

УДК 541.145

КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И РАЗЛОЖЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2024 г. А. В. Журенко^a, А. А. Сушникова^b, А. А. Валеева^c, А. Ю. Куренкова^a,
Д. Д. Мищенко^{a, d}, Е. А. Козлова^{a, b, *}, А. А. Ремпель^b

^aФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГБУН Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

^cФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^dЦентр коллективного пользования “СКИФ” Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Никольский пр-т, 1, Кольцово, 630559 Россия

*e-mail: kozlova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

В работе изучена фотокаталитическая активность композитных образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ в процессах разложения красителя (метиленового синего) и выделения водорода из водного раствора этанола под действием видимого излучения (400 нм). Предложен новый оригинальный метод синтеза композита $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ с помощью нанесения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на наночастицы TiO_2 во время золь-гель синтеза. Синтезированные фотокатализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (рентгеновская дифракция, низкотемпературная адсорбция газа, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая микроскопия высокого разрешения, спектроскопия диффузно-го отражения в УФ и видимой области). Максимальная активность в получении водорода составила 1.3 ммоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$, что превышает скорость выделения водорода на немодифицированных образцах $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и TiO_2 .

Ключевые слова: фотокатализ на полупроводниках, TiO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$

DOI: 10.31857/S0453881124020043, **EDN:** DXLYVD

ВВЕДЕНИЕ

Фотокаталитические технологии нашли применение при реализации разнообразных процессов, например, в синтезе органических веществ, получении водорода, восстановлении углекислого газа, фиксации азота, разложении органических красителей и др. [1–6]. Такой широкий спектр реакций обусловлен способностью фотокатализаторов инициировать химические превращения за счет энергии квантов света при комнатной температуре и атмосферном давлении [7, 8]. Кроме того, если источником фотонов

является солнечное излучение, то фотокаталитические процессы могут протекать только с использованием возобновляемых ресурсов [9–11].

В зависимости от типа реакции применяют различные фотокатализаторы, среди которых наиболее широко — диоксид титана, благодаря его стабильности, доступности и отсутствию токсичности [12–15]. Однако из-за большой ширины запрещенной зоны (3.0–3.2 эВ) использование TiO_2 ограничено процессами под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны до 380 нм [16, 17]. Для расширения спектра действия в область видимого излучения, составляющего значительную часть солнечного спектра, TiO_2 модифицируют различными методами [18–22]. Одним из наиболее перспективных подходов является создание гетероструктур на основе TiO_2 с более узкозонными полупроводниками (CdS , MnS , $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и др.), что позво-

Сокращения и обозначения: РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ПЭМ ВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; РФА — рентгенофазовый анализ; ОКР — область когерентного рассеяния; D — оптическая плотность; Φ — кажущаяся квантовая эффективность; МС — метиленовый синий.

ляет не только повысить поглощение видимого света, но и увеличить время жизни фотогенерированных электронов за счет пространственного разделения зарядов [23–28].

Графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с момента открытия в 2009 г. привлекает большое внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам: узкой запрещенной зоне (2.7 эВ), высокому потенциалу электронов в зоне проводимости, а также химической и термической стабильности [29–31]. Однако его использование в основном ограничено выделением водорода из водных растворов триэаноламина из-за особенностей процессов адсорбции на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [32]. Таким образом, создание композитных фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ позволит расширить спектр применения как $g\text{-C}_3\text{N}_4$, так и TiO_2 .

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ для процессов деструкции органических красителей и получения водорода из водного раствора этанола под действием видимого излучения. Впервые предложены оригинальные методики нанесения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на наночастицы TiO_2 во время золь-гель синтеза. Использование синтезированных фотокатализаторов в реакции разложения красителя и выделения водорода дало возможность изучить как окислительные, так и восстановительные свойства образцов. Следует отметить, что исследование как окислительных, так и восстановительных свойств фотокаталитически активных материалов имеет высокую научную новизну.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление фотокатализаторов

Для синтеза катализаторов и выполнения кинетических экспериментов применяли следующие реактивы: меламин (“Sigma Aldrich”, 99%), мочевины (“Химприбор-СПб”, ЧДА), тетробутоксид титана (“Sigma Aldrich”, >97%), этанол (96%), H_2PtCl_6 (“Реахим”, 98%), NaBH_4 (“Acros Organics”, 99%), метиленовый синий (“Sigma Aldrich”, 95%). Реактивы использовали без дополнительной очистки.

Исходный диоксид титана был синтезирован золь-гель методом при значении pH исходного раствора около 7. В качестве исходных реагентов в объемном соотношении 1 : 1 : 4 применяли тетробутоксид титана, этиловый спирт и дистиллированную воду. Синтез TiO_2 проводили следующим

образом. В стакан с 10 мл тетробутоксид титана, находящийся в УЗ-ванной с температурой воды 60°C, по каплям добавляли 10 мл этилового спирта. Тетробутоксид титана смешивали с этиловым спиртом до однородного состояния в течение 10 мин, после чего так же по каплям добавляли 40 мл дистиллированной воды. Приготовленную смесь постоянно перемешивали в ультразвуковой ванне в течение 1 ч при температуре 60°C. Далее образовавшийся гель сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 12 ч. Полученные крупные фрагменты перетирали в агатовой ступке для измельчения крупных кусков высушенного геля до порошкообразного состояния. Выход порошка диоксида титана при данных условиях синтеза составил 2.5 г.

Синтез $g\text{-C}_3\text{N}_4$ был выполнен по следующей методике. В качестве прекурсоров брали смесь порошков меламина и мочевины в соотношении 1 : 3 (2.5 г меламина и 7.5 г мочевины), перемешивали в агатовой ступке, помещали в закрытый тигель и прокаливали 2 ч на воздухе при температуре 550°C в муфельной печи, скорость нагрева – 10°C /мин. Выход порошка $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при данных условиях составил 1.2 г.

Композиты образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ в работе были приготовлены двумя разными способами и в двух разных концентрациях $g\text{-C}_3\text{N}_4$: 1 и 5 мас. % от TiO_2 . В первом случае $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в количестве 1 или 5 мас. % добавляли сразу в 10 мл тетробутоксид титана. Смесь выдерживали в течение 5 мин в ультразвуковой ванне, далее вливали спирт (10 мл) и воду (40 мл). Синтезированные таким образом фотокатализаторы далее по тексту обозначены как $X\% g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-1}$, где X – массовая доля $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в композитном образце. Полученный гель сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 12 ч.

Во втором случае $g\text{-C}_3\text{N}_4$ вводили в смесь с частью воды после образования золя диоксида титана. Для этого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в количестве 1 или 5 мас. % смешивали с 10 мл воды и перемешивали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. В это время в тетробутоксид титана (10 мл) по каплям вливали этиловый спирт (10 мл), затем 30 мл дистиллированной воды и уже к золю добавляли смесь, состоящую из 10 мл воды и $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Данные фотокатализаторы обозначены как $X\% g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-2}$. Образовавшийся гель сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 12 ч.

Диоксид титана без добавок, полученный золь-гель методом, синтезированные композиты 1% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-1}$, 1% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-2}$,

5% g-C₃N₄/TiO₂-1, 5% g-C₃N₄/TiO₂-2 отжигали в муфельной печи при температуре 350°C в течение 2 ч, скорость нагрева составляла 5°C/мин. В качестве образца сравнения использовали исходный порошок диоксида титана, синтезированный золь-гель методом, без добавок и отжига (образец **TiO₂-as.pr.**).

Характеризация фотокатализаторов

Катализаторы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМ ВР) и оптической спектроскопией диффузного отражения. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ("Bruker", Германия), излучение CuK_α (λ = 1.5418 Å). Дифрактограммы записывали в диапазоне 2θ от 10° до 80° с шагом 0.05°. РФЭ-спектры регистрировали на фотоэлектронном спектрометре ("SPCS Surface Nano Analysis GmbH", Германия), монохроматизированное излучение AlK_α (hν = 1486.6 эВ). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором RHOIBOS-150-MCD-9, источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом. Для учета эффекта зарядки образцов использовали спектр Ti2p_{3/2} (E_{св} = 459.0 эВ) носителя TiO₂. Относительные концентрации элементов в зоне анализа определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС-пиков с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа выполняли разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли экспериментальную кривую раскладывали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработку данных производили с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков была аппроксимирована симметричной функцией, полученной умножением функций Гаусса и Лоренца. Спектры диффузного отражения образцов регистрировали на спектрофотометре FS-5 ("Edinburgh Instruments", Великобритания) в диапазоне от 250 до 850 нм, оборудованном интегрирующей сферой, изготовленной из оптического фторопласта. В качестве источника использовали Хе-лампу мощностью 450 Вт, в качестве детектора — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Кювету, также изготовленную из оптического фторопласта, применяли как эталонный образец. Обработку эксперименталь-

ных спектров выполняли с помощью функции Кубелки—Мунка. Удельную площадь поверхности измеряли с использованием анализатора адсорбции газов Nova 1200e ("Quantachrome Instruments", США). Дегазацию осуществляли при температуре 150°C в течение 1 ч.

Измерение фотокаталитической активности

Активность фотокатализаторов как в окислении метиленового синего, так и в выделении водорода была исследована в статическом реакторе [33]. Водный раствор метиленового синего (МС) с концентрацией 2 × 10⁻⁴ М доводили до нейтрального pH 7 с помощью 0.01 М раствора NaOH, контролируя pH приготовленного раствора на pH-метре. Суспензию в реакторе, содержащую 50 мг фотокатализатора и 100 мл водного раствора МС, обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин, затем убирали на 1 ч в темное место для адсорбции МС на фотокатализаторе. После этого реактор облучали светодиодом с максимумом интенсивности на длине волны 400 нм в течение 3 ч. Каждый час отбирали пробы МС объемом 3 мл, всего было 5 проб: исходный раствор до адсорбции, после адсорбции в течение 1 ч и после освещения в течение 1, 2 и 3 ч. Далее образцы проанализировали методом УФ-видимой спектроскопии с использованием спектрофотометра UV-2501 PC ("Shimadzu", Япония). Образцы были предварительно отфильтрованы с помощью шприцевых фильтрующих насадок ПТФЭ 0.45 мкм, чтобы избежать влияния примесей катализатора на УФ-вид-спектры, и разбавлены в 10 раз дистиллированной водой.

Для исследования активности композитных образцов в фотокаталитическом получении водорода на поверхность g-C₃N₄/TiO₂ наносили 1 мас. % Pt методом химического восстановления гексахлорплатиновой кислоты боргидридом натрия по методике, подробно описанной в работе [33]. После сушки фотокатализаторы 1% Pt/g-C₃N₄/TiO₂ тестировали в реакции выделения водорода из водного раствора этанола в статическом реакторе. В реактор помещали суспензию, состоящую из 100 мл 10% раствора этанола и 50 мг фотокатализатора, потом обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин и продували аргоном в течение 30 мин для удаления кислорода из реактора. После этого систему освещали светодиодом с длиной волны 400 нм. Концентрацию водорода измеряли на газовом хроматографе ГХ-1000 ("Хромос", Россия), оснащенном детектором по теплопроводности, в течение 90 мин.

Кажущуюся квантовую эффективность (Φ) процесса рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{2W_0(H_2)}{N_{\text{фот}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $W_0(H_2)$ — начальная скорость фотокаталитического выделения H_2 , $N_{\text{фот}}$ — поток фотонов, 2 — коэффициент, учитывающий механизм восстановления водорода.

Поток фотонов определяли по нижеприведенной формуле:

$$N \times S = N_{\text{фот}} \times h \frac{c}{\lambda}, \quad (2)$$

где N — мощность излучения, S — площадь светового пятна (23.7 см²), $N_{\text{фот}}$ — поток фотонов, $h \frac{c}{\lambda}$ — энергия кванта света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Свойства фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$

Анализ фотокатализаторов методом РФА (табл. 1, рис. 1а) показал, что синтезированный золь-гель методом TiO_2 состоит из двух фаз: анатаза (54%) и брукита (46%), причем после прокаливания доля кристаллической фазы анатаза увеличивается до 76%. Кроме того, при термической обработке область когерентного рассеяния (ОКР) TiO_2 возрастает от 5 до 9–10 нм для

фазы анатаза и от 3 до 4–5 нм для фазы брукита. На дифрактограммах композитных фотокатализаторов отсутствуют пики, соответствующие $g\text{-C}_3\text{N}_4$, из-за его малого содержания в образцах. На дифрактограмме немодифицированного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ присутствуют пики на $2\theta \sim 13^\circ$ и $\sim 27.7^\circ$, относящиеся к плоскостям (100) и (002) гексагональной структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($P\text{-}6m2$), соответственно, [34, 35]. Межплоскостные расстояния $d_{(100)}$ и $d_{(002)}$ составляют 6.72 и 3.28 Å, соответственно. Средний размер кристаллитов в обоих направлениях — как в плоскости слоя, так и перпендикулярно ему — одинаков и равен 3 нм.

Изучение оптических свойств образцов проводили методом спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой области (рис. 1б). Ширина запрещенной зоны немодифицированных $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и TiO_2 составляет 2.70 и 3.10–3.24 эВ, соответственно, что согласуется с литературными данными для этих соединений [36]. Стоит отметить, что после прокаливании TiO_2 ширина запрещенной зоны образца сокращается с 3.24 до 3.20 эВ за счет увеличения содержания фазы анатаза (3.2 эВ), для которого эта величина меньше по сравнению с таковой брукита (3.3 эВ) [12]. Кроме того, нанесение $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на TiO_2 также способствует возрастанию поглощения в видимой области.

Химический состав поверхности катализаторов был исследован методом РФЭС. Относительные концентрации (атомные соотношения)

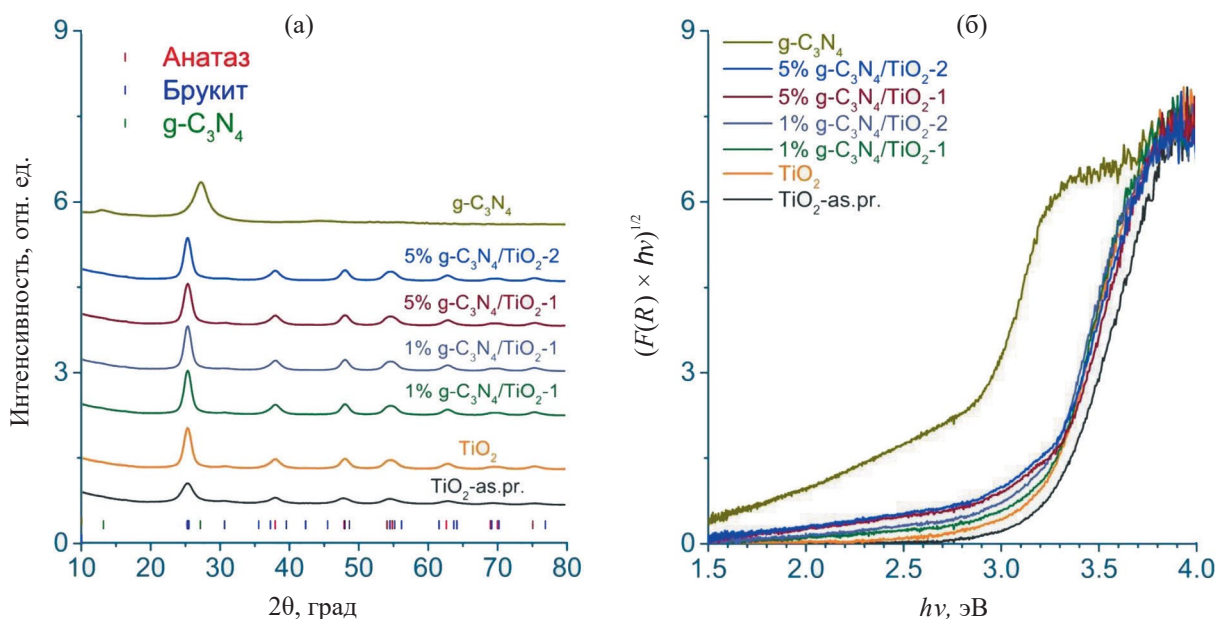


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и график в координатах Тауца спектров отражения (б) фотокатализаторов TiO_2 -as.pr., TiO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.

Таблица 1. Свойства синтезированных фотокатализаторов по данным РФА

№	Образец	Содержание анатаза/ брукита, мас. %	ОКР анатаза/ брукита, нм	Параметры ячейки, Å	
				фазы анатаза	фазы брукита
1	TiO ₂ -as.pr.	54/46	5/3	$a = 3.798$ $c = 9.472$	$a = 9.18$ $b = 5.43$ $c = 5.24$
2	TiO ₂	76/24	9/5	$a = 3.7880$ $c = 9.481$	$a = 9.14$ $b = 5.45$ $c = 5.23$
3	1% C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	83/17	10/5	$a = 3.7867$ $c = 9.478$	$a = 9.12$ $b = 5.44$ $c = 5.26$
4	1% C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	82/18	10/5	$a = 3.7872$ $c = 9.479$	$a = 9.11$ $b = 5.44$ $c = 5.27$
5	5% C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	80/20	9/5	$a = 3.7867$ $c = 9.480$	$a = 9.13$ $b = 5.44$ $c = 5.25$
6	5% C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	81/19	9/4	$a = 3.7879$ $c = 9.482$	$a = 9.12$ $b = 5.42$ $c = 5.28$

Таблица 2. Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое исследованных катализаторов и значения энергий связи Ti2p_{3/2}, O1s, C1s и N1s (эВ)

№	Образец	Ti2p _{3/2}	O1s	N1s			[O _x]/Ti
		Ti ⁴⁺	O _x	C–N=C	(C) ₃ –N	N–H	
1	TiO ₂ -as.pr.	459.0	530.4	—	—	—	2.34
2	TiO ₂	459.0	530.3	—	—	—	2.45
3	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	459.0	530.3	399.0	400.1	401.2	2.47
4	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	459.0	530.3	399.0	400.1	401.1	2.40
5	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	459.0	530.3	399.0	400.0	401.2	2.40
6	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	459.0	530.3	399.0	400.1	401.3	2.41
7	g-C ₃ N ₄	—	530.5	398.7	400.1	401.1	—

Примечание. O_x — кислород в структуре TiO₂. Прочерки означают отсутствие соответствующего элемента в составе образца.

Таблица 3. Значения удельной площади поверхности фотокатализаторов

№	Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г
1	TiO ₂ -as.pr.	237
2	TiO ₂	153
3	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	141
4	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	161
5	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	169
6	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	143
7	g-C ₃ N ₄	57

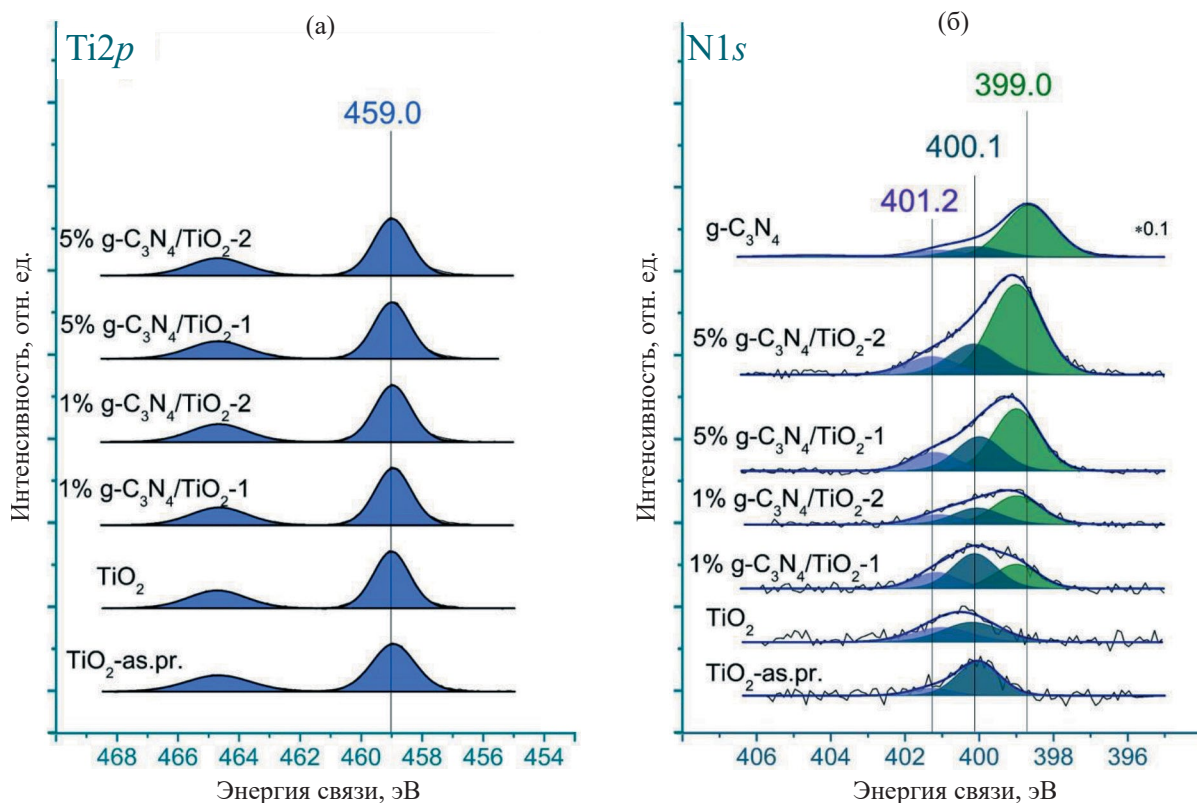


Рис. 2. Спектры Ti2p (а) и N1s (б) исследованных образцов. Спектры нормированы на интегральную интенсивность пиков, соответствующих спектров Ti2p (в случае TiO₂ и композитных фотокатализаторов g-C₃N₄/TiO₂) или интегральную интенсивность пика C1s, соответствующего спектру g-C₃N₄, в случае немодифицированного образца g-C₃N₄.

элементов в приповерхностном слое катализаторов и значения энергий связи Ti2p_{3/2}, N1s, O1s и C1s в спектрах исследованных образцов приведены в табл. 2. Спектры Ti2p изученных образцов показаны на рис. 2а. Как известно, спектр Ti2p вследствие спин-орбитального взаимодействия представляет собой дублет Ti2p_{3/2}–Ti2p_{1/2} с величиной спин-орбитального расщепления 5.7 эВ. В спектре Ti2p образцов присутствует один дублет с энергией связи Ti2p_{3/2} равной 459.0 эВ, что соответствует титану в состоянии Ti⁴⁺. Следов титана в другом химическом состоянии не наблюдается. В литературе для TiO₂ приводятся значения энергии связи Ti2p_{3/2} в диапазоне 458.7–459.2 эВ [37–42]. На рис. 2б представлены спектры N1s исследованных образцов. Пик в районе 399.0 эВ можно отнести к атомам азота, образующим связь C–N=C, в районе 400.1 эВ – к атомам азота, образующим связь с тремя атомами углерода N–(C)₃, в районе 401.0–401.3 эВ – к терминальным группам N–H [43, 44].

Морфология синтезированных образцов была изучена методом ПЭМ ВР (рис. 3). Структура g-C₃N₄ и TiO₂ не изменяется при синтезе композитных образцов g-C₃N₄/TiO₂: частицы

TiO₂ размером 5–10 нм распределены по пластинам g-C₃N₄.

Удельная площадь поверхности полученного золь-гель методом TiO₂ составляет 237 м²/г и уменьшается до 153 м²/г после прокаливания (табл. 3). Для синтезированного g-C₃N₄ этот показатель равен 57 м²/г. Поскольку содержание g-C₃N₄ в композитных образцах мало, величина их удельной площади поверхности совпадает с таковой прокаленного TiO₂ с учетом экспериментальной погрешности.

Активность фотокатализаторов в реакции выделения водорода и окисления метиленового синего

Активность синтезированных фотокатализаторов была исследована в реакции получения водорода из водного раствора этанола под действием видимого излучения (400 нм). Для этого процесса использовали фотокатализаторы с нанесенной платиной (1 мас. %). Обнаружено, что прокалывание TiO₂ приводит к небольшому повышению активности в реакции выделения водорода от 120 до 156 мкмоль г_{кат}^{–1} ч^{–1} благодаря

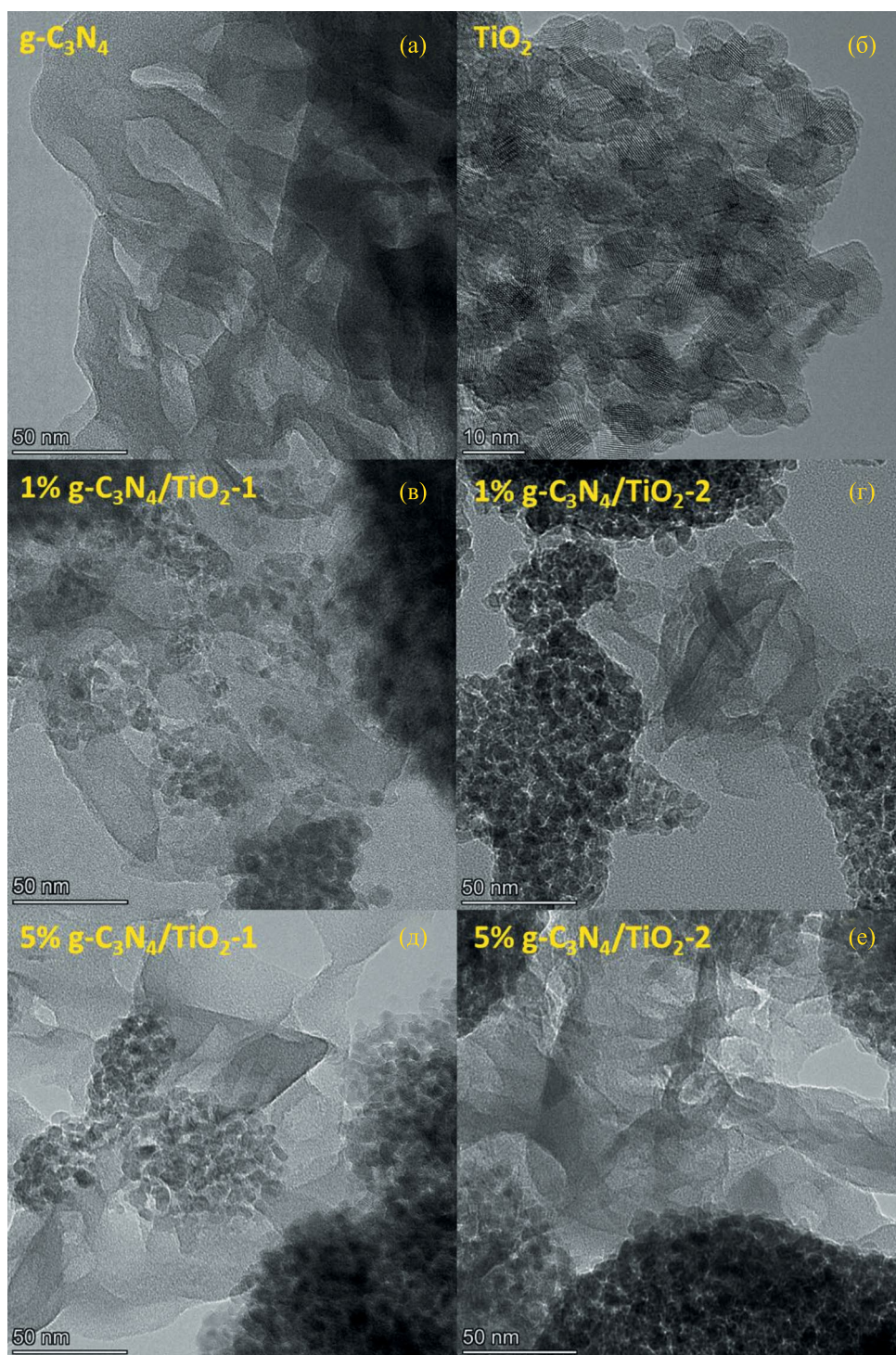


Рис. 3. Изображения ПЭМ ВР образцов g-C₃N₄ (а), TiO₂ (б), 1% g-C₃N₄/TiO₂-1 (в), 1% g-C₃N₄/TiO₂-2 (г), 5% g-C₃N₄/TiO₂-1 (д), 5% g-C₃N₄/TiO₂-2 (е).

увеличению кристалличности диоксида титана. Сравнение двух серий фотокатализаторов показало, что образцы серии 1 обладают большей активностью в реакции получения водорода, причем максимальное ее значение достигну-

то на катализаторе 1% Pt/1% g-C₃N₄/TiO₂-1 и составило 732 мкмоль г_{кат}⁻¹ ч⁻¹. Это в 4.7 раза выше, чем в присутствии 1% Pt/TiO₂ после прокаливания (табл. 4, рис. 4), и 3 раза выше, чем на образце 1% Pt/g-C₃N₄, что свидетельствует

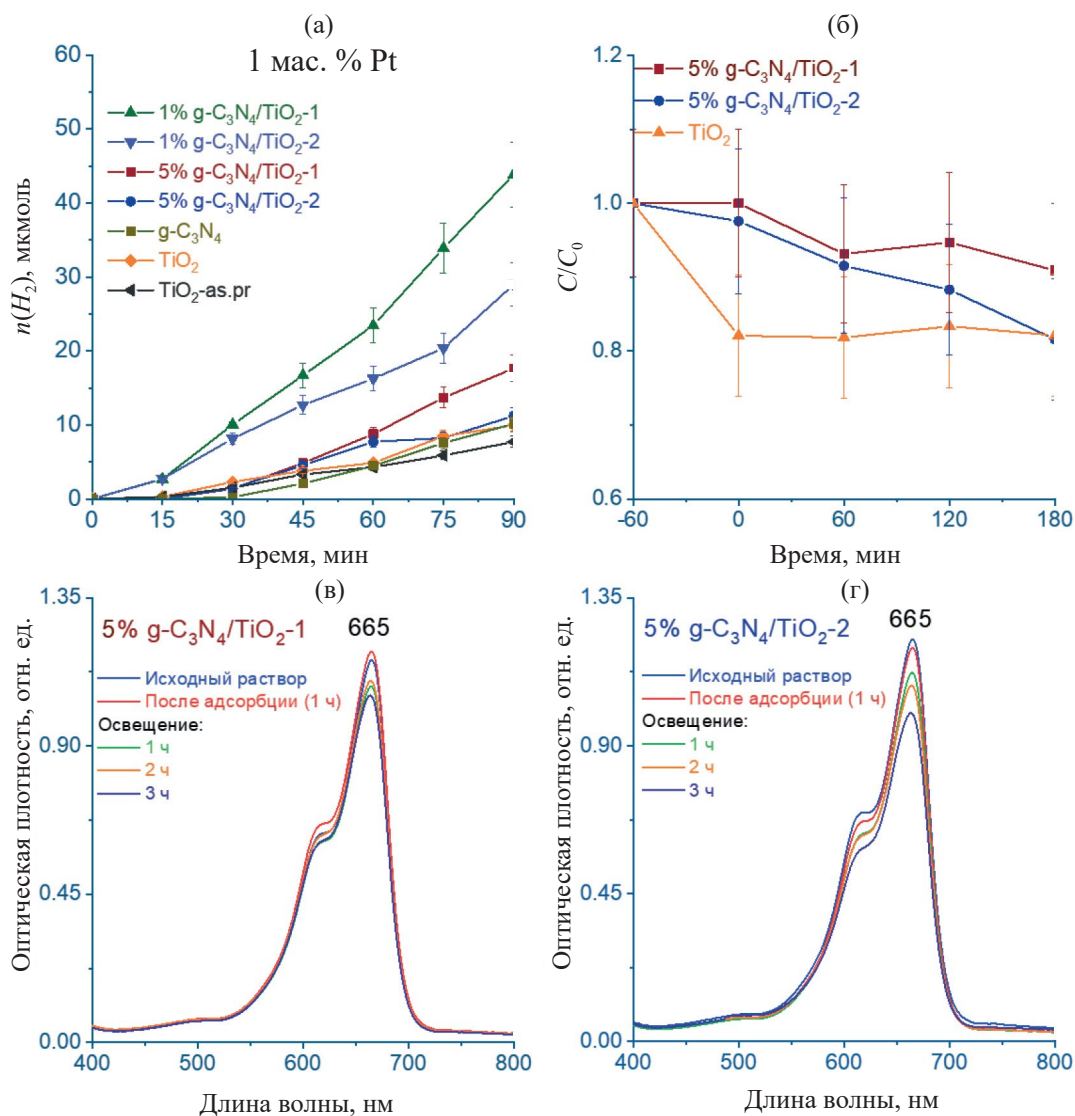


Рис. 4. Кинетические кривые выделения водорода из водного раствора этанола в присутствии фотокатализаторов с нанесенной платиной (а) и изменения концентрации МС (б); изменения оптической плотности раствора МС в ходе проведения фотокаталитической реакции в присутствии 5% g-C₃N₄/TiO₂-1 (в) и 5% g-C₃N₄/TiO₂-2 (г).

об образовании эффективных гетеропереходов. Зонная структура g-C₃N₄ характеризуется узкой шириной запрещенной зоны (2.70 эВ), что позволяет данному материалу активироваться под действием видимого света и увеличивать активность композитных катализаторов. Положение зоны проводимости (−1.3 эВ) обеспечивает высокий потенциал фотогенерированных электронов, что обуславливает значительную активность g-C₃N₄ в реакциях восстановления [45]. С другой стороны, из-за положения валентной зоны (+1.4 эВ) фотогенерированные дырки обладают слабым потенциалом, чем и вызвана

низкая активность g-C₃N₄ в реакциях окисления. Таким образом, возрастание активности композитных фотокатализаторов по сравнению с немодифицированным TiO₂ в реакции выделения водорода связано с нанесением материала, электроны в котором обладают высоким восстановительным потенциалом. Кроме того, в композитных фотокатализаторах образуется гетеропереход на межфазной границе g-C₃N₄ и TiO₂, что приводит к увеличению времени жизни фотогенерированных зарядов и, как следствие, повышению активности [46].

Таблица 4. Активность фотокатализаторов в реакции получения водорода.

№	Катализатор	Скорость выделения H ₂ , мкмоль/мин	Каталитическая активность, мкмоль Γ _{кат} ⁻¹ ч ⁻¹	Φ, %
1	1% Pt/TiO ₂ -as.pr.	0.10	120	0.22
2	1% Pt/TiO ₂	0.13	156	0.29
3	1% Pt/1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	0.61	732	1.35
4	1% Pt/1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	0.33	396	0.73
5	1% Pt/5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	0.28	336	0.62
6	1% Pt/5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	0.15	180	0.33
7	1% Pt/g-C ₃ N ₄	0.17	204	0.38

Таблица 5. Активность фотокатализаторов в реакции разложения МС

№	Катализатор	Степень разложения красителя МС, %	
		после адсорбции	после 3 ч реакции
1	TiO ₂	18	18
2	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	9	10
3	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	15	12
4	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	0	10
5	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	2	18
6	g-C ₃ N ₄	0	32

В следующей серии экспериментов синтезированные фотокатализаторы тестировали в реакции разложения метиленового синего (МС) под действием видимого излучения (400 нм). В случае этой реакции нанесение g-C₃N₄ не приводит к росту активности фотокатализаторов; более того, некоторые композитные фотокатализаторы демонстрируют даже более низкую скорость разложения МС по сравнению с прокаленным образцом TiO₂ (табл. 5, рис. 4в, 4г). Кроме того, оказалось, что и немодифицированный g-C₃N₄ проявляет большую активность, чем композитные фотокатализаторы. Из этого можно сделать заключение, что формирование гетеропереходов не оказывает принципиального влияния на активность фотокатализаторов в окислительных процессах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящей работе были предложены новые методы синтеза композитных фотокатализаторов g-C₃N₄/TiO₂ из доступных предшественников — тетробутоксид титана, меламин и мочевины. Установлены основные физико-химические характеристики полученных матери-

алов, изучена их активность в фотокаталитических процессах: выделении водорода из водного раствора этанола и окислении метиленового синего. Нанесение g-C₃N₄ на TiO₂ позволяет увеличить активность фотокатализатора в 4.7 раза в реакции получения водорода под действием видимого излучения. Максимальная скорость выделения водорода составила 732 мкмоль Γ_{кат}⁻¹ ч⁻¹, кажущаяся квантовая эффективность Φ = 1.35%. Тестирование фотокатализаторов в реакции окисления МС показало, что нанесение g-C₃N₄ не приводит к повышению активности TiO₂, однако исходный образец g-C₃N₄ демонстрирует более высокую степень разложения МС спустя три часа освещения по сравнению с немодифицированным образцом TiO₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-20039. Исследование фотокатализаторов методами РФЭС, РФА, ПЭМ ВР выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Вараксину А.В. (Институт металлургии Уральского отделения РАН) и Попову И.Д. (Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН) за помощь в эксперименте.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun W., Zhu J., Zhang M., Meng X., Chen M., Feng Y., Chen X., Ding Y. // Chin. J. Catal. 2022. V. 43. P. 2273.
2. Zhang S., Wang K., Li F., Ho S.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 37517.
3. Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Cheprakov A.V., Ziankou I.S., Bonnevot L., Bessmertnykh-Lemeune A. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 458. P. 214331.
4. Любина Т.П., Козлова Е.А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 197. (Lyubina T.P., Kozlova E.A. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. № 2. P. 188).
5. Valeeva A.A., Dorosheva I.B., Kozlova E.A., Sushnikova A.A., Kurenkova A.Y., Saraev A., Schroettner H., Rempel A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 16917.
6. Rempel A.A., Valeeva A.A. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 2163.
7. Valeeva A.A., Rempel A.A., Rempel S.V., Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 601.
8. Yang H. // Mater. Res. Bull. 2021. V. 142. P. 111406.
9. Su Y.W., Lin W.H., Hsu Y.J., Wei K.H. // Small. 2014. V. 10. P. 4427.
10. Patial S., Raizada P., Hasija V., Singh P., Thakur V.K., Nguyen V.H. // Mater. Today Energy. 2021. V. 19. P. 100589.
11. Xu J., Shen J., Jiang H., Yu X., Ahmad Qureshi W., Maouche C., Gao J., Yang J., Liu Q. // J. Ind. Eng. Chem. 2023. V. 119. P. 112.
12. Eddy D.R., Permana M.D., Sakti L.K., Sheha G.A.N., Solihudin G.A.N., Hidayat S., Takei T., Kumada N., Rahayu I. // Nanomater. 2023. V. 13. P. 704.
13. Rafique M., Hajra S., Irshad M., Usman M., Imran M., Assiri M.A., Ashraf W.M. // ACS Omega. 2023. V. 8. P. 25640.
14. Rempel A.A., Valeeva A.A., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 1397.
15. Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A., Trestsova M.A., Utepova I.A., Chupakhin O.N. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 503.
16. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2000. V. 1. P. 1.
17. Yan H., Wang X., Yao M., Yao X. // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2013. V. 23. P. 402.
18. Qiang W., Qu X., Chen C., Zhang L., Sun D. // Mater. Today Commun. 2022. V. 33. 104216.
19. Cheng Y., Gao J., Shi Q., Li Z., Huang W. // J. Alloys Compd. 2022. V. 901. P. 163562.
20. Ansari F., Sheibani S., Fernandez-García M. // J. Alloys Compd. 2022. V. 919. P. 165864.
21. Yin Z., Zhang X., Yuan X., Wei W., Xiao Y., Cao S. // J. Clean. Prod. 2022. V. 375. P. 134112.
22. Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S.C. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2015. V. 25. P. 1.
23. Tang Z., Xu L., Shu K., Yang J., Tang H. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 642. P. 128686.
24. Sabir M., Rafiq K., Abid M.Z., Quyyum U., Shah S.S.A., Faizan M., Rauf A., Iqbal S., Hussain E. // Fuel. 2023. V. 353. P. 129196.
25. Luo T., Sun X., Ma D., Wang G., Yang F., Zhang Y., Huang J., Zhang H., Wang J., Peng F. // J. Phys. Chem. C. 2023. V. 127. P. 1372.
26. Shi Q., Zhang X., Li Z., Raza A., Li G. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. P. 30161.
27. Zhang H., Su T., Yu S., Liao W., Ren W., Zhu Z., Yang K., Len C., Dong G., Zhao D., Lü H. // Mol. Catal. 2023. V. 536. P. 112916.
28. Priya B.A., Sivakumar T., Venkateswari P. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 6646.
29. Li Y., He Z., Liu L., Jiang Y., Ong W.J., Duan Y., Ho W., Dong F. // Nano Energy. 2023. V. 105. P. 108032.
30. Wang J., Wang S. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 453. P. 214338.
31. Dong G., Zhang Y., Pan Q., Qiu J. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2014. V. 20. P. 33.
32. Sun Y., Kumar V., Kim K.H. // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 305. P. 122413.
33. Kozlova E.A., Valeeva A.A., Sushnikova A.A., Zhurenok A.V., Rempel A.A. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2022. V. 13. P. 632.
34. Fina F., Callear S.K., Carins G.M., Irvine J.T.S. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 2612.
35. Qiu P., Chen H., Xu C., Zhou N., Jiang F., Wang X., Fu Y.J. // Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 24237.
36. Tang C., Cheng M., Lai C., Li L., Yang X., Du L., Zhang G., Wang G., Yang L. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 474. P. 214846.
37. Mai W., Wen F., Xie D., Leng Y., Mu Z. // J. Adv. Ceram. 2014. V. 3. P. 49.
38. Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2016. V. 338. P. 82.
39. Kaichev V.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2014. V. 311. P. 59.

40. Finetti P., Sedona F., Rizzi G.A., Mick U., Sutara F., Svec M., Matolin V., Schierbaum K., Granozzi G. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 869.
41. Hasegawa Y., Ayame A. // Catal. Today. 2001. V. 71. P. 177.
42. Luan Z., Maes E.M., Van Der Heide P.A.W., Zhao D., Czernuszewicz R.S., Kevan L. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3680.
43. Dong F., Zhao Z., Xiong T., Ni Z., Zhang W., Sun Y., Ho W.K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 11392.
44. Liu H., Chen D., Wang Z., Jing H., Zhang R. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 203. P. 300.
45. Kumar Singh A., Das C., Indra A. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 465. P. 214516.
46. 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.

Composite Photocatalysts g-C₃N₄/TiO₂ for Hydrogen Production and Dye Decomposition

A. V. Zhurenok¹, A. A. Sushnikova², A. A. Valeeva³, A. Yu. Kurenkova¹,
D. D. Mishchenko^{1, 4}, E. A. Kozlova^{1, 2, *}, A. A. Rempel²

¹Borckov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Acad. Lavrentiev pr., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

²Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Amundsen st., 101, Yekaterinburg, 620016 Russia

³Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Pervomayskaya st., 91, Yekaterinburg, 620990 Russia

⁴Multiaccess Center "SKIF," Borckov Institute of Catalysis, Nikolskii pr., 5, Koltsovo, 630559 Russia

*e-mail: kozlova@catalysis.ru

The photocatalytic activity of the g-C₃N₄/TiO₂ composite samples in the processes of dye (methylene blue) decomposition and hydrogen evolution from an aqueous ethanol solution under the action of visible radiation (400 nm) has been studied. A new original method for the synthesis of the g-C₃N₄/TiO₂ composite by depositing g-C₃N₄/TiO₂ to TiO₂ nanoparticles during sol-gel synthesis is proposed. The synthesized photocatalysts were characterized by X-ray diffraction, low-temperature gas adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy, high-resolution transmission microscopy, and diffuse reflectance spectroscopy in the UV and visible regions. The maximum activity in the hydrogen evolution reaction was 1.3 mmol h⁻¹, which exceeds the rate of hydrogen evolution on the unmodified g-C₃N₄ and TiO₂ samples.

Keywords: photocatalysis on semiconductors, TiO₂, g-C₃N₄