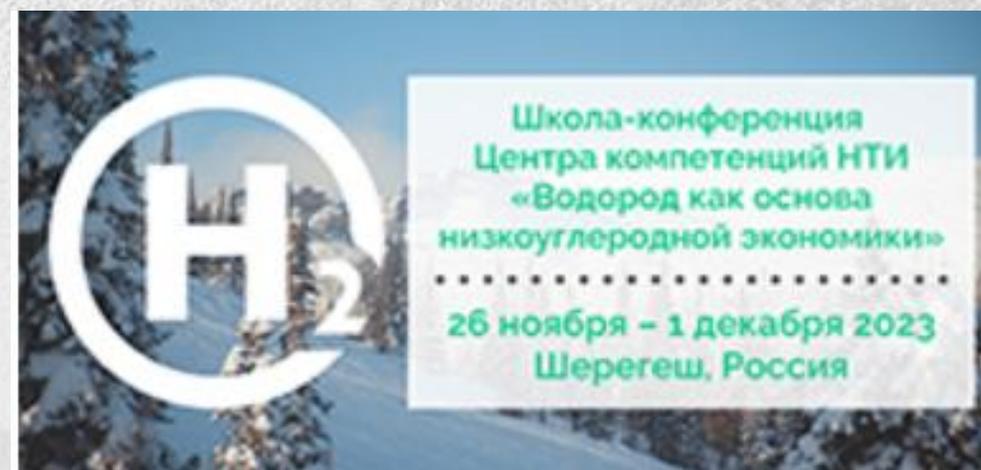


Фотокатализ на полупроводниках для получения водорода и восстановления углекислого газа

Козлова Екатерина Александровна

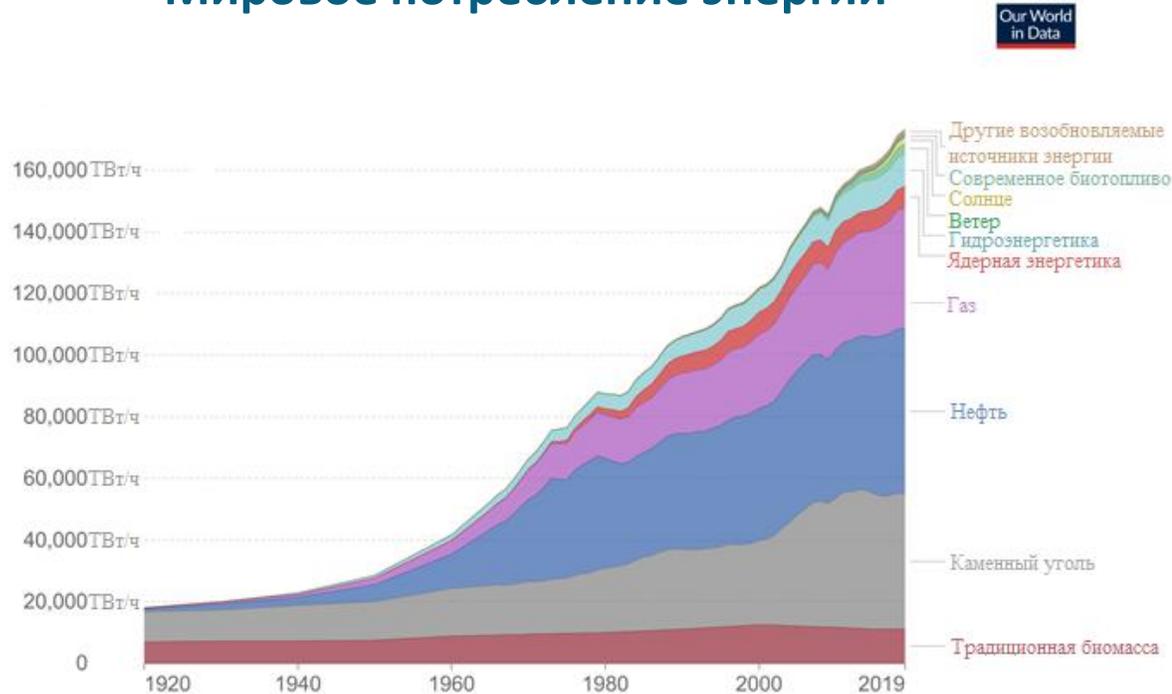
ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

**kozlova@catalysis.ru*

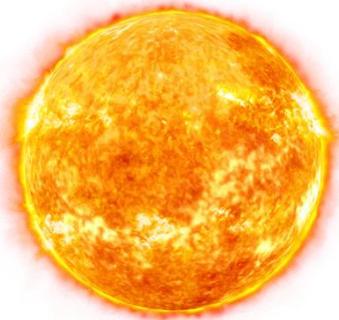
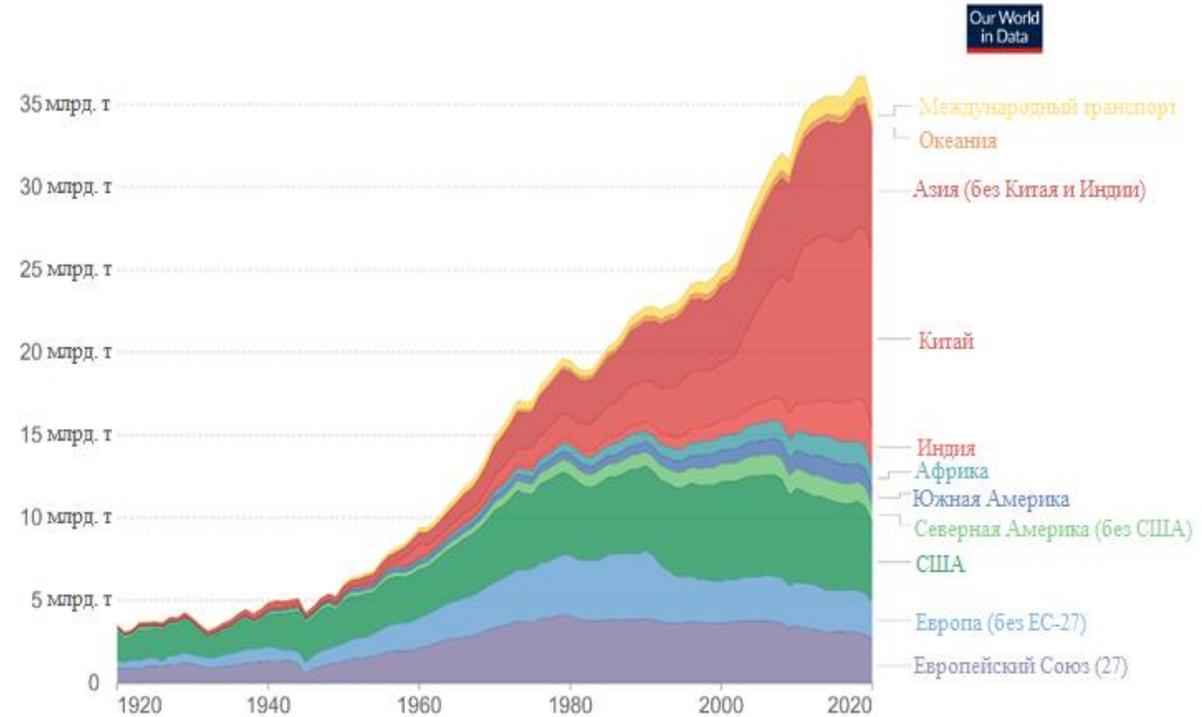


Рост потребления энергии и выделения углекислого газа

Мировое потребление энергии



Годовые выбросы CO₂ от ископаемого топлива по регионам



❖ **173.000 ТВт** Мощность солнечной энергии в час

❖ **22.000 ТВт** Потребление человечеством электричества в 2017 году

Солнечная энергетика



Создание солнечных элементов (батарей) – преобразование энергии солнечного света в электроэнергию

Солнечная энергия



Прямое преобразование солнечной энергии в энергию химических связей



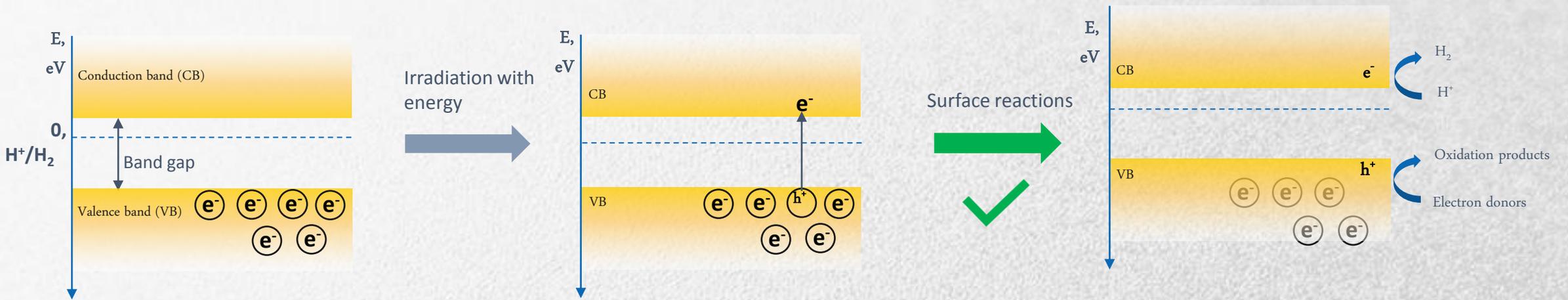
Электричество

электрокатализ



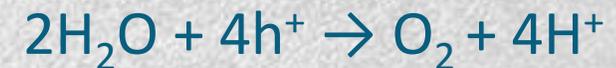
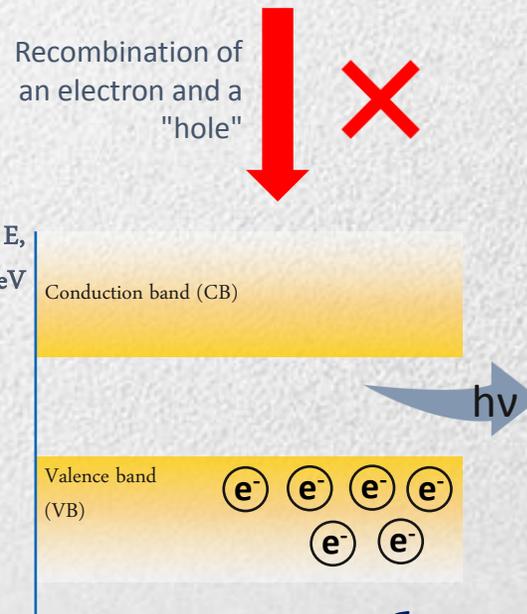
Химическая энергия

Принцип действия полупроводниковых фотокатализаторов



Основные стадии:

1. Адсорбция реагентов
2. Генерация пар $e^- - h^+$
3. Миграция пар e^- и h^+ к поверхности фотокатализатора
4. Поверхностные реакции с e^- и h^+
5. Десорбция продуктов реакции



Главные проблемы: Низкие квантовые выходы и рекомбинация электрон-дырочных пар

Фоткоаталитическое получение водорода из водных растворов доноров электронов

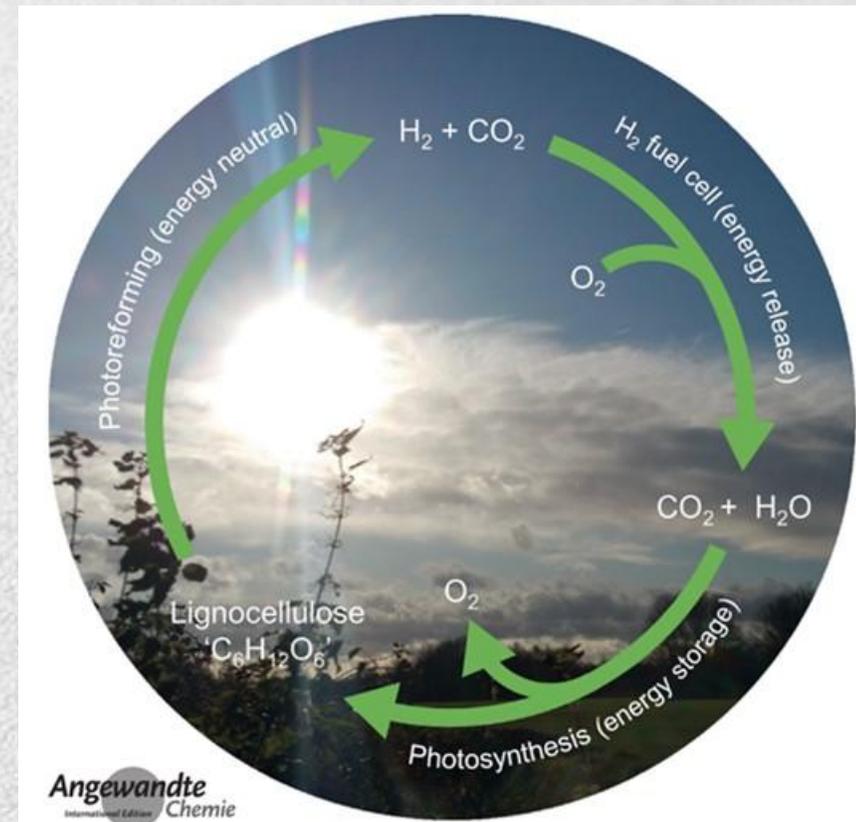


Необратимое поглощение h^+

Органические доноры электронов
(этанол, глицерин, муравьиная кислота и др.)



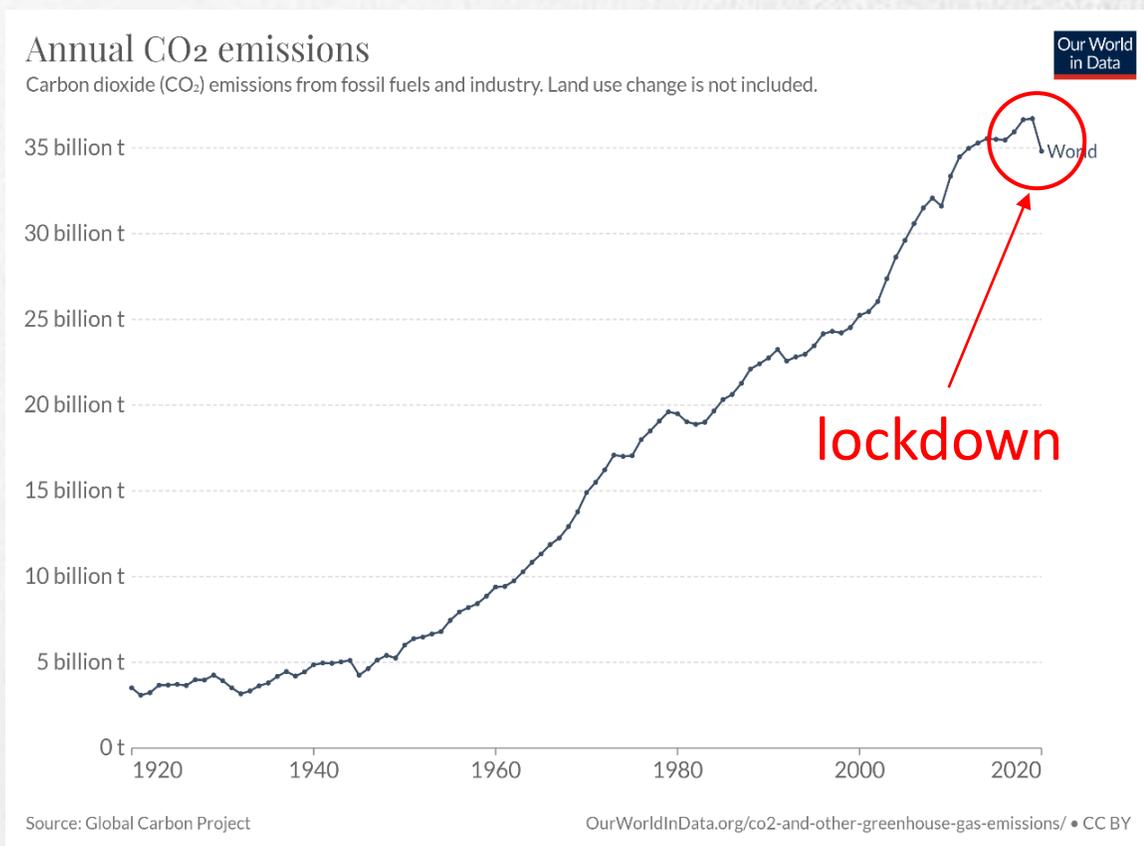
- ❖ Комбинирование получения водорода и очистки воды
- ❖ Органические вещества – элементы биомассы
- ❖ Замыкание углеродного цикла



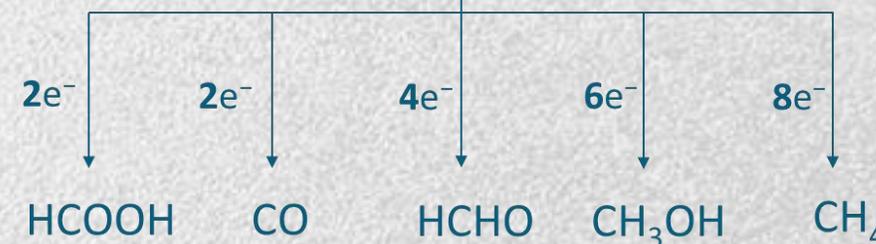
Hydrogen Generation from Lignocellulose / M.F. Kuehnel, E. Reisner // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Т. 57. – № 13. – С. 3290-3296.

Фотокаталитическое восстановление CO₂ – трансформация CO₂ в органические продукты

- Имитация природного фотосинтеза растений
- CO₂ - термодинамически и кинетически стабильная молекула
Интенсивные физические воздействия!!!



E =
805 кДж/моль

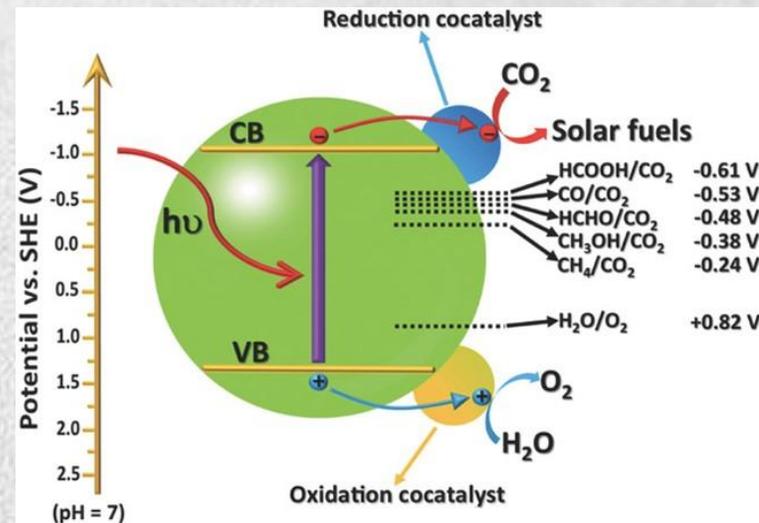
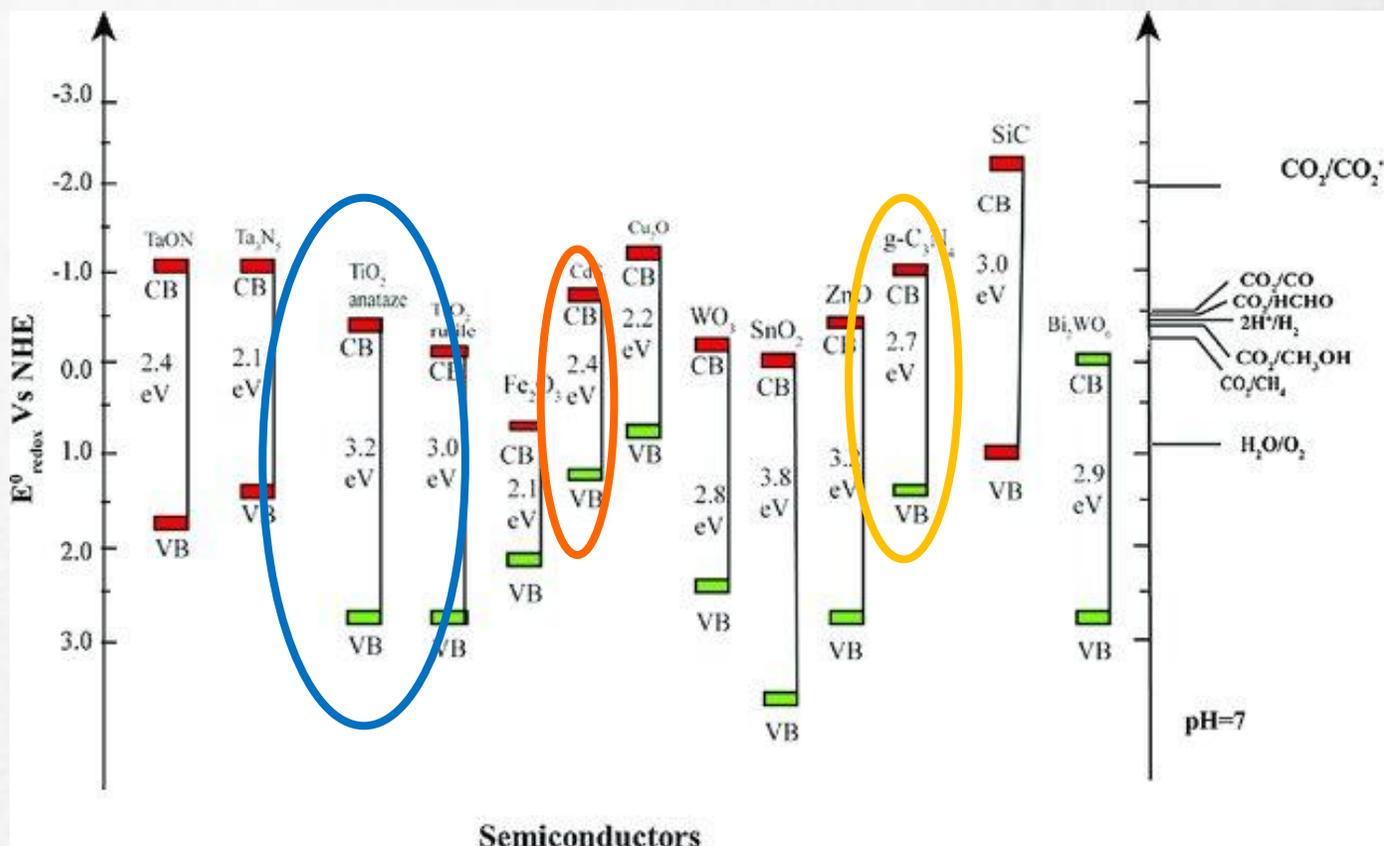


Е-топлива

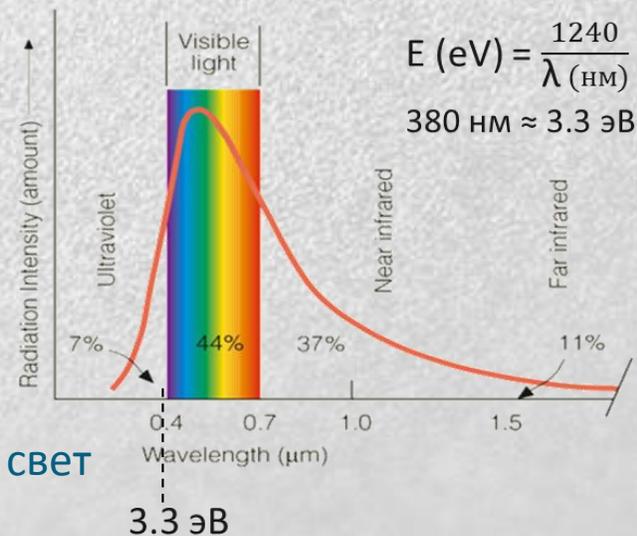


Химическая
промышленность

Зонная структура полупроводников и распределение продуктов



Спектр солнечного излучения:



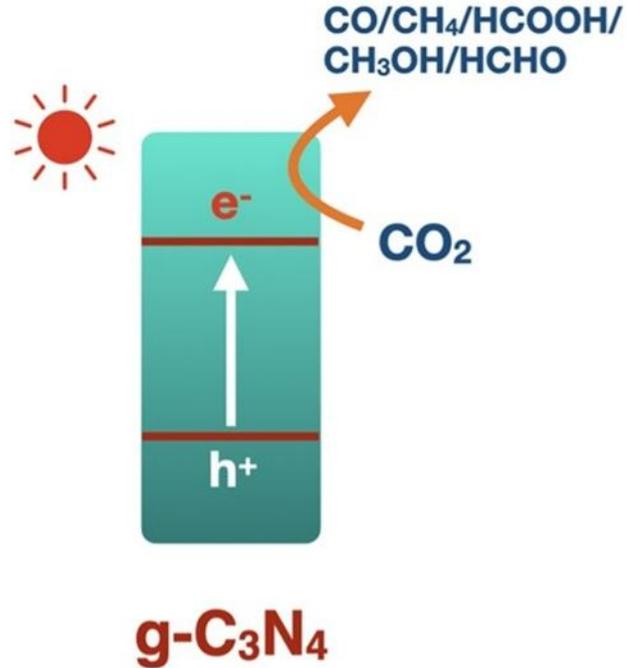
Возможность образования тех или иных продуктов определяется положениями зон:

- ✓ Более отрицательный уровень зоны проводимости – высокий восстановительный потенциал электронов
- ✓ Узкая ширина запрещенной зоны – возможность поглощать видимый свет

Гетеропереходы – увеличение фотокаталитической активности

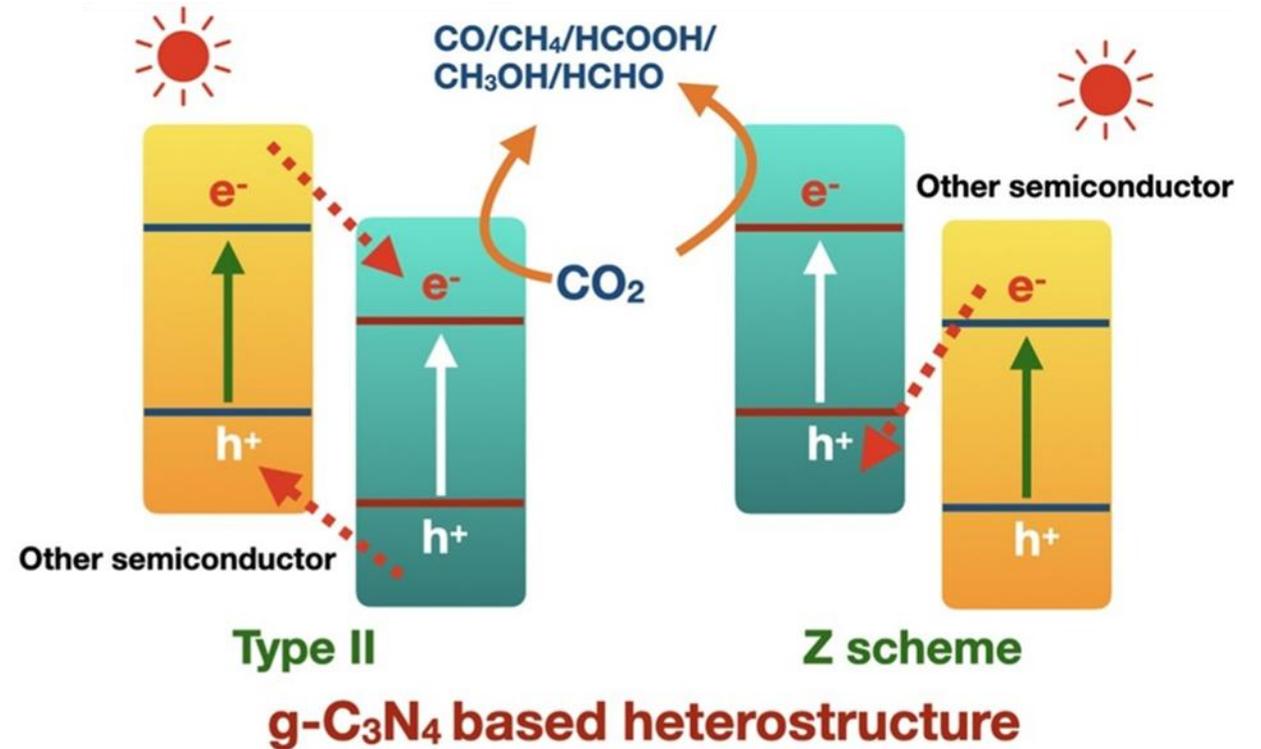
До модификации:

- e^- и h^+ на одной и той же частице
- Быстрая рекомбинация

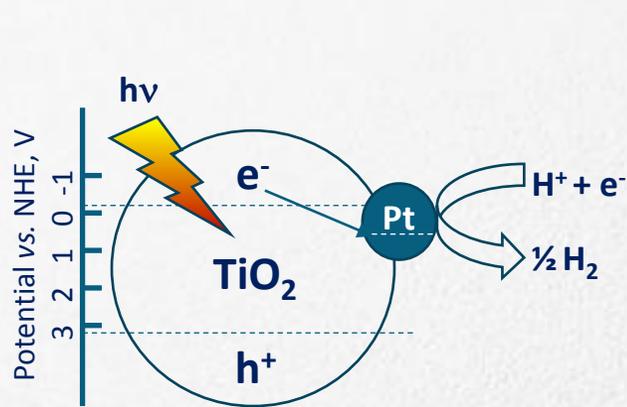


После модификации:

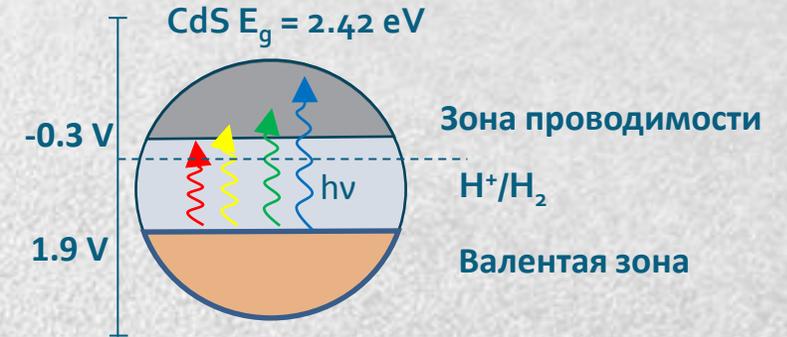
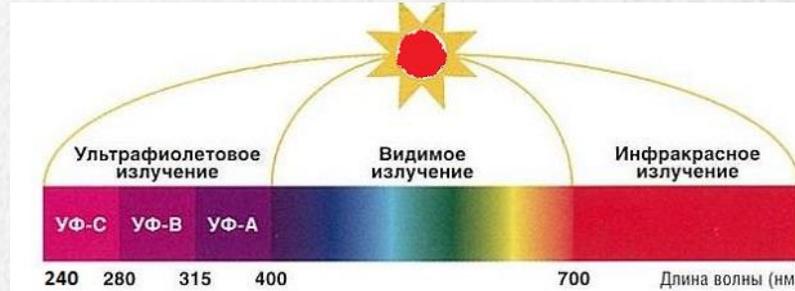
- ✓ Пространственное разделение зарядов
- ✓ Улучшенная квантовая эффективность



Фотокатализаторы получения водорода и восстановления CO_2



Видимый свет – 43%
УФ-свет – 4%



ДИОКСИД ТИТАНА

- ❖ Не токсичен, доступен
- ❖ Возможность использования солнечного света
- ❖ Практически не поглощает видимый свет
- ❖ Не достаточно отрицательный электрохимический потенциал зоны проводимости

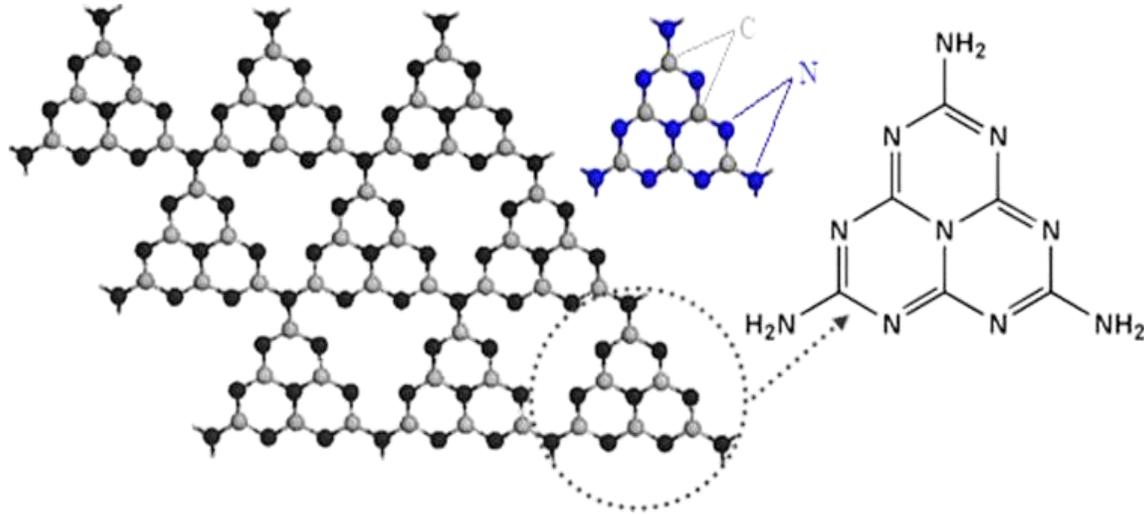
СУЛЬФИД КАДМИЯ

- ❖ Чувствителен к видимому свету
- ❖ Положения валентных зон и зон проводимости подходят для получения водорода
- ❖ Низкая стабильность и квантовая эффективность
- ❖ Вопросы токсичности



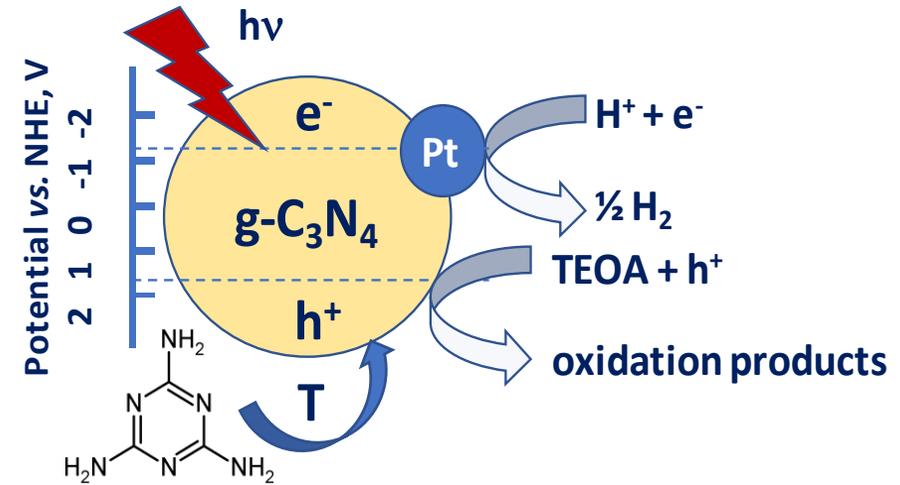
Графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Chem. Rev. 2016. Vol. 116. № 12. P. 7159–7329.



Конденсация меламина,
дициандиамида, карбамида

- Чувствительность к видимому свету ($E_g = 2.7$ эВ)
- Подходящие положения ВЗ и ЗП
- Высокая термостабильность
- Дешевые и нетоксичные предшественники
- Не токсичный



Основные недостатки:

- Быстрая рекомбинация электрон-дырочных пар
- Недостаточная удельная поверхность фотокатализаторов, полученных традиционной конденсацией

Применяемые подходы:

- Синтез с использованием темплатов/предобработки
- Создание композитных фотокатализаторов ($\text{CdS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{BiVO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{CoO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$)
- Нанесение сокатализаторов (благородные металлы, Co_2P ...)

Цель работы – синтез фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода из водных растворов доноров электронов и восстановления углекислого газа под действием видимого света

Синтез графитоподобного нитрида углерода:

- стандартная термическая конденсация
- предварительная обработка предшественников

Нанесение платины:

- предшественники – H_2PtCl_6 и нитратокомплексы $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_6]$; массовая доля Pt от 0.01 до 1.0%
- восстановление – H_2 и NaBH_4 ; фотовосстановление

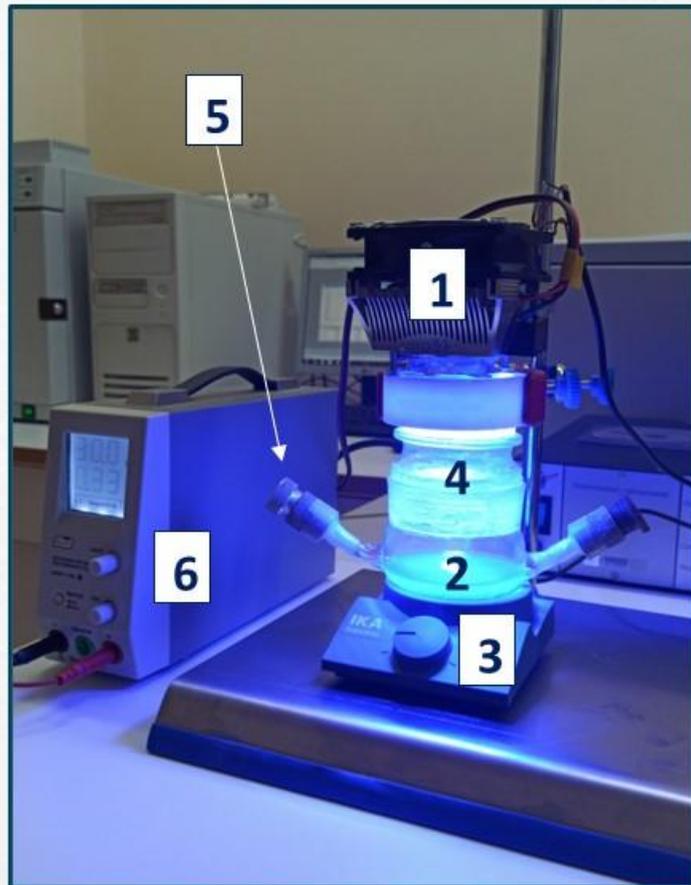
Композитные фотокатализаторы:

- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (межфазные гетеропереходы)

Выбор синтетических подходов для получения материалов с наивысшей активностью

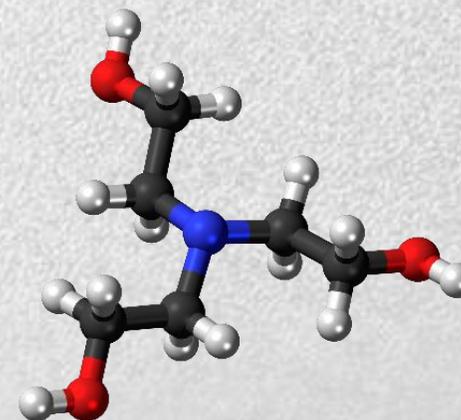
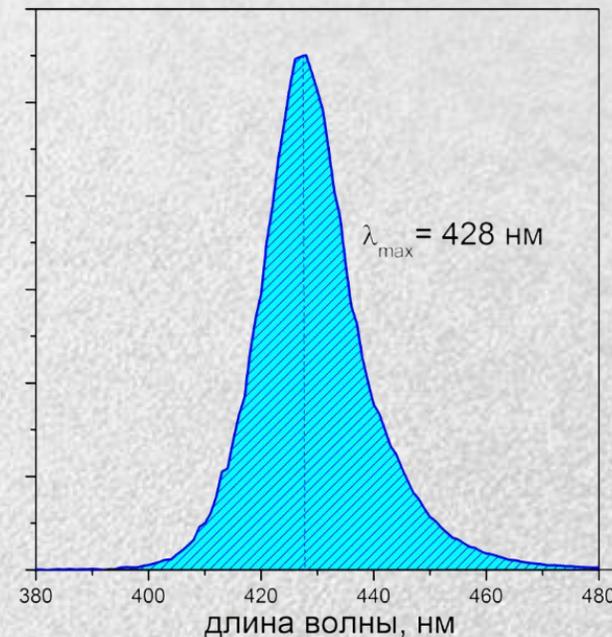
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

Экспериментальная часть – фотокаталитическое получение водорода

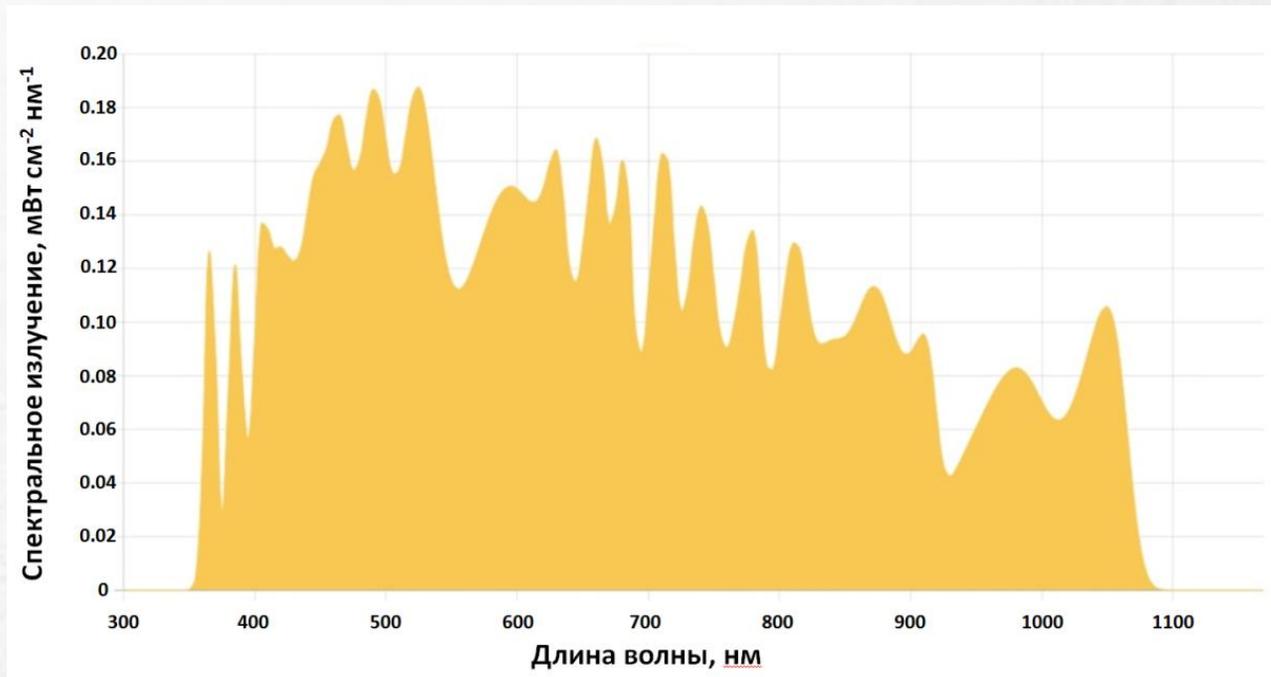


1. Светодиодные источники (428 нм)
2. Суспензия
3. Магнитная мешалка
4. Кварцевое окно
5. Пробоотборник
6. Источник тока

- ❖ Комнатная температура
- ❖ Время – 90 мин
- ❖ Атмосфера аргона
- ❖ Концентрация H_2 – ГХ
- ❖ Триэтаноламин (ТЭОА) 10 об. %

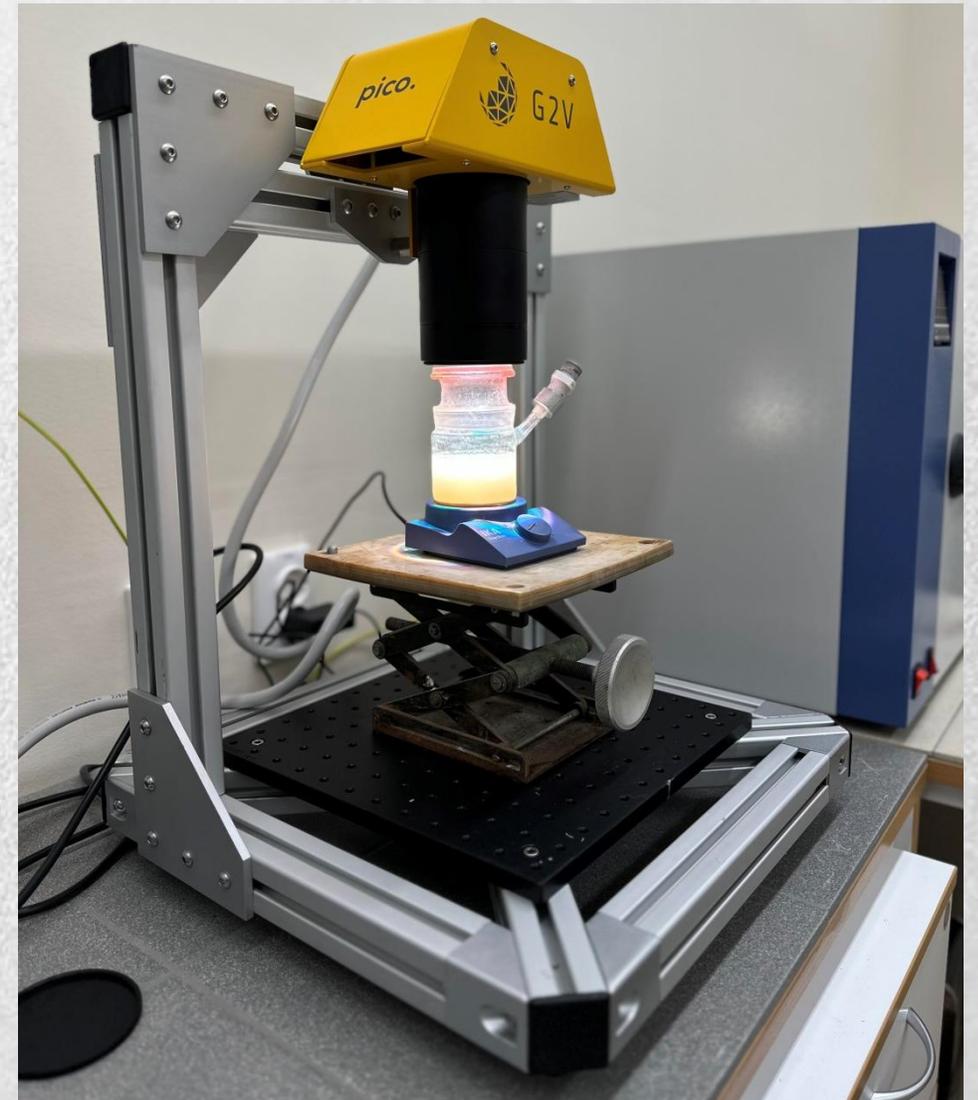


Экспериментальная часть – фотокаталитическое получение водорода

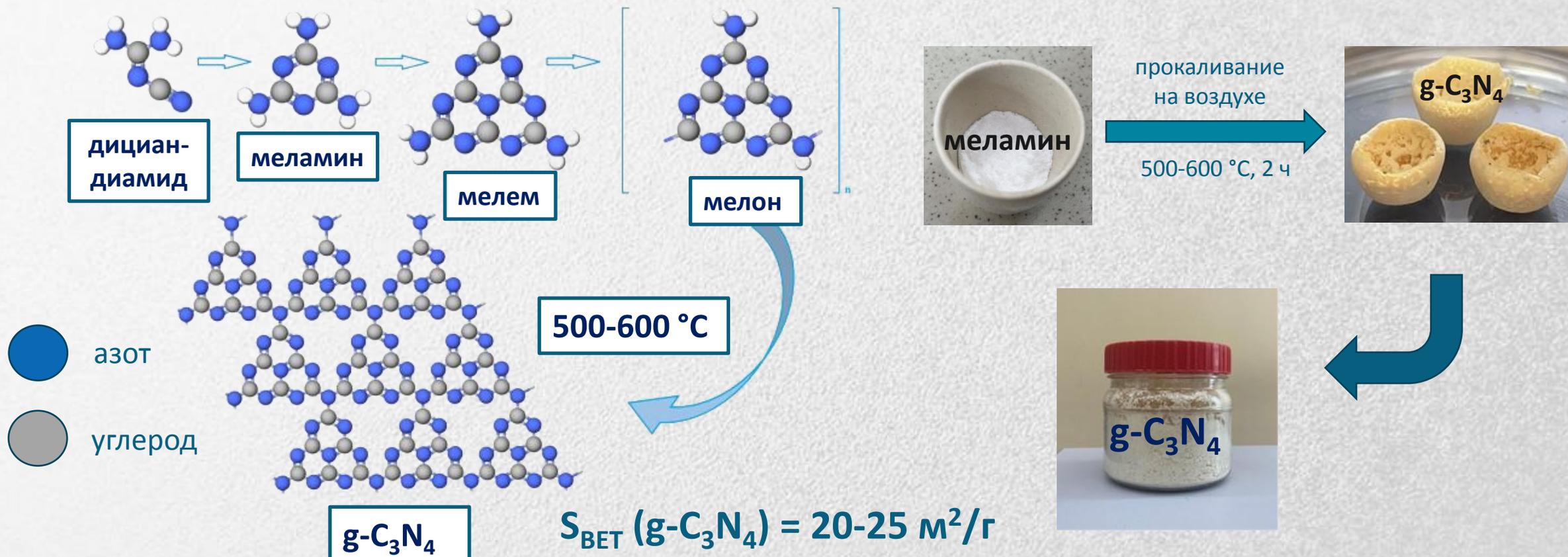


- ❖ Мощность излучения: 82.2 мВт/см²
- ❖ Стандартный солнечный спектр AM1.5G

Имитация солнечного излучения в зависимости от места на карте и времени



Графитоподобный нитрид углерода – конденсация меламина или дициандиамида

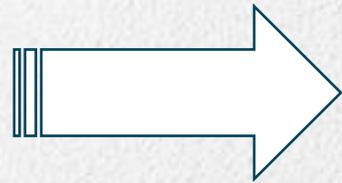
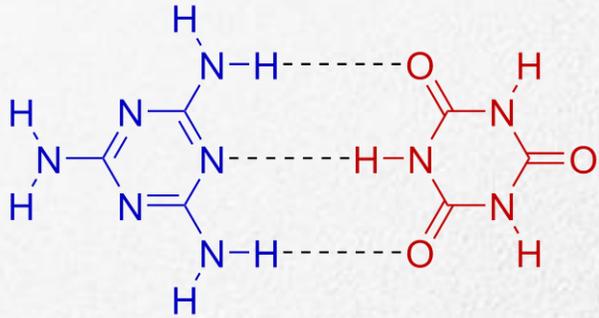


Самый активный фотокатализатор, 1% Pt/g-C₃N₄, был приготовлен из меламина при температуре прокаливания 600 °C в течение 2 ч; активность составила **480 μмоль Н₂ ч⁻¹ г⁻¹ (Φ = 0.6%)**

Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Mel'gunova E.A., Kozlova E.A. Mend. Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 157-159.

Графитоподобный нитрид углерода – взаимодействие меламина с циануровой кислотой

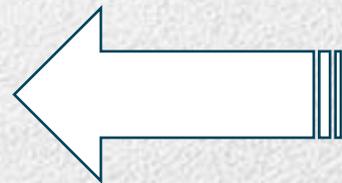
Меламин + Циануровая кислота



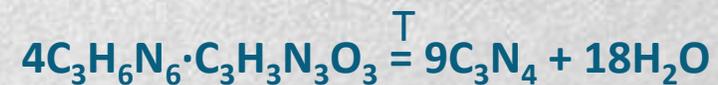
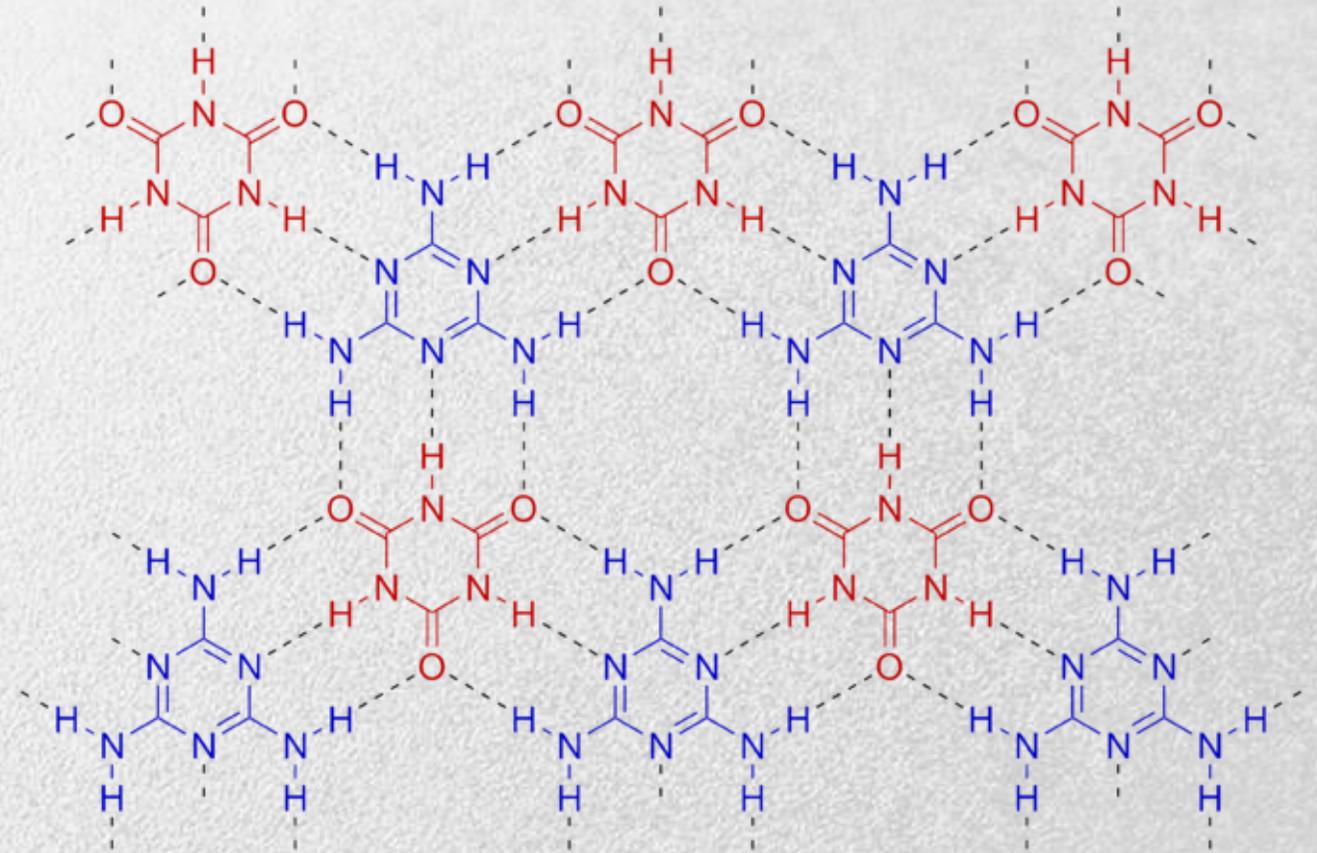
12 ч T = 90°C



Улучшение текстурных характеристик



1 ч T = 550°C



Графитоподобный нитрид углерода – нанесение платины

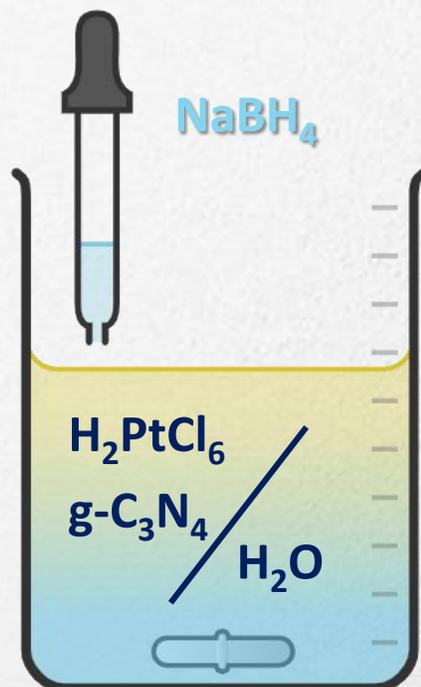


Предшественник

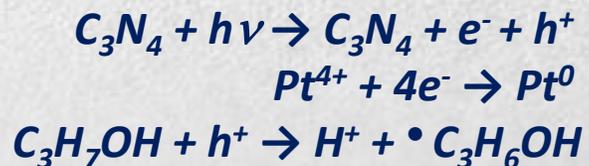
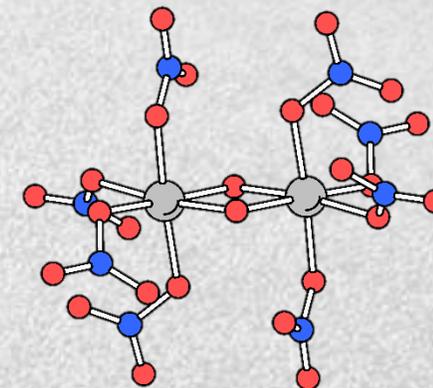
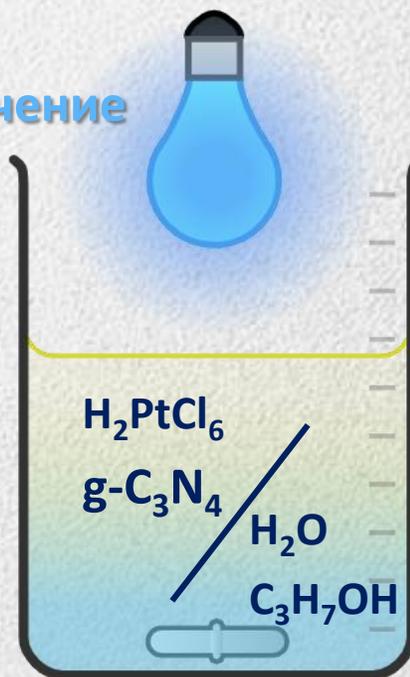


Мягкое химическое восстановление (МХВ)

Фотонанесение (ФН)



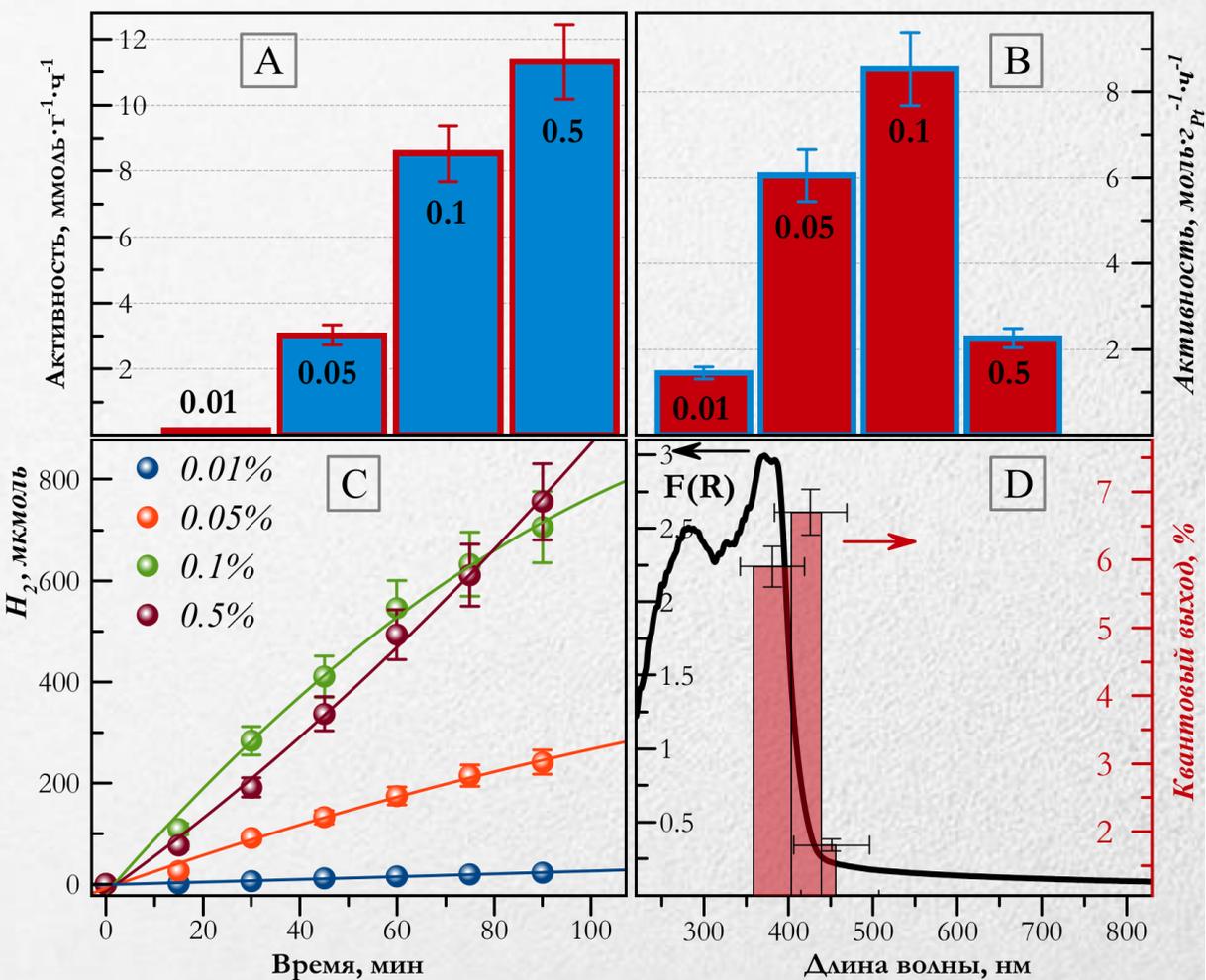
Облучение



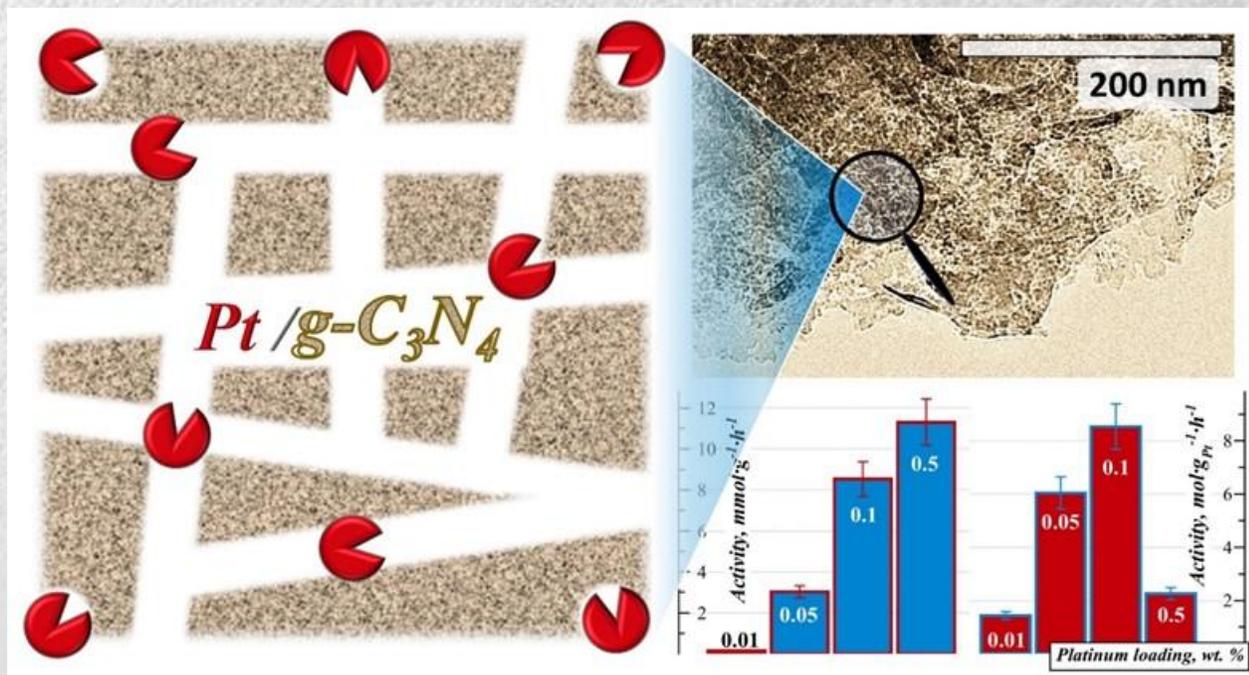
- 1) Сорбция на g-C₃N₄
- 2) Восстановление водородом
T = 100...500 °C



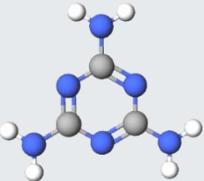
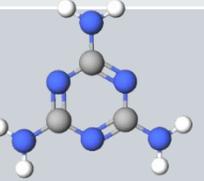
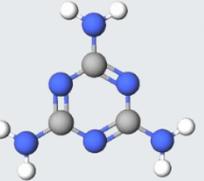
Графитоподобный нитрид углерода – прокаливание цианурата меламина и нанесение платины из нитратокомплексов



- ❖ Увеличение активности в 24 раз по сравнению с традиционной конденсацией меламина
- ❖ Максимальную активность 11 100 μмоль H₂ ч⁻¹ г(кат)⁻¹ показал фотокатализатор 0.5%Pt/g-C₃N₄(400 °C), а на грамм платины – 8.3 моль H₂ на 1 г Pt в час – фотокатализатор 0.1 % Pt/g-C₃N₄ (400 °C)
- ❖ Высокая активность даже при содержании платины 0.05 %.

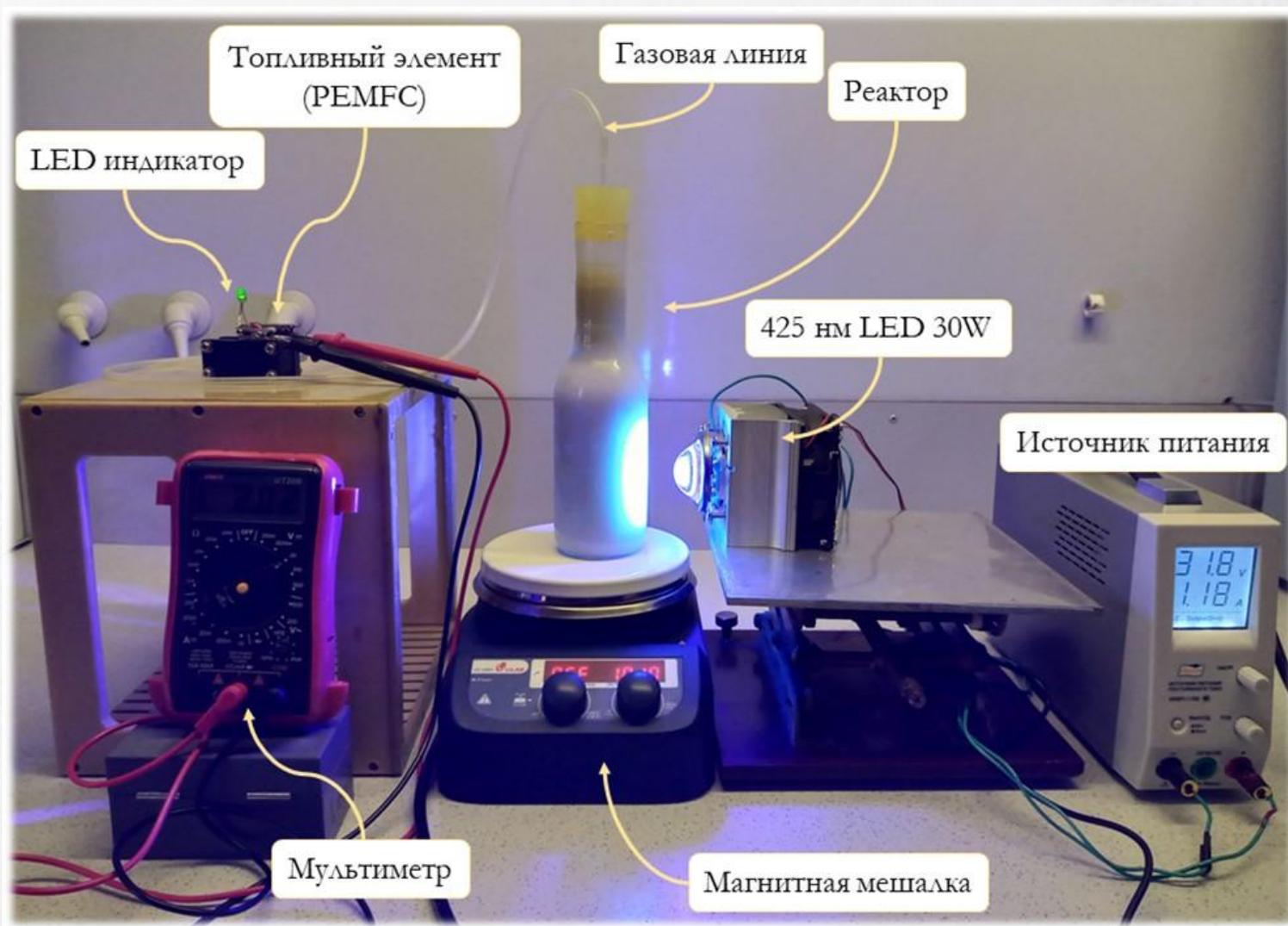


Сравнение методов синтеза g-C₃N₄ нанесения платины

Синтез g-C ₃ N ₄	Нанесение платины			Композитные образцы Cd _{0.8} Zn _{0.2} S/1%Pt/g-C ₃ N ₄
	NaBH ₄ (H ₂ PtCl ₆)	Фотонанесение (H ₂ PtCl ₆)	Нитратокомплексы + H ₂ (400 °C)	
 меламин	450	870	1800	2500
 меламин + глюкоза	1800	4200	5300	6300
 меламин + циануровая кислота	3000	4900	11000 мкмоль на грамм в час	10200

1. Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Mel'gunova E.A., Kozlova E.A. Mend. Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 157-159.
2. Zhurenok A.V., Markovskaya D.V., Gerasimov E.Y., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. Catalysts. 2021. V. 11. P. 1340.
3. 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.
4. Vasilchenko D., Tkachenko P., Tkachev S., Popovetskiy P., Komarov V., Asanova T., Asanov I., Filatov E., Maximovskiy E., Gerasimov E., Zhurenok A., Kozlova E. Inorganic Chemistry. 2022. V.61. N25. P.9667–9684.
5. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. Chem. Eng. J. 2022. V. 445. 136721.

Топливный процессор – топливный элемент



1 л суспензии с 0,75 г катализатора
0.5% Pt/C₃N₄

24 часа работы

Зеленый водород!!!

В условиях «стандартной»
освещенности (AM 1.5)
 $W = 2.5$ моль фотонов $\text{ч}^{-1} \text{ м}^{-2}$ (350–
450 нм); AQE = 5 %

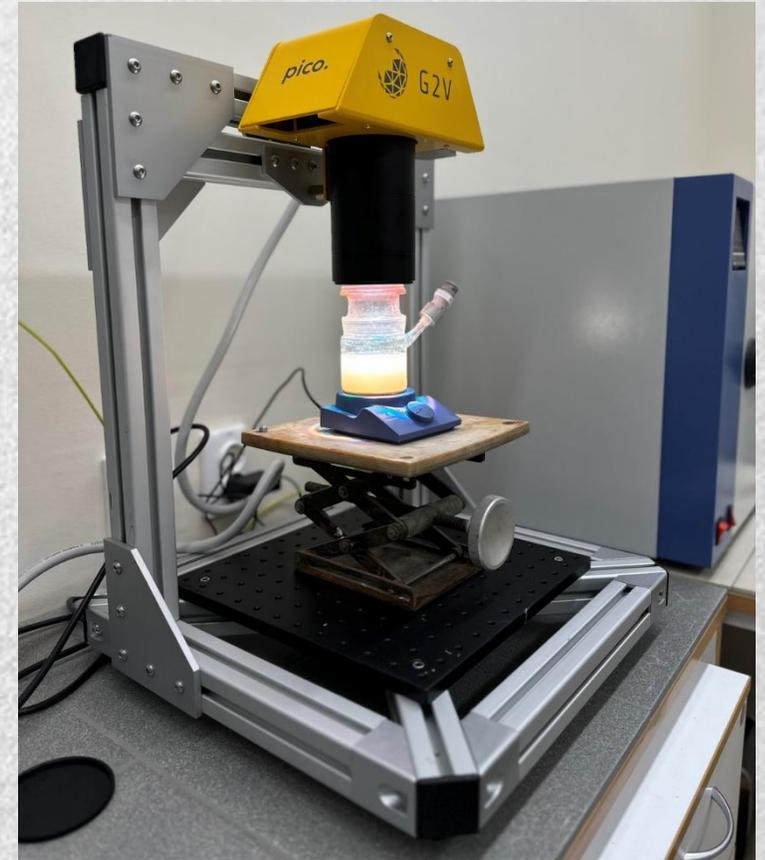
Таким образом, в расчете на 1
квадратный метр предлагаемого
реактора с двойными стенками
может быть получено
приблизительно 3 литра водорода в
час.

Фотокаталитическое получение водорода под действием солнечного излучения

- ❖ Мощность излучения:
100 мВт/см²
- ❖ Стандартный
солнечный спектр
AM1.5g
- ❖ 10 об.%
триэаноламина
(ТЭОА), 0.1М NaOH

- ❖ Активность катализатора 0.5% Pt/g-C₃N₄
— 1070 мкмоль Н₂ г_{кат}⁻¹ ч⁻¹
- ❖ ТН = 0.16 %

Имитация солнечного излучения в зависимости от географических координат, времени суток и времени года



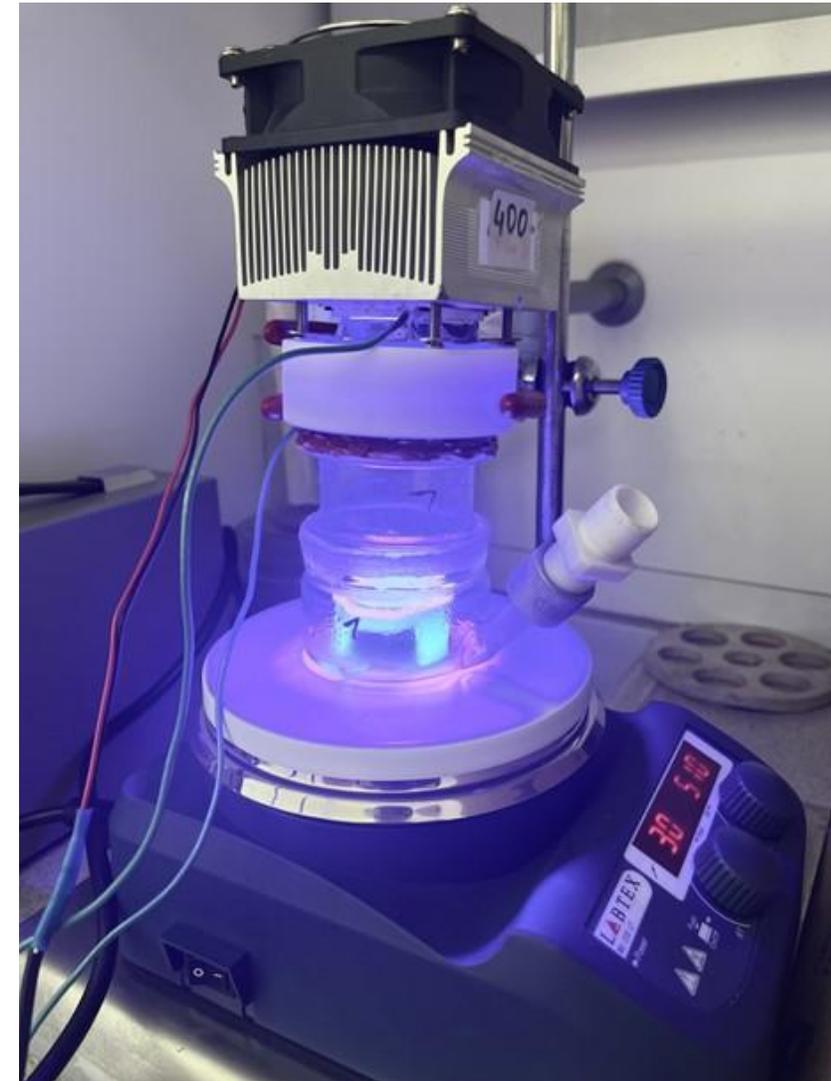
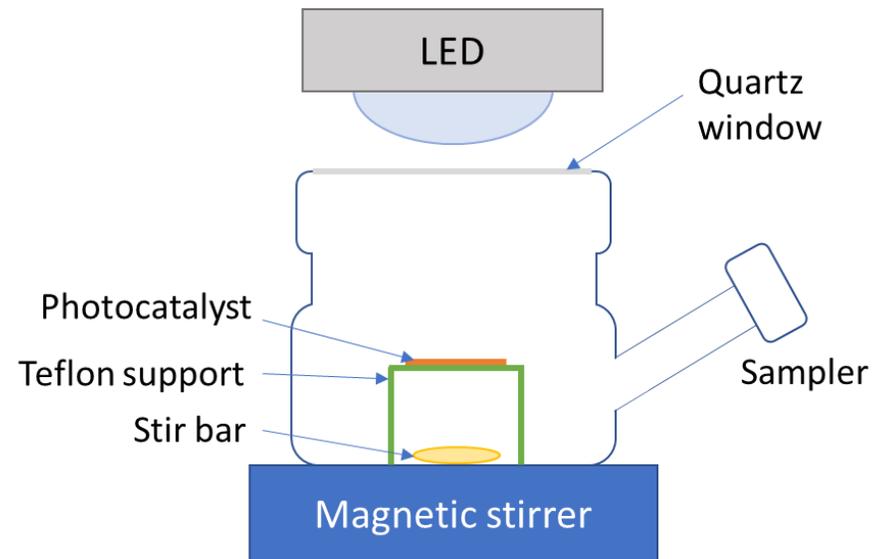
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Исследование активности

$$W(\text{CO}_2) = \frac{8n(\text{CH}_4) + 2n(\text{CO})}{t m}$$

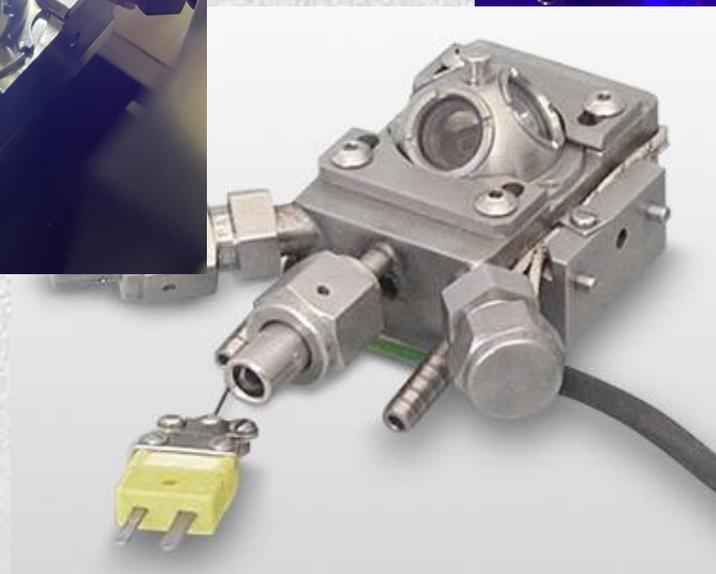
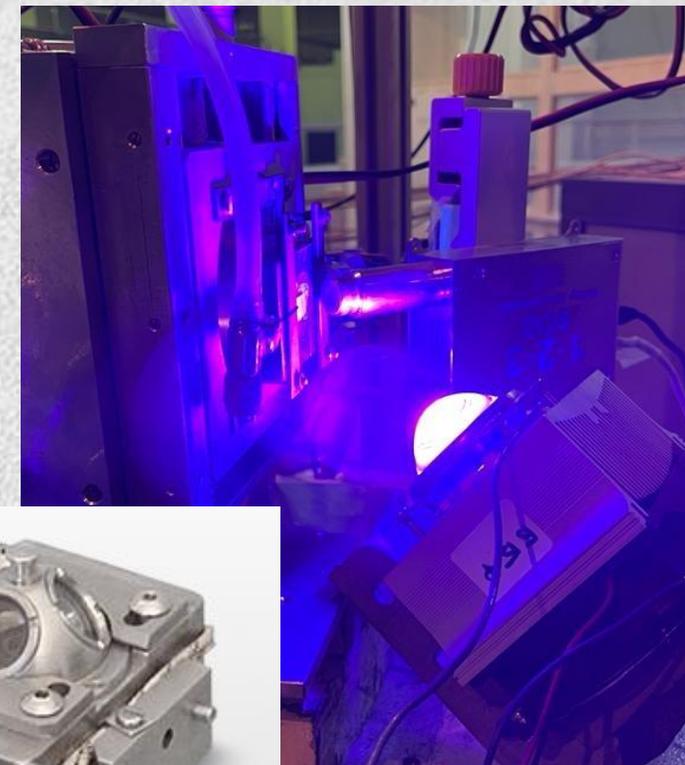
n – количество продукта, мкмоль
 t – время реакции (24 ч)
 m – масса фотокатализатора (30 мг)

Источник излучения: 397-нм LED



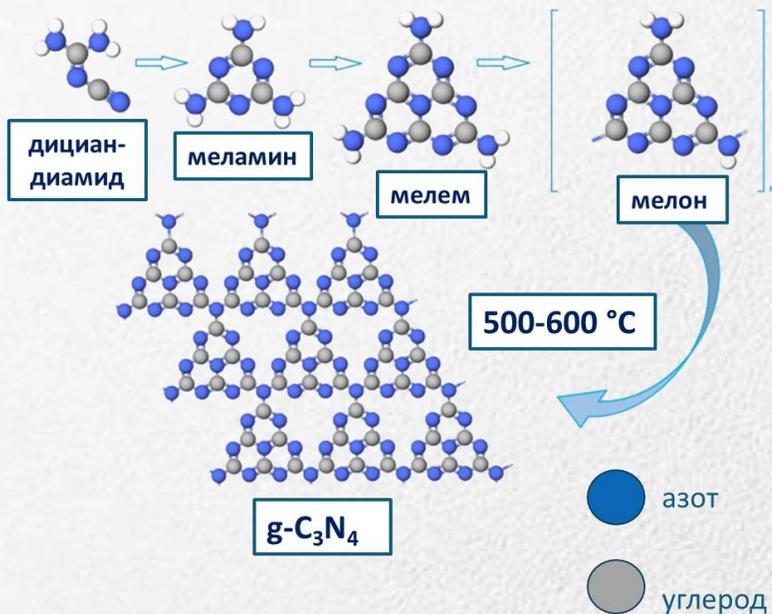
Исследование фотокаталитического восстановления CO_2 в режиме in situ (DRIFTS, XAS)

- ✓ Состояние активного компонента катализатора непосредственно в условиях протекания фотокаталитического процесса
- ✓ Интермедиаты реакции, адсорбированные на поверхности фотокатализатора
- ✓ Продукты и реагенты в газовой фазе



Графитоподобный нитрид углерода: конденсация меламина

Поэтапная конденсация:



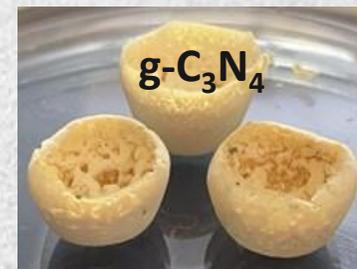
Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V.,
Cherepanova S.V., Mel'gunova E.A., Kozlova E.A. Mend.
Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 157-159.



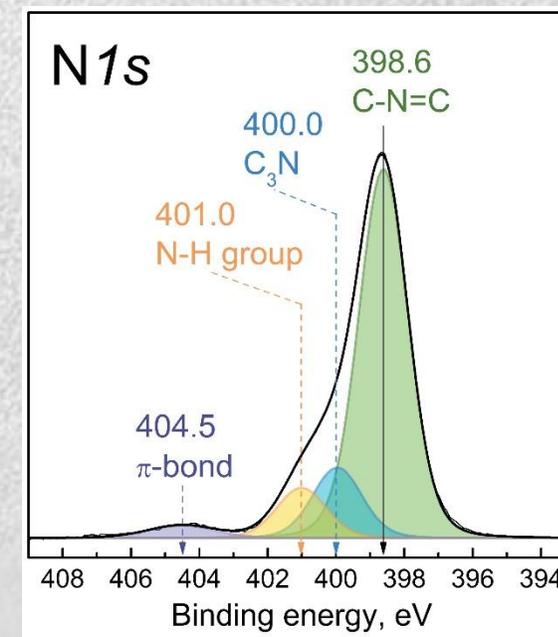
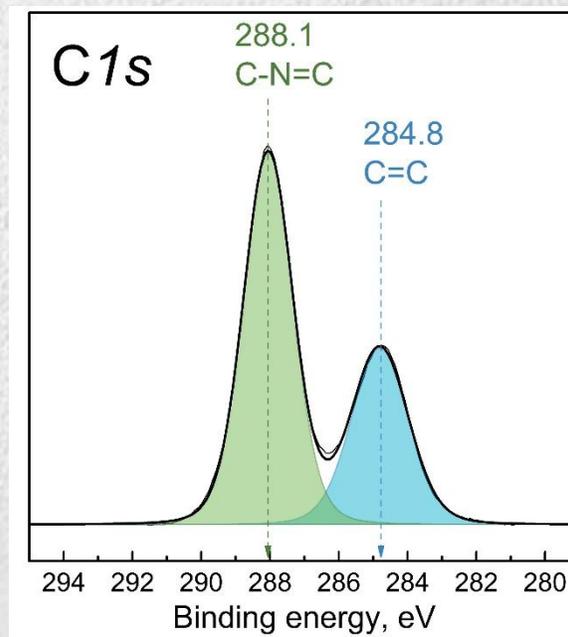
прокаливание
на воздухе



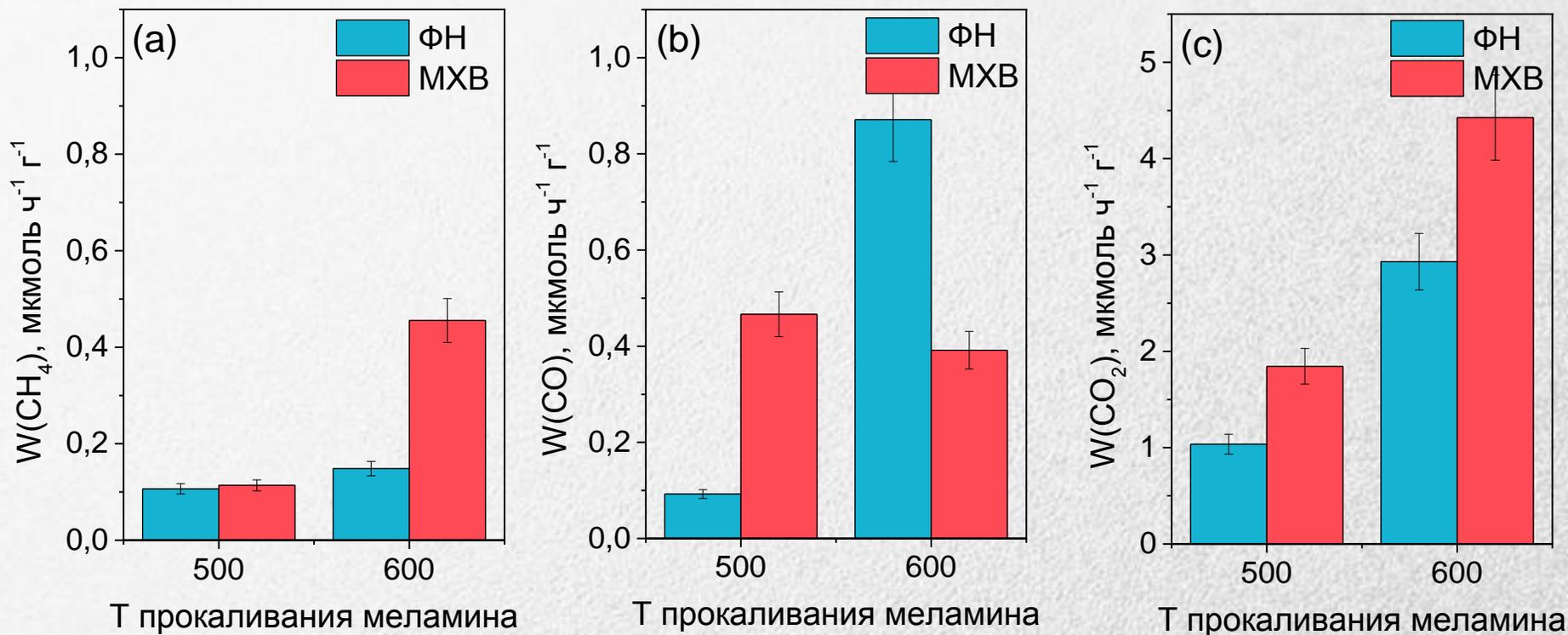
500-600 °C, 2 ч



Характеризация полученного материала методом РФЭС:



Активность под действием видимого излучения катализаторов на основе g-C₃N₄

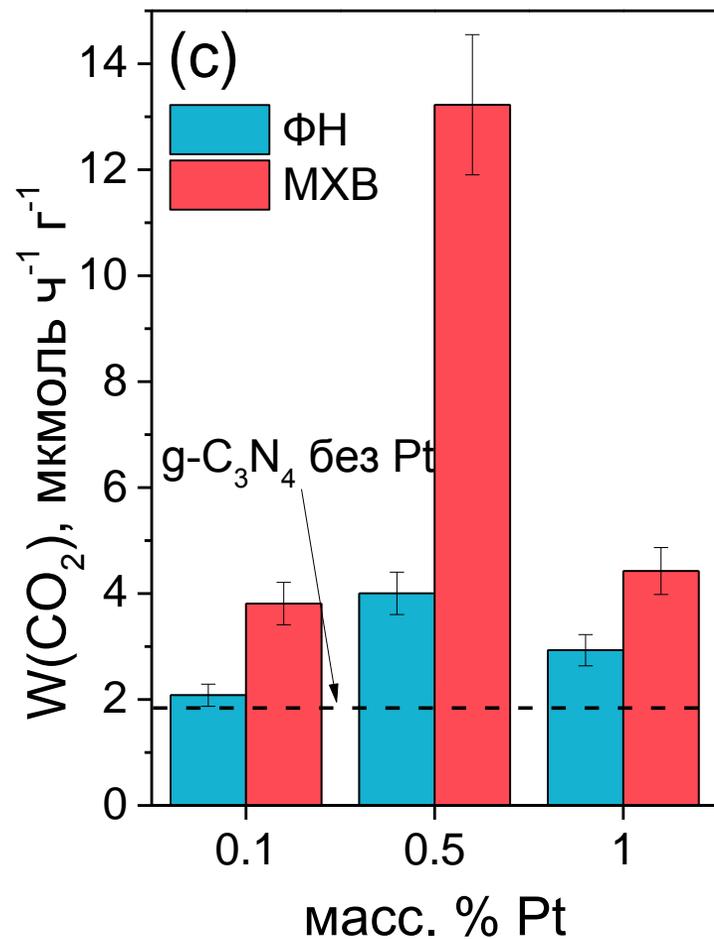


Катализаторы: 1% Pt/g-C₃N₄ (меламин).

Условия: m(кат.) = 30 мг, V(H₂O) = 1 мл, P₀(CO₂) = 1 атм, λ = 400 нм.

Т прокаливания меламина	S, м ² г ⁻¹	V _{пор} , см ³ ·г ⁻¹	E _g , эВ
500 °C	9.4	0.06	2.78
550 °C	16.5	0.11	2.79
600 °C	26.4	0.14	2.81

Осаждение платины: фотонанесение или NaBH_4 ?

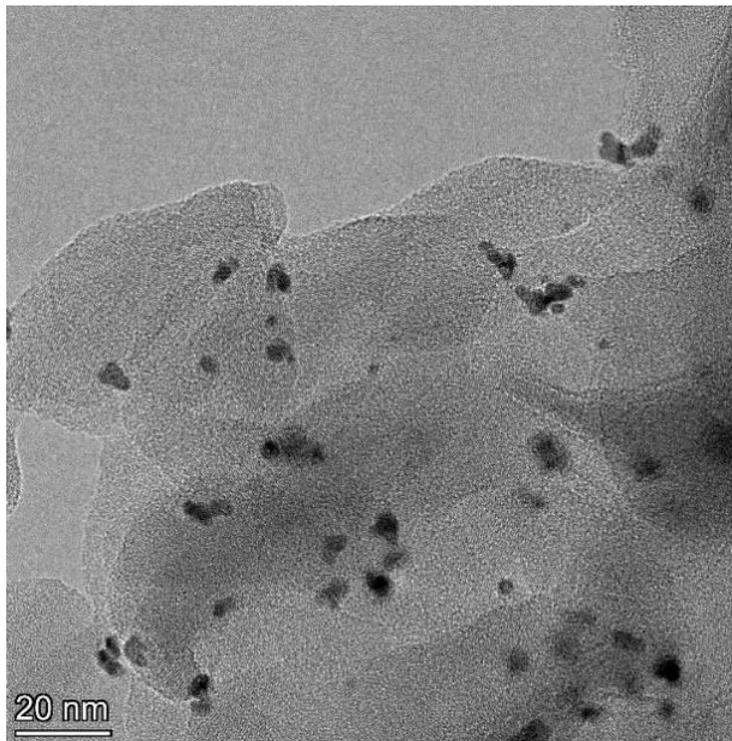


$m(\text{cat.}) = 30 \text{ mg}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mL}$, $P_0(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$

Восстановление NaBH_4 :

Полное восстановление Pt^{4+} в Pt^0

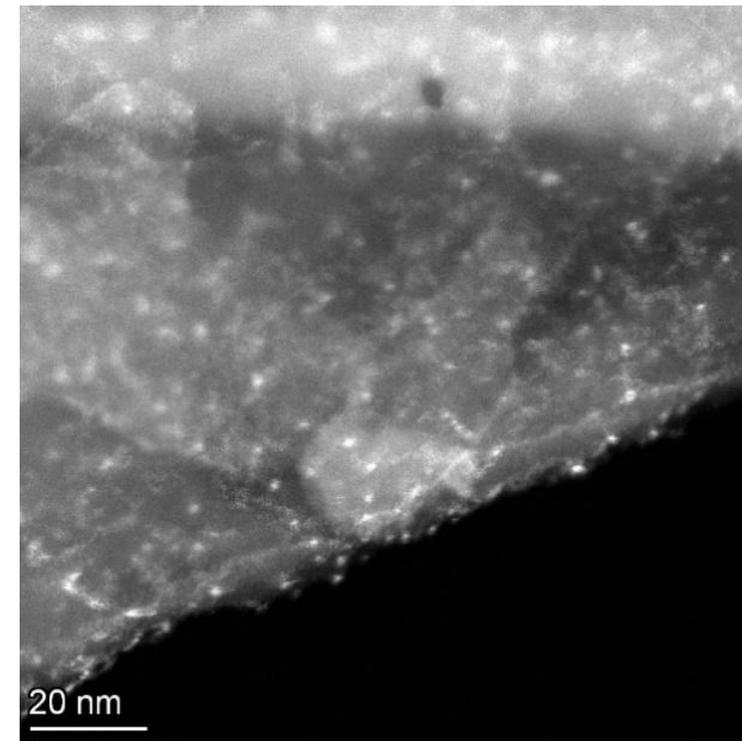
Крупные агрегаты из частиц



Фотовосстановление:

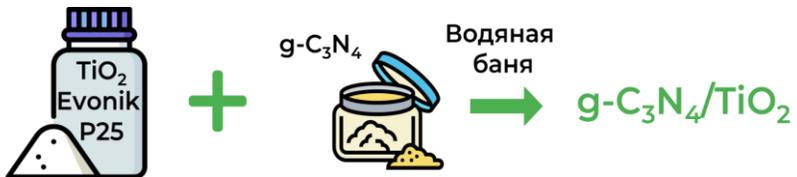
Восстановление Pt^{4+} в Pt^{2+}

Равномерное распределение частиц малого размера

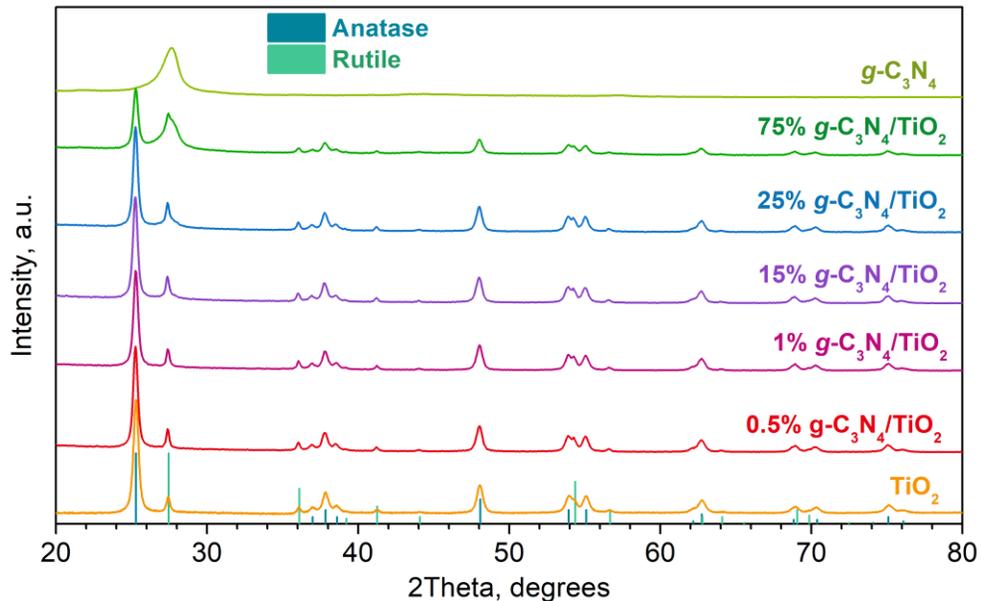


Композитные фотокатализаторы $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$: синтез и активность

Синтез:

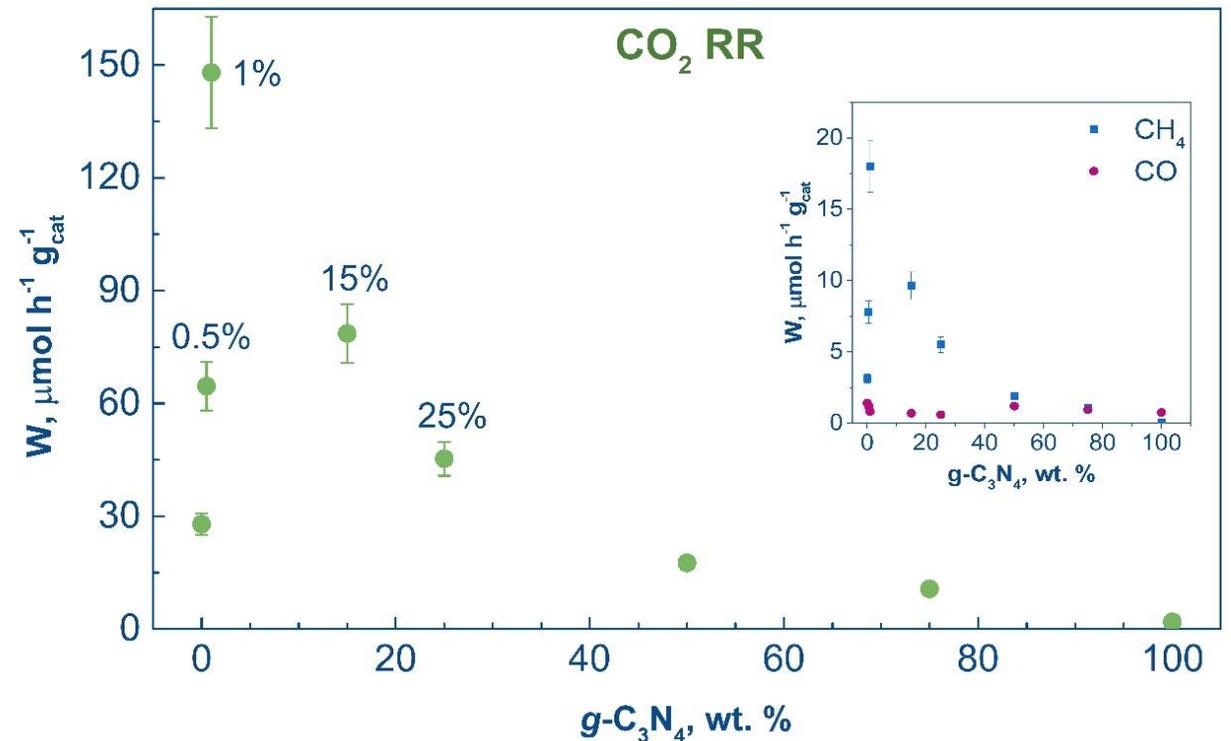


РФА:



Фотокаталитическая активность:

$$W(\text{CO}_2 \text{ RR}) = 8 \times W(\text{CH}_4) + 2 \times W(\text{CO})$$

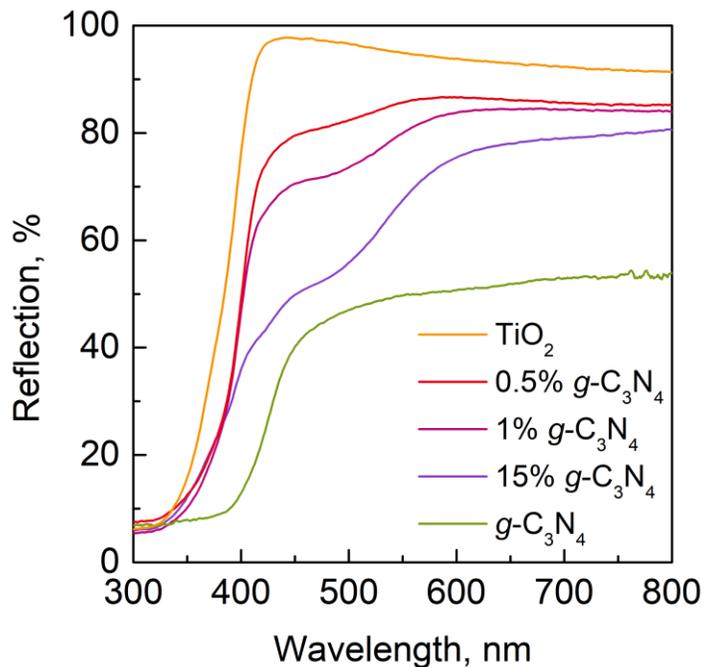


Условия: $m(\text{кат.}) = 30 \text{ мг}$, $P_0(\text{CO}_2) = 1 \text{ атм}$, $t(\text{реакции}) = 5 \text{ ч}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$: влияние содержания $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на свойства

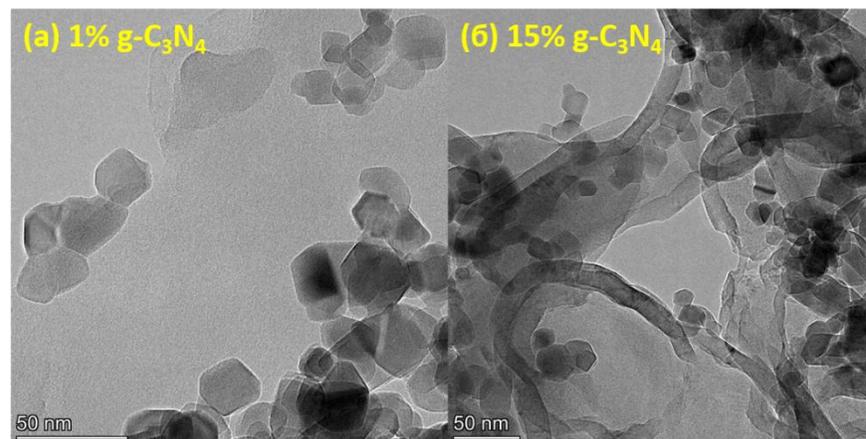
Изменение оптических свойств:

сдвиг края поглощения + увеличение поглощения в области более 400 нм

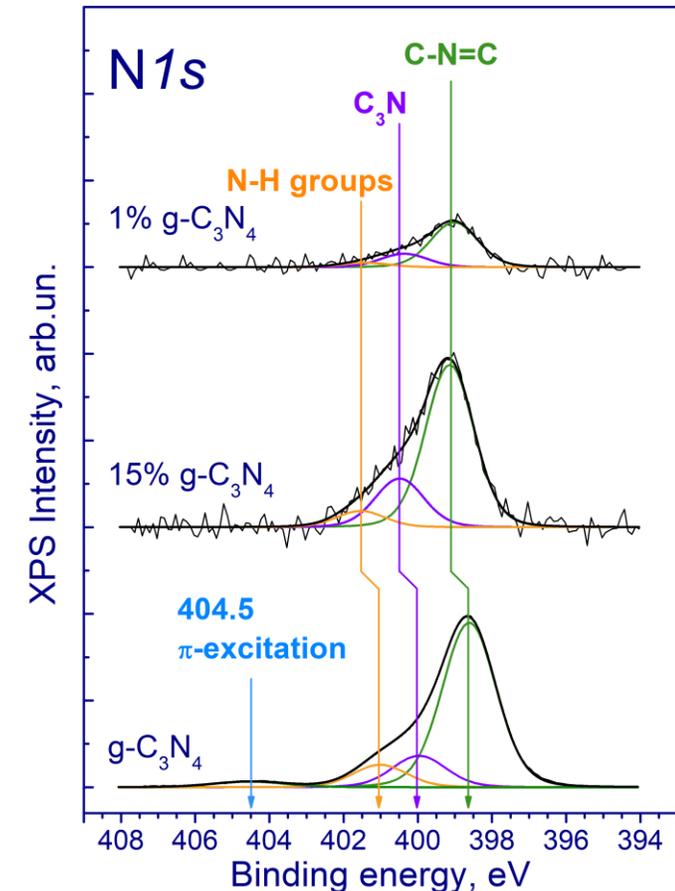


Образование крупной структуры из слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при увеличении его содержания:

№	масс. % $g\text{-C}_3\text{N}_4$	[N]/[Ti] измеренное	[N]/[Ti] расчетное	[O]/[Ti]**
1	0.5	0.020	0.017	2.03
2	1	0.034	0.035	2.42
3	15	0.141	0.614	2.14
4	25	0.403	1.159	2.03
5	50	2.127	3.478	2.31
6	75	2.800	10.435	2.31

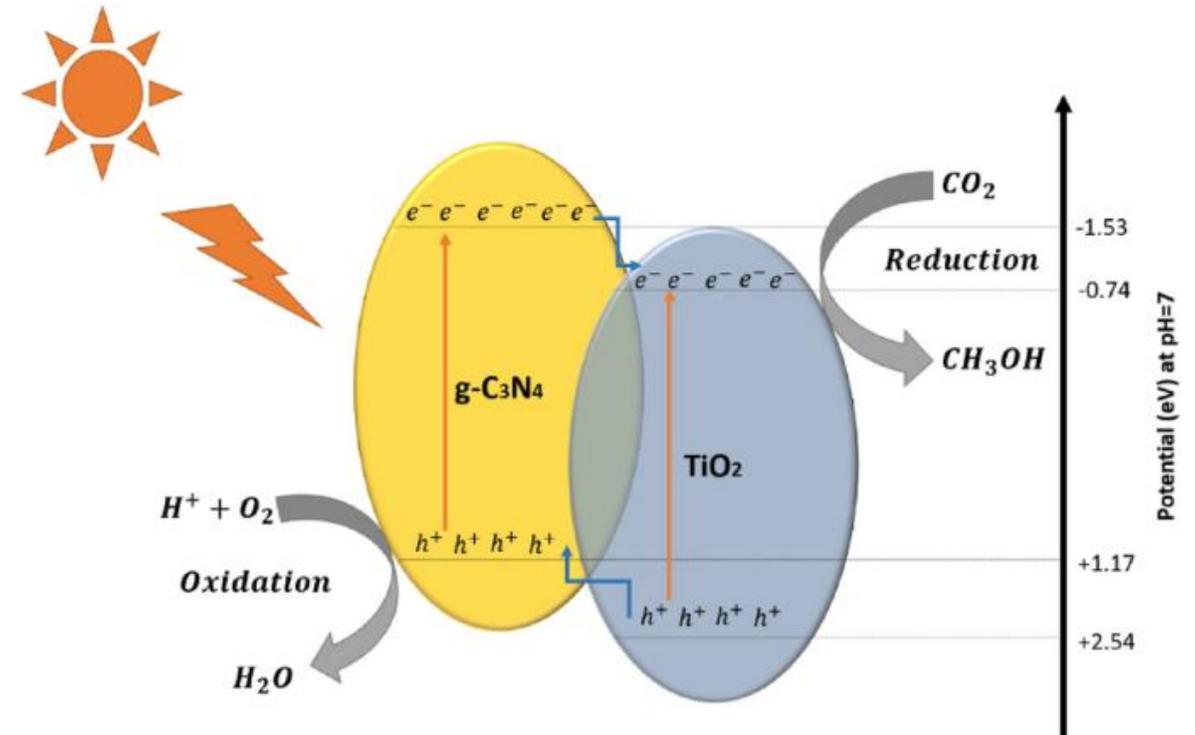
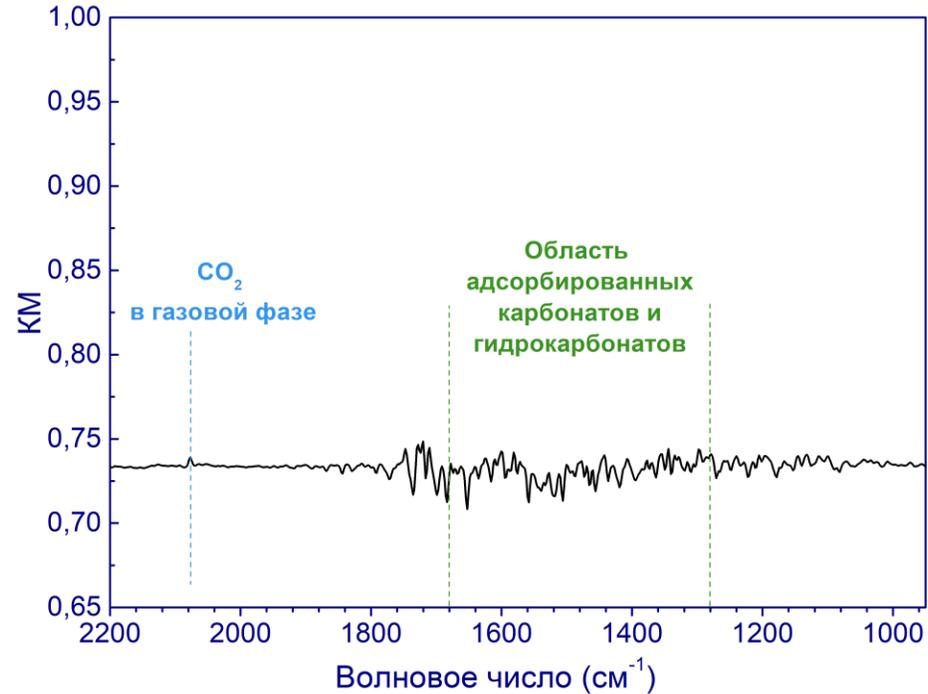


Взаимодействие между компонентами:



1% g-C₃N₄/TiO₂: синергетический эффект

Исследование ИК спектроскопией in situ:
отсутствие адсорбции CO₂ на g-C₃N₄



Singh, S., Modak, A. & Pant, K.K. *Trans Indian Natl. Acad. Eng.* 6, 395–404 (2021).
<https://doi.org/10.1007/s41403-021-00201-6>

**Адсорбция и восстановление CO₂ происходят на TiO₂,
а поглощение света и генерация электрон-дырочных пар – на g-C₃N₄**

Восстановление CO₂ до органических продуктов C1-C2

Исследование жидкой фазы методом ЯМР после 24 ч фотокаталитической реакции под излучением 400 нм

В реакторе объемом 170 мл до реакции:
1 мл D₂O (99.8 %), 1 атм CO₂ (99.995 %)
30 мг фотокатализатора 1% g-C₃N₄/TiO₂

Основные продукты в жидкой фазе:

Этанол

Гликольальдегид

Слабые сигналы от:

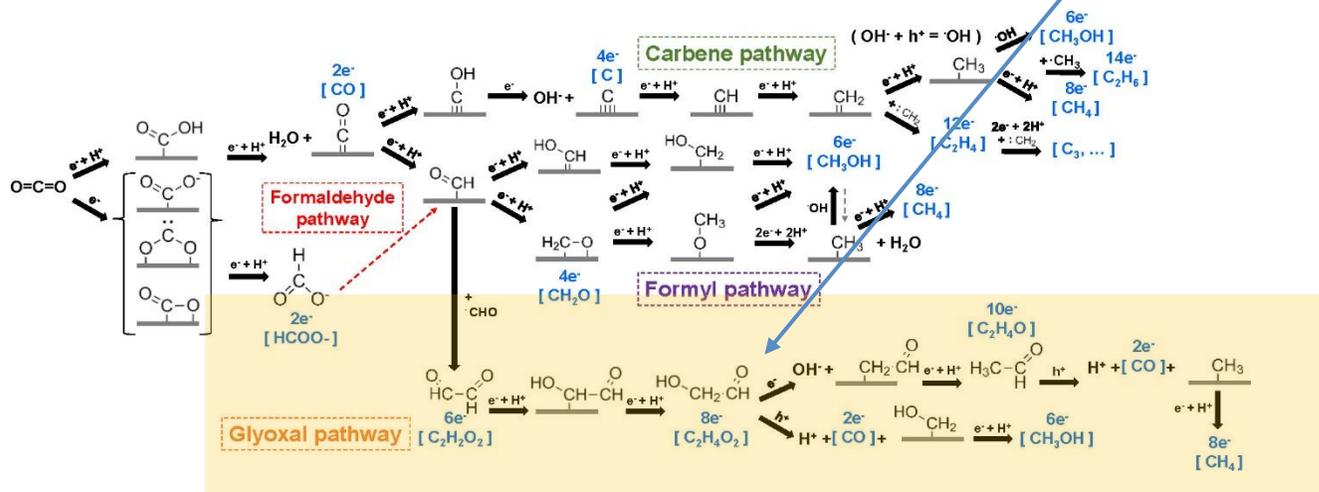
Муравьиной к-ты

Уксусной к-ты

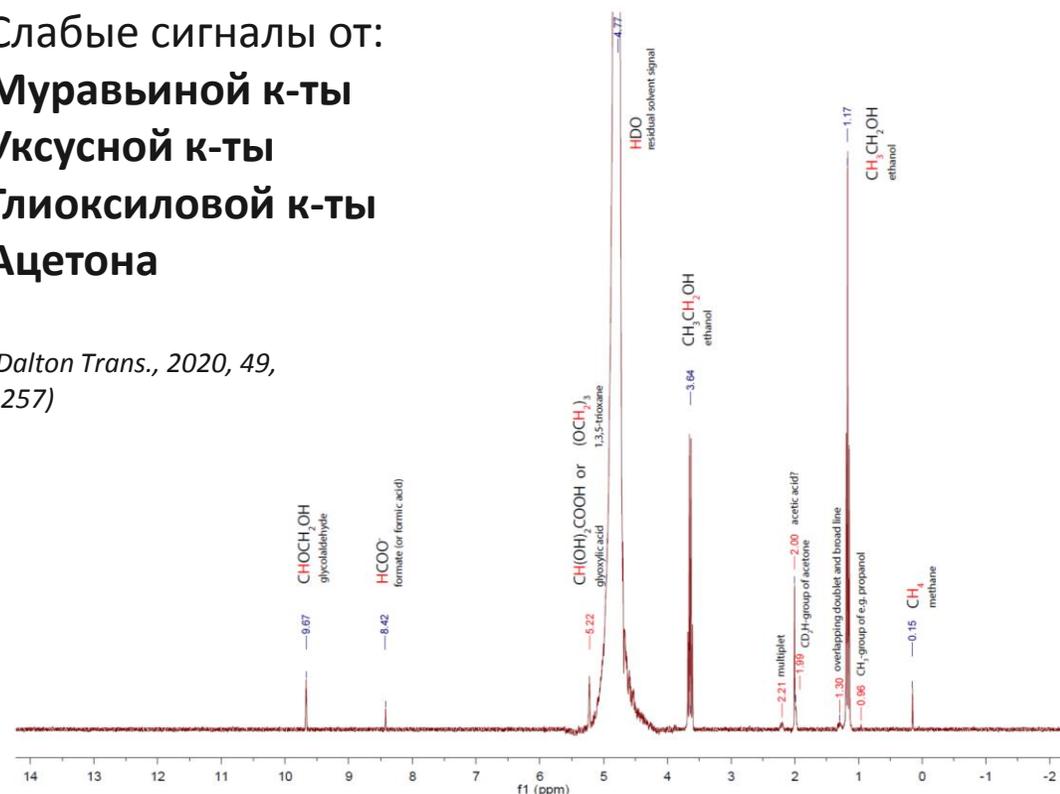
Глиоксильной к-ты

Ацетона

(Dalton Trans., 2020, 49, 4257)



ACS Catal. 2022, 12, 12, 7300–7316



Спектр ЯМР ¹H

Спасибо за внимание!

- Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»
- Отдел гетерогенного катализа
- Отдел исследования катализаторов

- ❖ Грант РФФ 21-13-00314
- ❖ Грант РФФ 23-73-01161
- ❖ Грант РФФИ 20-33-70086
- ❖ Грант РФФИ 20-43-543012
- ❖ Грант Президента РФ МД-79.2020.3
- ❖ Грант Президента РФ МК-2133.2022.1.3



Екатерина Козлова
д.х.н., профессор РАН
Тел: +7 (383) 32-69-543
e-mail: kozlova@catalysis.ru

