

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  $\text{TiO}_2$  И  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ДЛЯ  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{CO}_2$** 

В настоящее время особое внимание уделяется решению проблем, связанных с загрязнением атмосферы углекислым газом. Одним из перспективных методов является фотокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  под действием света. Данная технология с одной стороны позволяет уменьшить количество  $\text{CO}_2$  в атмосфере, что приведет к снижению парникового эффекта, с другой стороны – продуктами использования данной технологии являются органические соединения (метан, этан, простые спирты), которые позволяют расширить сырьевую базу производства синтетических топлив.

На настоящее время поиск нового, экологического безопасного и недорогого катализатора восстановления  $\text{CO}_2$  является актуальной задачей. Среди катализаторов, подходящими для данного процесса, наиболее перспективными являются катализаторы на основе диоксида титана  $\text{TiO}_2$  и нитрида углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , промотированные незначительным количеством платины (1 вес.%) и меди (5 вес.%). Важной задачей является сравнение стандартного сокатализатора – платины – с более дешевыми соединениями меди.

Целью данного проекта является разработка подходов для целенаправленного синтеза эффективных фотокатализаторов восстановления  $\text{CO}_2$  в ценные органические соединения. Фотокатализаторы 1%Pt/ $\text{TiO}_2$  и 5%Cu/ $\text{TiO}_2$  были приготовлены методом пропитки навески  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) растворами  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с последующим осаждением раствором  $\text{NaBH}_4$ . Также были приготовлены катализаторы на основе прокаленного при 700 °С  $\text{TiO}_2$ . Далее образцы промывали водой и сушили при 50 °С на воздухе в течение 6 часов. Графитоподобный нитрид углерода был синтезирован термолизом супрамолекулярного ассоциата меламина-циануровая кислота. Далее полученный материал нагревали в печи до 550°С со скоростью нагрева 1°/мин в течение 1 ч, после охлаждения на материал наносили платину из  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  методом пропитки с восстановлением 2.5-кратным избытком  $\text{NaBH}_4$ .

Исследование фотокаталитической активности проводилось в статическом реакторе (70 мл) с кварцевым окном, в качестве источника излучения использовали светодиод с максимумом

интенсивности на 425 нм (рис. 1). В качестве подложки для фотокатализатора (30 мг) использовали круглую стеклянную пластину (8 см<sup>2</sup>). После нанесения образца на пластину, её облучали светодиодом (380 нм) в течение 30 мин для удаления органики с поверхности фотокатализатора, затем помещали на тефлоновую подложку в реактор, содержащий 1 мл деионизированной воды. После этого реактор продували CO<sub>2</sub> (>99,94%) в течение 1 ч до 1 атм.

Исследование активности проводили в течение 24 ч, отбор проб осуществляли газовым шприцем (500 мкл). Количество продукта реакции определяли на газовом хроматографе (Хромос, Россия), оснащённом детекторами ПИД и ДТП.

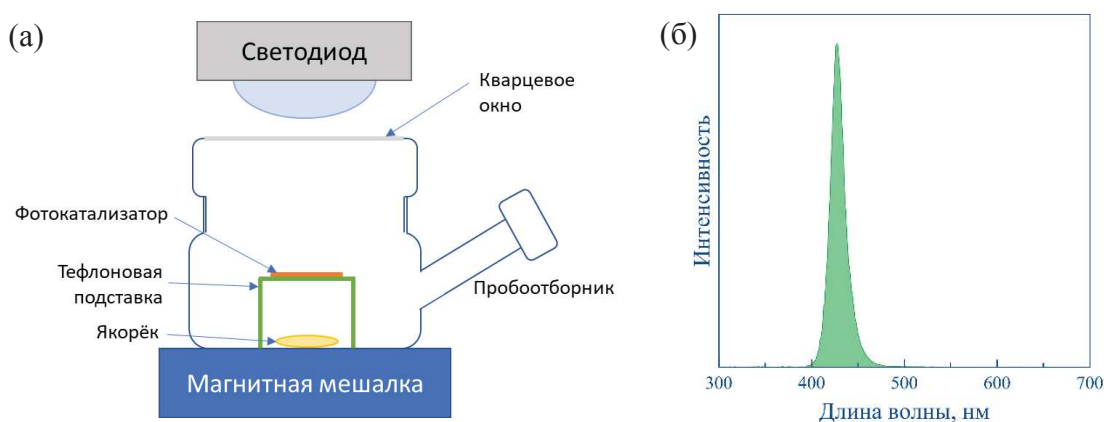


Рис 1. Схема реактора для фотокаталитического восстановления CO<sub>2</sub> (а), спектр используемого светодиода (б).

В исследуемой системе под действием излучения возможно протекание следующих процессов:



Исследование активности показало, что образец 5% Cu/TiO<sub>2</sub> 700 °С проявил наиболее высокую скорость образования метана из CO<sub>2</sub> (рис. 3а). При этом количество образованного СО лишь немного превышает значение, полученное при использовании немодифицированного TiO<sub>2</sub>. Нанесение платины приводит к резкому снижению скорости образования СО.

Фотокатализаторы были охарактеризованы комплексом физических методов исследования. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают плоские частицы нитрида с шириной около 100-200 нм, а

рентгенофазовый анализ подтверждает полученную структуру (рис. 2).

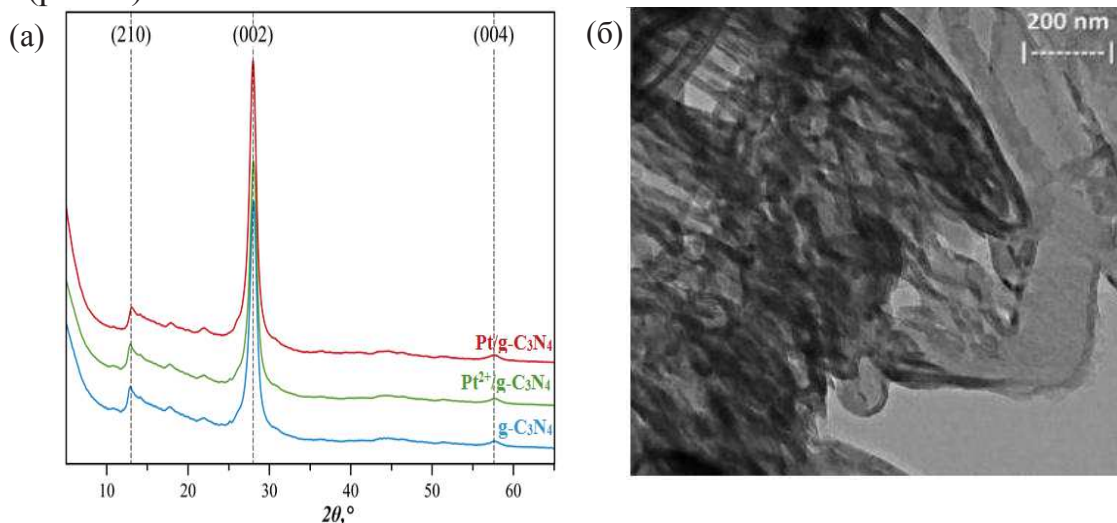


Рис. 2. РФА  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и катализаторов на его основе (а), изображения ПЭМ, описывающие морфологию синтезированного материала  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (б)

Спектроскопия диффузного отражения показала, что прокаливание  $\text{TiO}_2$  приводит к смещению края поглощения в область более длинных волн, а нанесение металлов увеличивает поглощение в видимой области (рис.3б)

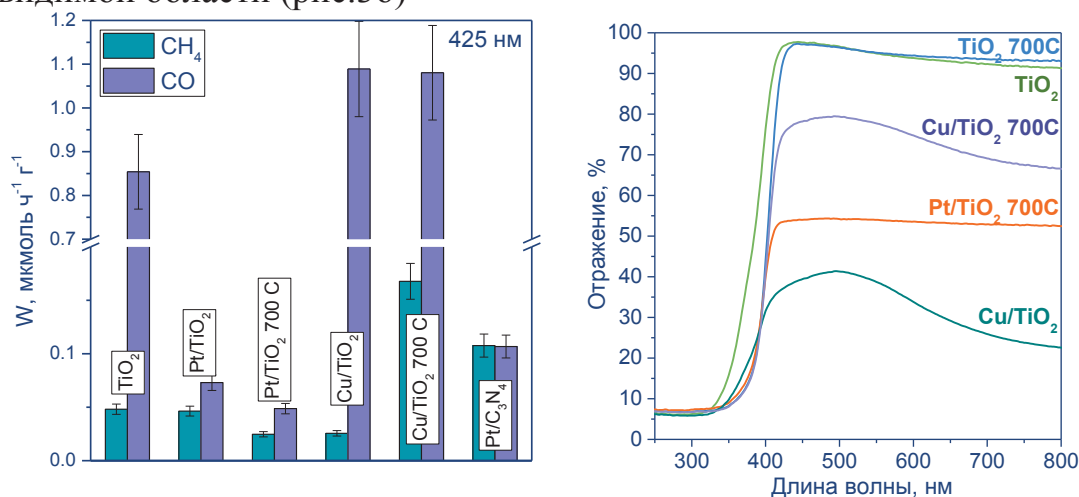


Рис. 3. Активность фотокатализаторов (а), спектры ЭСДО фотокатализаторов (б).

Образцы были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Платина находится в металлическом состоянии, а медь присутствует в виде оксидов и металла, при этом соединения меди равномерно распределены по поверхности образца.

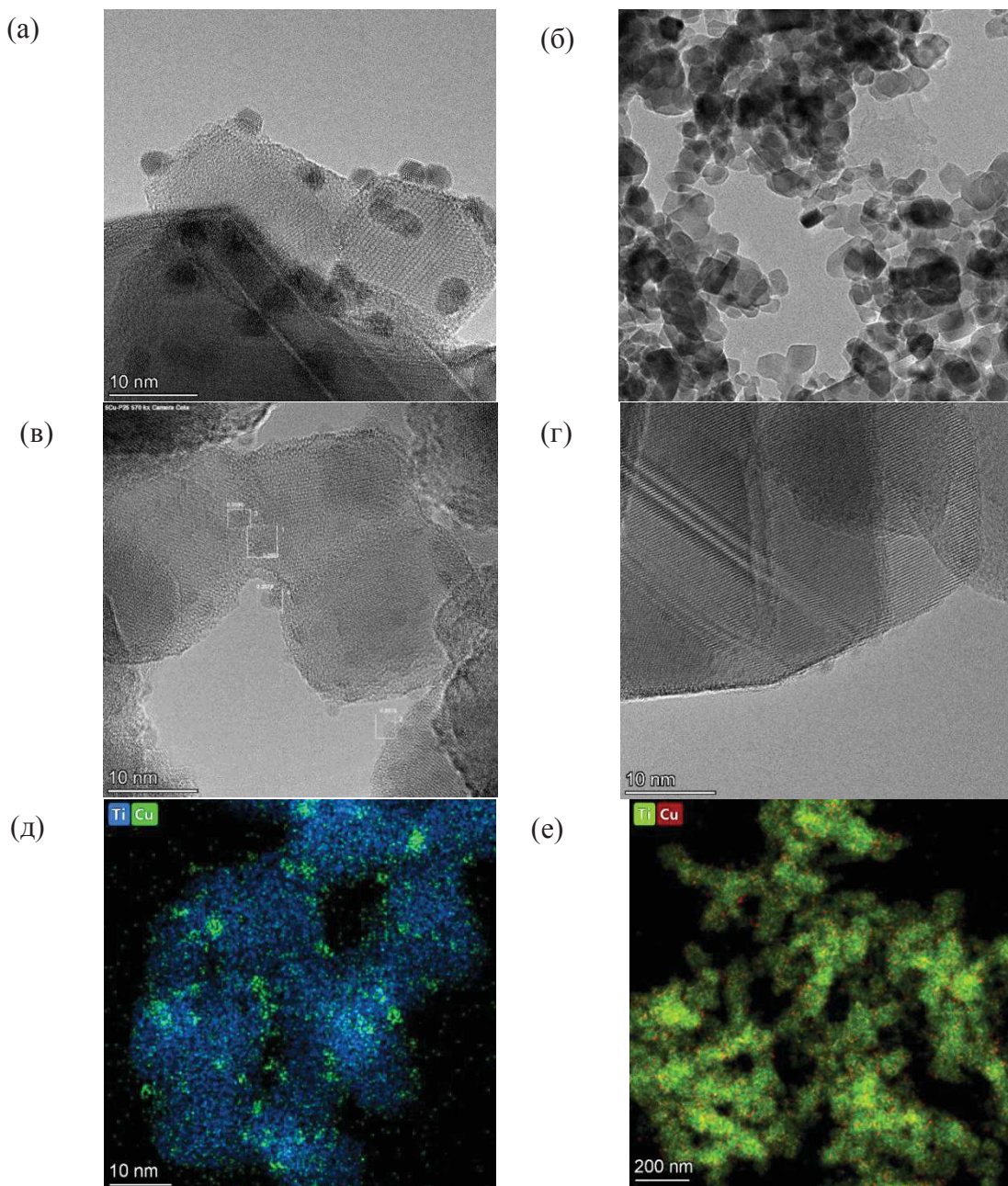


Рис. 4. Изображения ПЭМ 1%Pt/TiO<sub>2</sub> 700 (а), 5%Cu/TiO<sub>2</sub> (б,в), 5%Cu/TiO<sub>2</sub> 700 (г) и картирование 5%Cu/TiO<sub>2</sub> (д), 5%Cu/TiO<sub>2</sub> 700 (е).

Таким образом, фотокатализатор 5%Cu/TiO<sub>2</sub> 700 С обладает оптимальным сочетанием характеристик для достижения высокой активности в реакции восстановления CO<sub>2</sub>, а именно: значительным поглощением света в видимой области и образованием гетеропереходов между Cu, CuO<sub>x</sub> и TiO<sub>2</sub>. Активность данного катализатора превышает активность катализатора 1%Pt/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-10235.