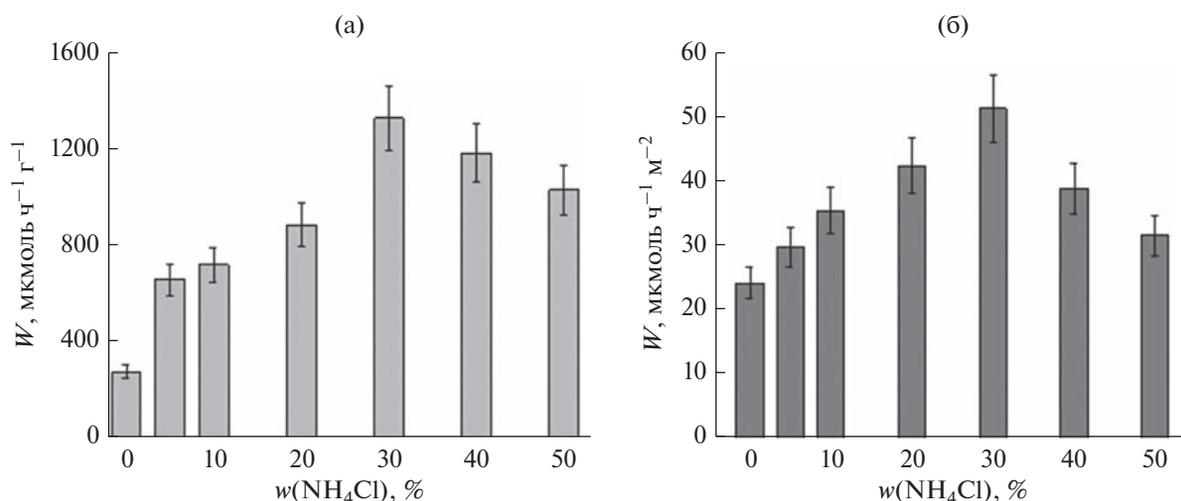


Рис. 6. Зависимости каталитической активности, нормированной на массу катализатора (а) и площадь поверхности катализатора (б) от массовой доли хлорида аммония, добавленного при приготовлении катализаторов.

мония. Полученная величина в 22 раза превышает активность платинированного нитрида углерода, приготовленного прокаливанием меламина без дополнительной обработки. Таким образом, сочетание одновременной предварительной гидротермальной обработки глюкозой и прокаливание меламина с темплатом, способным внедрять в структуру небольшие количества галогена, является успешным методом повышения каталитической активности графитоподобного нитрида углерода за счет структурирования текстуры фотокатализатора и изменения его электронной структуры.

*Фотоэлектрохимические свойства  
приготовленных фотокатализаторов*

Все синтезированные фотокатализаторы нанесены на токопроводящее стекло и методом вольтамперметрии изучали фотогальванические свойства полученных электродов в двухэлектродной ячейке. Для сопоставления фотогальванических свойств различных образцов были выбраны значения плотности тока короткого замыкания (плотность тока в отсутствие потенциала), их величины приведены в табл. 4. Видно, что увеличение количества хлорида аммония в реакционной смеси на этапе приготовления катализаторов приводит к росту плотности тока короткого замыкания, максимальное значение этой величины наблюдается при 30%-ном содержании хлорида аммония в реакционной смеси. Последующее повышение массовой доли хлорида аммония сопровождается резким падением плотности тока короткого замыкания. Аналогичный характер изменения целевых свойств фотокатализаторов в зависимости от количества хлорида аммония на-

блюдали ранее для каталитической активности, нормированной на единицу площади. Вероятно, причины этого явления одни и те же.

Для проверки предложенной гипотезы фотоэлектроды изучили методом спектроскопии импеданса. Полученные данные в координатах Найквиста приведены на рис. 7. Видно, что радиусы соответствующих годографов уменьшаются в том же порядке, в котором возрастают величины тока короткого замыкания. Таким образом, результаты вольтамперметрии и спектроскопии импеданса согласуются между собой. Дополнительно из данных импеданса были рассчитаны времена жизни фотогенерированных электронов, табл. 4. Зависимость времени жизни фотогенерированных электронов от содержания хлорида аммония в реакционной смеси, как и плотности короткого замыкания и скорости выделения водорода, имеет куполообразный вид. Причины такого поведения системы будут обсуждены ниже.

Дополнительно из данных, полученных методом Мотт–Шоттки, было оценено произведение количества фотогенерированных электронов в системе на диэлектрическую проницаемость катализатора (табл. 4). Поскольку все катализаторы имеют одинаковую химическую природу, то величина диэлектрической проницаемости для всех фотокатализаторов одна и та же. Соответственно, об изменении количества фотогенерированных электронов в системе можно достоверно судить по изменению произведения  $N \times \epsilon$ , где  $N$  – концентрация электронов, перемещающихся между электродами фотоэлектрохимической ячейки;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость фотокатализатора. Из данных табл. 4 видно, что добавление к меламину небольшого количества хлорида аммония приводит к росту концентрации электронов в

**Таблица 4.** Фотогальванические свойства и результаты измерений методом спектроскопии импеданса приготовленных образцов

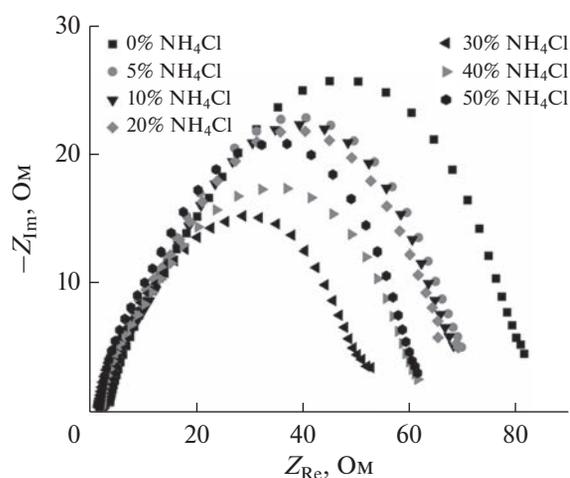
$w(\text{NH}_4\text{Cl}), \%$	Плотность тока короткого замыкания, $\text{mA}/\text{cm}^2$	Время жизни электронов, мс	$N \times \epsilon, \text{m}^{-3}$
0	0.395	0.79	$7.9 \times 10^{18}$
5	0.461	1.04	$9.5 \times 10^{19}$
10	0.677	1.19	$1.0 \times 10^{20}$
20	0.777	1.21	$1.1 \times 10^{20}$
30	3.332	2.10	$1.3 \times 10^{20}$
40	2.398	1.24	$2.1 \times 10^{19}$
50	1.173	0.98	$4.7 \times 10^{17}$

Примечание.  $N$  – концентрация электронов, перемещающихся между электродами фотоэлектрохимической ячейки;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость фотокатализатора.

12 раз. Последующее повышение содержания хлорида аммония в реакционной смеси до 30 мас. % практически не влияет на количество сгенерированных электронов: разница между параметром  $N \times \epsilon$  для фотокатализаторов, полученных прокаливанием смеси с содержанием  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10 и 30%, не превышает экспериментальной ошибки. Однако дальнейший рост доли хлорида аммония от 30 до 50 мас. % сопровождается резким падением значения этого параметра (практически на три порядка).

Принимая во внимание, что введение небольшого количества хлора (согласно данным энергодисперсионной спектроскопии, оно составляет 0.1% для самого активного фотокатализатора 30%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) в структуре полупроводника сопровождается образованием нового уровня энергии. Суммируя данные, полученные методом импеданса, можно сделать следующие выводы. Допирование хлором нитрида углерода при добавлении пяти процентов хлорида аммония приводит к появлению нового уровня энергии, перемещение носителей заряда на который позволяет увеличить их время жизни. По этой же причине возрастает их концентрация. Последующий рост содержания хлорида аммония в смеси ведет к небольшому изменению положения этого уровня энергии в соответствии с уравнением Нернста, количество электронов и темпы роста времени их жизни невелики. Достижение оптимального положения уровня энергии и концентрации дефектов, неизбежно возникающих внутри полупроводника при допировании, сопровождается наибольшими значениями времени жизни электронов и их количества. На кривых изменения целевых характеристик (скорости выделения водорода и плотности тока короткого замыкания) от количества добавляемого хлорида аммония этот момент проявляется в виде максимальных значений измеряемых величин. Дальнейшее повышение со-

держания хлорида аммония в смеси для прокаливании приводит к увеличению количества внедряемого хлора и дефектов, сопровождающих это превращение. Однако в этом случае дефекты становятся центрами рекомбинации: снижаются и время жизни электронов, и концентрация электронов. Одновременно уменьшаются скорость реакции и плотность тока короткого замыкания. Тем не менее, предложенная методика синтеза позволяет добиться неплохих результатов в улучшении целевых характеристик нитрида углерода: так, образец сравнения, полученный прокаливанием меламина без дополнительных обработок, проявлял каталитическую активность, равную  $60 \text{ мкмоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ , плотность тока короткого замыкания составила  $0.082 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , а целевые характеристики наиболее активного фотокатализа-



**Рис. 7.** Нодографы импеданса в координатах Найквиста, полученные для изучаемых фотоэлектродов. Условия съемки импеданса: потенциал – 0.2 В, амплитуда потенциала – 10 мВ, диапазон частот – от 0.8 до  $10^5$  Гц.

тора — 1332 мкмоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup> и 3.332 мА/см<sup>2</sup> соответственно. Таким образом, предварительная обработка глюкозой меламина и его прокаливании в присутствии хлорида аммония позволили улучшить каталитическую активность в 22 раза, а плотность тока короткого замыкания — в 41 раз.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы был синтезирован нитрид углерода, допированный хлором, по двухстадийной методике, заключающейся в прокаливании смеси хлорида аммония и меламина, предварительно подвергнутого гидротермальной обработке в присутствии глюкозы. Анализ с использованием комплекса физико-химических методов показал, что предложенный способ позволяет получить образцы нитрида углерода, допированного хлором, с площадью поверхности до 30 м<sup>2</sup>/г. Зависимости скорости фотокаталитического выделения водорода и плотности тока короткого замыкания от процентного содержания хлорида аммония в смеси для прокаливании носят куполообразный характер. Максимальные значения каталитической активности и плотности тока короткого замыкания продемонстрировал образец, приготовленный прокаливанием смеси, состоящей из 70% меламина и 30% хлорида аммония (1332 мкмоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>, 3.332 мА/см<sup>2</sup>). Предварительная обработка глюкозой меламина и его прокаливании в присутствии хлорида аммония позволили улучшить каталитическую активность в 22 раза, а плотность тока короткого замыкания — в 41 раз. Таким образом, предложенный метод синтеза является успешным примером выделения целевых характеристик графитоподобного нитрида углерода.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи благодарят к.х.н. Мельгунову Е.А. за анализ образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (соглашение № 075-15-2022-435 (МК-2133.2022.1.3)).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hosseini S.E., Wahid M.A., Jamil M.M., Azli A.A., Misbah M.F.* // Int. J. Energy Res. 2015. V. 39. P. 1597.
2. *Abuadala A., Dincer I.* // Int. J. Energy Res. 2012. V. 36. P. 415.
3. *Arachchige S.M., Brewer K.J.* / Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. Wiley, 2011. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119951438.eibc0458>
4. Heterogeneous Catalysis at Nanoscale for Energy Applications. Eds. Tao F., Schneider W.F., Kamat P.V., Wiley, 2014. 326 p.
5. *Acar C., Dincer I., Zamfirescu C.* // Int. J. Energy Res. 2014. V. 38. P. 1903.
6. *Журенок А.В., Марковская Д.В., Потапенко К.О., Черепанова С.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 294.
7. *Марковская Д.В., Люлюкин М.Н., Журенок А.В., Козлова Е.А.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 437.
8. *An C.W., Liu T., Zhang D.F., Yan J.S.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 818.
9. *Jain A., Ameta C.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 246.
10. *Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Моренко В.В., Носолов И.К., Глазунова Е.В., Хасбулатов С.В., Вербенко И.А., Митченко С.А.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 359.
11. *Salman M., Guorui N., Ayub Y., Wang S., Wang L., Wang X., Yan W., Peng S., Ramakarishna S.* // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 257. P. 117855.
12. *Koutsouroubi E.D., Vamvakakis I., Papadas I.T., Drivas C., Choulis S., Kennou S., Armatas G.* // ChemPlusChem. 2020. V. 85. P. 1379.
13. *Azharal U., Bashir, M.S., Babar M., Arif M., Hassan A., Riaz M., Mujahid R., Sagir M., Suri S.U.K., Show P.L., Chang J.-S., Khoo K.S., Mubashir M.* // Chemosphere. 2022. P. 134792.
14. *Shcherban N.D., Shvalagin V.V., Korzhak G.V., Yaremov P.S., Skoryk M.A., Sergiienko S.A., Kuchmiy S.Ya.* // J. Mol. Struct. 2022. V. 1250. P. 131741.
15. *Patel S.B., Tripathi A., Vyas A.P.* // Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag. 2021. V. 16. P. 100589.
16. *Lu S., Shen L., Li X., Yu B., Ding J., Gao P., Zhang H.* // J. Clean. Prod. 2022. V. 378. P. 134589.
17. *Zhang Y., Yuan J., Ding Y., Liu B., Zhao L., Zhang S.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 31005.
18. *Phuc N.V., An D.T., Tri N.N., Tran H.H., Tran T.T.H., Nguyen P.H., Vien V.O.* // Appl. Mech. Mater. 2019. V. 889. P. 24.
19. *Zhou Y., Zhang L., Liu J., Fan X., Wang B., Wang M., Ren W., Wang J., Li M., Shi J.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 3862.
20. *Nguyen M.D., Nguyen T.B., Thamilselvan A., Nguyen T.G., Kuncoro E.P., Doong R.-a.* // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. P. 106905.
21. *Thorat N., Yadav A., Yadav M., Gupta S., Varma R., Pillai S., Fernandes R., Patel M., Patel N.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 247. P. 57.

22. 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.
23. Sun S., Li J., Song P., Cui J., Yang Q., Zheng X., Yang Z., Liang S. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 500. P. 143985.
24. Zhurenok, A.V., Larina, T.V., Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Mel'gunova E.A., Kozlova E.A. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 157.
25. Lu Y., Wang W., Cheng H., Qiu H., Sun W., Fang X., Zhu J., Zheng Y. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. P. 3733.
26. Škuta R., Matějka V., Foniok K., Smýkalová A., Cvejn D., Gabor R., Kormunda M., Smetana B., Novák V., Praus P. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 552. P. 149490.
27. Kesavan G., Vinothkumar V., Chen S.–M., Thangadurai T.D. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 556. P. 149814.
28. Zhang Z., Cui L., Zhang Y., Klausen L.H., Chen M., Sun D., Xu S., Kang S., Shi J. // *App. Catal. B: Env.* 2021. V. 297. P. 120441.
29. Dong F., Zhao Z., Xiong T., Ni Z., Zhang W., Sun Y., Ho W.K. // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2013. V. 5. P. 11392.
30. Liu H., Chen D., Wang Z., Jing H., Zhang R. // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 203. P. 300.
31. Shvalagin V., Kuchmiy S., Skoryk M., Bondarenko M., Khyzhun O. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2021. V. 271. P. 115304.
32. Wang Z., Wang Y., Xu S., Jin Y., Tang Z., Xiao G., Su H. // *Polym. Degrad. Stabil.* 2021. V. 190. P. 109638.
33. Ren X., Zhang Y., Yang L., Chen Z. // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. V. 133. P. 108863.
34. Zhurenok A.V., Markovskaya D.V., Gerasimov E.Yu., Cherepanova S.V., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 37966.
35. Zhurenok A.V., Markovskaya D.V., Gerasimov E.Yu., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 1340.
36. Barr T.L. // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. P. 1801.
37. Bernsmeier D., Sachse R., Bernicke M., Schmack R., Kettemann F., Polte J., Kraehnert R. // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 181.
38. Gołębiewska A., Lisowski W., Jarek M., Nowaczyk G., Zielińska-Jurek A., Zaleska A. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 317. P. 1131.
39. Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 5. С. 631.
40. Kozlova E.A., Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Perevalov T.V., Kaichev V.V., Parmon V.N. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 18758.
41. Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Kollinko P.A., Gerasimov E.Y., Parmon V.N. // *ChemPhotoChem*. 2017. V. 1. P. 575.

## Novel Two-Stage Method of Preparing Graphitic Carbon Nitride Doped by Chlorine for Photocatalytic Hydrogen Evolution and Photocurrent Generation

A. V. Zhurenok<sup>1</sup>, D. V. Markovskaya<sup>1</sup> \*, K. O. Potapenko<sup>1</sup>, N. D. Sidorenko<sup>1</sup>, S. V. Cherepanova<sup>1</sup>,  
A. A. Saraev<sup>1</sup>, E. Y. Gerasimov<sup>1</sup>, and E. A. Kozlova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, Russia

\*e-mail: madiva@catalysis.ru

In this work graphitic carbon nitride doped by chlorine was prepared by a two-stage technique at first. At the first stage melamine was hydrothermally treated with glucose, at the second stage the mixture of as-prepared melamine with ammonium chloride was calcined. The obtained samples were investigated by the set of methods: X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffuse reflectance spectroscopy, photoelectrochemical methods. All prepared photocatalysts was tested in the reaction of photocatalytic hydrogen production from basic solutions of triethanolamine. It was shown that the highest values of the catalytic activity and short-circuit current density were obtained over the photocatalyst preparing by calcination of the mixture containing 30% ammonium chloride and 70% melamine. The highest value of the catalytic activity was 1332  $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$  and was more than the catalytic activity of carbon nitride preparing by the melamine calcination without another treatment in 22 times.

**Keywords:** carbon nitride, doped by chlorine, hydrogen production, photocatalysis, photocurrent, visible light