

PACS numbers: 71.20.Nr, 72.80.Le, 72.80.Tm, 78.40.-q, 81.07.Wx, 81.15.Gh, 81.20.-n

Наноструктурный композит для фотокаталитического применения $O-g-C_3N_4/TiO_2$, полученный синтезом O -допированного нитрида углерода на поверхности наночастиц анатаза

М. Э. Бондаренко, П. М. Силенко, Ю. М. Солонин, А. В. Рагуля,
Н. И. Губарени, М. Н. Загорный, О. Ю. Хижун, Н. Ю. Остаповская

*Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Новый наноструктурный композитный материал $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (фаза анатаза) синтезирован газофазным методом посредством осаждения O -допированного $g-C_3N_4$ на наноразмерные частицы порошка анатаза (с размером частиц $\cong 10$ нм) в особых реакционных условиях пиролиза меламин в присутствии фиксированного объёма воздуха. Осаждение $O-g-C_3N_4$ ($\cong 5-6\%$ O) на поверхности наночастиц порошка анатаза подтверждается методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием. СЭМ-микротографии наночастиц композита $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (анатаз) демонстрируют расположение TiO_2 в виде отдельных глобулярных наночастиц и гроздей между пластинами и в каналах пористых чешуйчатых пластин $O-g-C_3N_4$. Методом УФ- и видимой спектроскопии установлено, что в ряду от $g-C_3N_4/TiO_2$ до $O-g-C_3N_4/TiO_2$ в спектрах наблюдается bathochromic сдвиг длинноволнового края полосы фундаментального поглощения, а ширина запрещённой зоны уменьшается от 2,6 эВ до 2,3 эВ соответственно. Синтез наноструктурного композита $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (фаза анатаза) одностадийным методом может быть использован как экономически эффективный способ избежать недостатков каждого компонента и реализовать синергический эффект создания большего числа центров адсорбции и активных центров реакции вследствие допирования атомами кислорода и конструирования гетероперехода для повышения фотокаталитической активности материала.

Новий наноструктурний композитний матеріал $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (фаза анатазу) синтезовано газофазною методою за допомогою осадження O -допованого $g-C_3N_4$ на нанорозмірні частинки порошку анатазу (з розмі-

ром частинок у $\cong 10$ нм) в особливих реакційних умовах піролізу меламіну за присутності фіксованого об'єму повітря. Осадження O-g-C₃N₄ ($\cong 5-6\%$ O) на поверхні наночастинок порошку анатазу підтверджується методами рентгенофазової аналізи, сканувальної електронної мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетвором. СЕМ-мікрофотографії наночастинок композиту O-g-C₃N₄/TiO₂ (анатаз) демонструють розташування TiO₂ у вигляді окремих глобулярних наночастинок і ґрон між пластинами та в каналах пористих лускуватих пластин O-g-C₃N₄. Методом УФ- і видимої спектроскопії встановлено, що в ряду від g-C₃N₄/TiO₂ до O-g-C₃N₄/TiO₂ в спектрах спостерігається батохромний зсув довгохвильового краю смуги фундаментального поглинання, а ширина забороненої зони зменшується від 2,6 еВ до 2,3 еВ відповідно. Синтеза наноструктурного композиту O-g-C₃N₄/TiO₂ (фаза анатазу) одностадійною методом може бути використана як економічно ефективний спосіб уникнути недоліків кожного компонента та реалізувати синергійний ефект створення більшого числа центрів адсорбції й активних центрів реакції внаслідок допування атомами Оксигену та конструювання гетеропереходу для підвищення фотокаталітичної активності матеріалу.

The new nanostructured composite material O-g-C₃N₄/TiO₂ (anatase phase) is synthesized by means of the gas-phase method by deposition O-doped g-C₃N₄ on nanosize particles of anatase powder (with a particle size of $\cong 10$ nm) under special reaction conditions of melamine pyrolysis in the presence of fixed volume of air. The deposition of O-g-C₃N₄ ($\cong 5-6\%$ O) on the surface of anatase powder nanoparticles is confirmed by x-ray phase analysis, scanning electron microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy with Fourier transform. SEM micrographs of the O-g-C₃N₄/TiO₂ composite (anatase) nanoparticles demonstrate the arrangement of TiO₂ as separate globular nanoparticles and clusters between the plates and in the channels of the porous bladed plates O-g-C₃N₄. Using the UV and visible spectroscopy, it is found that, in the series from g-C₃N₄/TiO₂ to O-g-C₃N₄/TiO₂, a bathochromic shift of the long-wavelength edge of fundamental absorption band is observed in the spectra, and the band gap decreases from 2.6 eV to 2.3 eV, respectively. The synthesis of the nanostructured O-g-C₃N₄/TiO₂ composite (anatase phase) by means of a single-stage method can be used as a cost-effective way to avoid the disadvantages of each component and to realize the synergic effect for creating more adsorption centres and active reaction centres due to doping with oxygen atoms and the construction of a heterojunction to increase the photocatalytic activity of the material.

Ключевые слова: наноккомпозит O-g-C₃N₄/TiO₂, анатаз, O-допированный нитрид углерода, меламин, фотокатализатор, пиролиз.

Ключові слова: наноккомпозит O-g-C₃N₄/TiO₂, анатаз, O-допований нитрид вуглецю, меламін, фотокатализатор, піроліза.

Key words: nanocomposite O-g-C₃N₄/TiO₂, anatase, O-doped carbon nitride, melamine, photocatalyst, pyrolysis.

(Получено 3 декабря 2019 г.; окончательная версия — 12 декабря 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Огромный научный и практический интерес к технологическим процессам фотокаталитической очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей и патогенной микрофлоры, осуществления синтеза водорода с помощью фотолиза воды, а также фотокаталитического восстановления CO₂ до CH₄ и его гомологов обусловлен тем, что они направлены на решение глобальных проблем энергосбережения [1–7]. Создание современных материалов на основе полупроводниковых систем, обеспечивающих использование солнечного излучения в качестве неисчерпаемого источника энергии — одна из наиболее актуальных задач материаловедения.

Графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄), характеризующийся как дешёвый в изготовлении, нетоксичный и химически высокостойкий полимерный материал, привлекает особое внимание в качестве перспективного фотокатализатора для возобновляемой (зелёной) энергетики, способного поглощать видимый свет. Однако, как фотокатализатор нитрид углерода обладает рядом недостатков, в частности, ширина запрещённой зоны g-C₃N₄ составляет $\cong 2,7$ эВ, что позволяет использовать только часть видимой области солнечного света с длиной волны до $\cong 460$ нм.

Следовательно, актуальной задачей для расширения сферы применения нитрида углерода является оптимизация его каталитических, электронных и оптических свойств, в частности, посредством модифицирования ширины запрещённой зоны. Поэтому объектом возрастающего интереса исследователей становится допированный атомами других элементов (металлов [8, 9] или неметаллов, в особенности кислорода [7, 10–19]) g-C₃N₄. Первые исследования показали, что модифицированные кислородом образцы нитрида углерода более активны как фотокатализаторы (ФК), чем бескислородный g-C₃N₄ [7, 10–19]. Допирование кислородом способствует эффективному разделению фотогенерированных электронно-дырочных пар и подавлению процессов их рекомбинации, расширению диапазона поглощения света. В результате граница фоточувствительности легированного кислородом нитрида углерода O-g-C₃N₄ в видимом спектре сдвигается до $\cong 500$ нм и более [10–12, 14, 15]. Наблюдалось существенное повышение эффективности фотокаталитического выделения водорода и разложения токсичных органических соединений вследствие O-модифицирования нитрида углерода. Например, легированный кислородом g-C₃N₄ демонстрирует превосходные фотока-

талитические характеристики скорости фотодеградации родамина В (RhB) $0,249 \text{ мин}^{-1}$ и скорости выделения водорода $3174 \text{ мкмоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, что в > 35 раз и в $\cong 4$ раза выше, чем у обычного чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($0,007 \text{ мин}^{-1}$ и $846 \text{ мкмоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно) в видимом свете [1]. Катализатор, содержащий 40% пористого O- $g\text{-C}_3\text{N}_4$, может разлагать бисфенол А ($15 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) в течение 240 минут [18]. Обработанный озоном нитрид углерода увеличивает константы фотокаталитической деградации RhB примерно в 6 раз [14], ускоряет фоторазложение метиленового синего в 5 раз и в 2 раза ускоряет образование H_2 по сравнению с необработанным нитридом углерода.

В исследовании [13] показано, что легированный O- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ проявляет в 6,1 раз более высокую активность реакции выделения водорода (с кажущейся квантовой эффективностью 7,8% при 420 нм), чем немодифицированный $g\text{-C}_3\text{N}_4$. При использовании термически окисленного пористого нитрида углерода среднее выделение фотокаталитического водорода в объеме $1430,1 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ достигается за 8 часов при облучении видимым светом, что в 4,3 раза выше, чем исходного образца $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($334,3 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) [12]. По данным [16] скорость выделения фотокаталитического водорода при использовании легированного O- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в 13,9 раза выше, чем для недопированного $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Согласно [15], легирование кислородом изменяет свойства нитрид-углеродного катализатора, приводя к повышенной фотокаталитической способности к образованию H_2O_2 , более чем в 7,6 раз выше, чем у чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [15]. Отметим, что немногочисленные известные способы функционализации кислородом нитрида углерода представляют собой многостадийные (как минимум двухстадийные) методы, так как предполагают пост-синтезную обработку озоном, азотной кислотой или перекисью водорода предварительно синтезированного недопированного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [10–12, 18, 19]. Например, в [10] O- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (до 7% O) получали посредством предварительного синтеза бескислородного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с последующей длительной (более 10 ч) обработкой его перекисью водорода в тифлоновом автоклаве при 140°C . В Институте проблем материаловедения НАН Украины (ИПМ) впервые предложен одностадийный метод прямого синтеза допированного кислородом нитрида углерода в особых условиях пиролиза [20, 21] пиридина [22], меламина [23], мочевины [24–26] или смеси циануровой кислоты и мочевины [27].

Наряду с методом модифицирования кислородом нитрида углерода для увеличения активности ФК на его основе перспективным также является другой подход: создание бинарных композитных фотокаталитических материалов, в частности, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ [2–5]. Диоксид титана относится к полупроводникам с

широкой шириной запрещённой зоны ($\cong 3,2$ эВ для анатаза) и является одним из самых распространённых фотокатализаторов благодаря дешевизне, простоте в изготовлении, отсутствию токсичности и устойчивости в фотокоррозионных растворах электролитов. Однако применение TiO₂ в качестве фотокатализатора ограничено рядом недостатков, в частности низкой квантовой эффективностью процесса из-за большей скорости рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар, чем скорость захвата фотогенерированных зарядов и, главное, ограниченным ультрафиолетовой областью спектром поглощения, которая составляет менее 7% излучения Солнца, что делает невозможным использование энергии солнечного света. Отличительной чертой фотокаталитических материалов на основе композита g-C₃N₄/TiO₂ является наличие гетеропереходов, которые способствуют разделению заряда в фотокатализаторах и, соответственно, увеличению квантового выхода целевого процесса. Рядом исследований [2–5] показано, что синергетический эффект комбинации g-C₃N₄ и TiO₂ (в частности, фазы анатаза) приводит к улучшению поглощения видимого света и усиливает фотокаталитическую активность, в частности, для инактивации бактерий в воде под воздействием видимого света [6].

Однако, при использовании композита на основе недопированного g-C₃N₄/TiO₂, также как и при использовании обычного g-C₃N₄, возможно ограниченное использование солнечной энергии, т.к. они проявляют фотоактивность только в ближней синей области видимого спектра (с длиной волны менее 460 нм). Поскольку у модифицированных кислородом образцов, синтезированных в ИПМ, fotocувствительность проявляется практически во всей области видимого спектра, полагаем, что для получения нового эффективного полупроводникового фотокатализатора хорошей стратегией является сочетание O-допированного g-C₃N₄ с TiO₂ в фазе анатаза.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Осаждение допированного кислородом нитрида углерода на поверхность наночастиц анатаза осуществляли в соответствии с одностадийным методом, разработанным в ИПМ для синтеза композита O-g-C₃N₄/TiO₂ (фаза рутила) [28]. В свою очередь, осаждение легированного кислородом нитрида углерода на частицы порошка рутила проводили в соответствии с газофазным методом прямого синтеза индивидуального порошка O-g-C₃N₄ в особых реакционных условиях пиролиза меламина [23]. Особенность одностадийного метода (исключающего предварительный синтез бескислородного g-C₃N₄ с последующим его окислением) получения

допированного кислородом нитрида углерода заключается в том, что $O-g-C_3N_4$ образуется в присутствии фиксированного объема воздуха в парогазовом реакционном пространстве и преимущественно локализуется посредством осаждения в более низкотемпературных (относительно наиболее высокотемпературной зоны локализации прекурсора) зонах кварцевого реактора. С целью получения наноструктурированного продукта $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (фаза анатаза) исследования проводили при варьировании различных технологических (выбор зоны локализации $O-g-C_3N_4$ на частицах анатаза) и реакционных (температуры и времени пребывания прекурсора в наиболее высокотемпературной зоне) параметров. Образцы бледно-жёлтого цвета порошка композита $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (анатазной фазы) получали термообработкой меламина при 540–580°C в течение 0,5–1,5 ч.

Синтезированные образцы были аттестованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии с фурье-преобразованием. Оптические свойства синтезированных материалов исследованы посредством ультрафиолетовой (УФ) и видимой спектроскопии.

Кристаллическая структура синтезированных порошков была определена методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра УМ-1 (CuK_α -излучение с никелевым фильтром, $\lambda = 0,154$ нм) в геометрии Брэгга–Брентано ($2\theta = 5-60^\circ$). Межплоскостное расстояние (d , нм) рассчитывали с помощью уравнения Вульфа–Брэгга.

Электронные микрофотографии образцов регистрировали на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 TESCAN. Образцы порошков в количестве 10 мг наносили на отполированные Si-пластины (5×5 мм) с последующим напылением золота толщиной 30 нм в течение 15 минут.

Спектры ИК в режиме отражения были записаны в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} со спектральным разрешением 8 cm^{-1} с использованием спектрометра Nicolet Nexus FTIR (Thermo Scientific). Исследуемые образцы были спрессованы в таблетки с бромистым калием в соотношении 1:100. Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры образцов были измерены на фотоэлектронном спектрометре производства SPECS Surface Nano Analysis Company (Германия) с полусферическим анализатором PNOIBOS.

Спектры диффузного отражения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне (200–1000 нм) были записаны на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda Bio 35 UV-Vis с интегрирующей сферой Labsphere RSA-PR-20 (с использованием $BaSO_4$ в качестве стан-

дартта рассеяния) и преобразованы в координатах функции Кубелки–Мунка [29]. Ширину запрещённой зоны (E_g) полученных образцов оценивали в точке пересечения с осью абсцисс касательной, построенной к длинноволновому краю полосы фундаментального поглощения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При термообработке меламин в течение 0,5, 1,0 и 1,5 ч в наиболее высокотемпературной реакционной зоне при 575°C, в помещённом в низкотемпературную зону керамическом тигле с порошком анатаза образуются порошкообразные продукты, обозначенные как O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h, O-g-C₃N₄/TiO₂-1.0h и O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h соответственно. Синтезированные порошки бледно-жёлтого цвета, оттенок которых становится более насыщенным с увеличением времени термовыдержки. В опытах использован порошок анатаза (разработка ИПМ); сырьём для его получения была суспензия гидратированного диоксида титана TiO(OH)₂ (метатитановая кислота), которая является продуктом промежуточной стадии переработки титановых концентратов и шлаков на ПАО «Сумыхимпром». Чтобы подтвердить соответствие продуктов составу композита O-g-C₃N₄/TiO₂, в эксперименте также использовали порошки чистых O-g-C₃N₄ (разработка ИПМ [23]) и g-C₃N₄.

Анализ структуры синтезированных композитных образцов (и взятых для сравнения порошков O-g-C₃N₄, g-C₃N₄ и исходного TiO₂ анатазной фазы) проводился методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-2М (CuK_α-излучение, Ni-фильтр). На дифрактограммах всех синтезированных при 575°C композитных образцов (рис. 1, кривые 2, 3) наблюдаются рефлексии, присутствующие как в рентгенограмме чистого диоксида титана (рис. 1, кривая 1), так и в рентгенограммах допированного кислородом нитрида углерода O-g-C₃N₄ (рис. 1, кривая 4) и недопированного g-C₃N₄ (рис. 1, кривая 5).

Кроме того, в рентгенограмме образца O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h, полученного при наименьшем времени термовыдержки, наблюдаются следы остатков прекурсора — очень слабые рефлексии меламин при $2\theta = 26,2^\circ$ и $13,2^\circ$. Найденные значения параметров структуры диоксида титана соответствуют литературным данным для кристаллической модификации анатаза. Характерные пики при $2\theta = 25,4^\circ$, $37,0^\circ$, $37,9^\circ$, $38,7^\circ$, $48,3^\circ$, $54,1^\circ$ и $55,4^\circ$, отвечающие плоскостям анатаза (101), (103), (004), (112), (200), (105) и (211) соответственно, идентифицированы с помощью базы данных (JCPDS 21-1272). В рентгенограммах допированного кислородом O-g-C₃N₄ (рис. 1, кривая 4) и бескислородного g-C₃N₄ (рис.

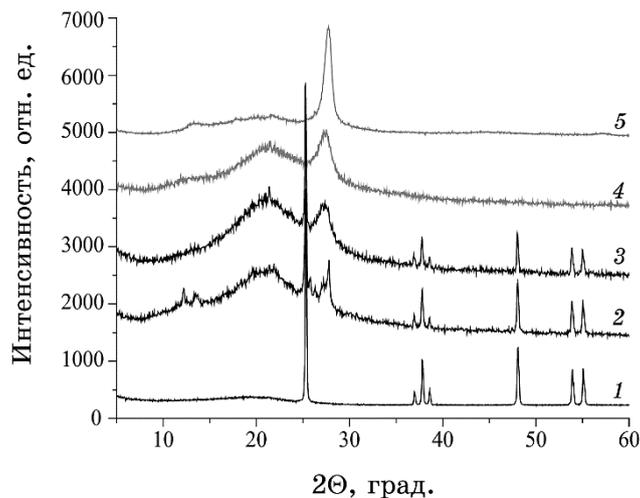


Рис. 1. Дифрактограммы порошков: 1 — TiO_2 (анатаз); 2 — композита $\text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-0.5h}$; 3 — композита $\text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-1.5h}$; 4 — $\text{O-g-C}_3\text{N}_4$; 5 — $\text{g-C}_3\text{N}_4$.¹

1, кривая 5) присутствуют два характерных рефлекса при $2\theta = 27,5^\circ$ (002) и $12,4^\circ$ (100), соответствующих базе данных (JCPDS 87-1526). Рефлекс при $2\theta = 27,5^\circ$ характеризует расстояние ($\cong 0,324$ нм) между смежными нитрид-углеродными монослоями, связанными силами Ван-дер-Ваальса. Уширение и уменьшение интенсивности этого пика в рентгенограмме $\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ (рис. 1, кривая 4) связывают с разупорядочением слоистой структуры допированного кислородом нитрида углерода из-за присутствия кислородсодержащих функциональных групп [1].

Аналогичное уширение пика, отвечающего межслойному расстоянию, наблюдается и в рентгенограммах образцов композита $\text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (рис. 1, кривые 2, 3). Слабый рефлекс при $12,4^\circ$, отвечающий периодичности ($\cong 0,714$ нм) между чередующимися гептазиновыми фрагментами в пределах отдельных монослоев $\text{g-C}_3\text{N}_4$, на рентгеновских дифрактограммах образцов, содержащих допированный кислородом нитрид углерода ($\text{O-g-C}_3\text{N}_4$, $\text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$), практически не наблюдается. Практическое отсутствие пика при $12,4^\circ$ наиболее вероятно связано с разрывом некоторых связей C–N между гептазиновыми фрагментами и третичным атомом азота в плоскости $\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ вследствие присоединения кислородсодержащих групп. Возникновение дополнительного рефлекса (широкое гало) при $2\theta = 21,45^\circ$ ($d = 0,414$ нм) на дифрактограмме O -легированного нитрида углерода $\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ (рис. 1, кривая 4) вызвано, частичным искажением планарности его полимерной сети $((\text{C}_6\text{N}_7)\text{-N})_n$ из-за деароматизации некоторых

гетероциклов при окислении [23–25]. Важно отметить, что на дифрактограммах порошков бинарного композита (O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h и O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h) также отчётливо наблюдается широкое гало при 21,45°, характерное для O-допированного нитрида углерода.

СЭМ высокого разрешения показала, что образец исходного TiO₂ анатазной фазы (рис. 2, а) состоит из мягких агрегатов размером от 50 нм до 500 нм, средний размер неагрегированных, практически монодисперсных частиц которых составляет 10 нм. Микрофотографии порошка TiO₂ показывают глобулярную форму наночастиц. Как видно из СЭМ-изображений, частицы порошка допированного кислородом нитрида углерода O-g-C₃N₄ (рис. 2, б) состоят из наложенных друг на друга расслоившихся пористых

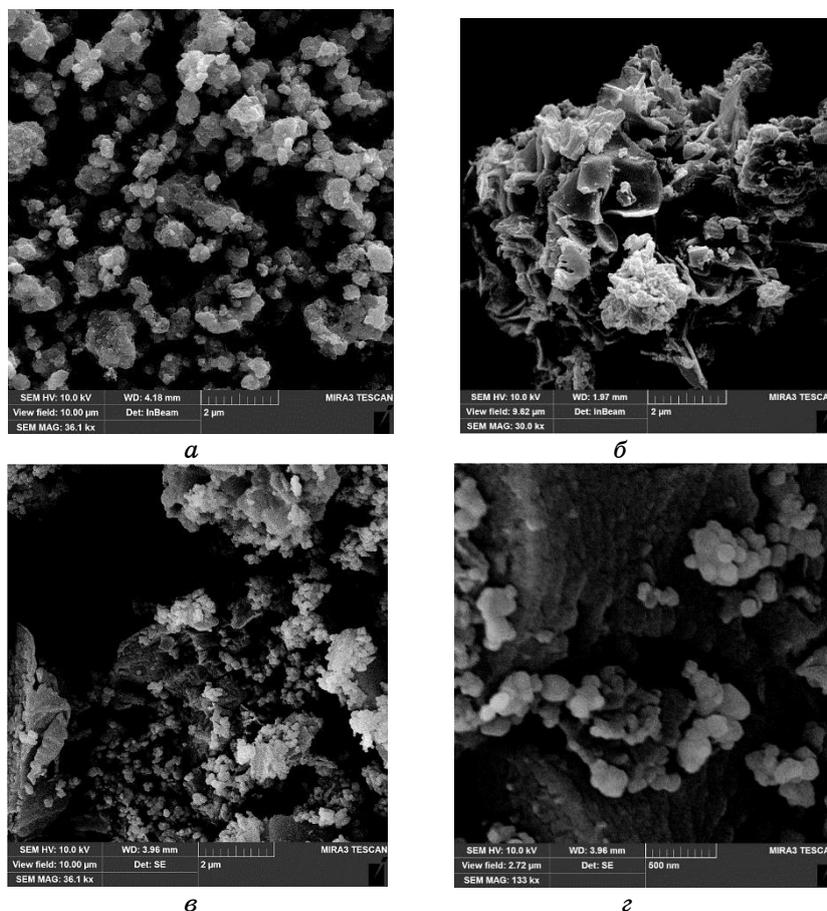


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии порошков: TiO₂ (анатаз) (а); O-g-C₃N₄ (б); композита O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h (в, г).²

чешуек-пластин осколочной формы, структура пластин близка к графиту. СЭМ-микрофотографии наночастиц композита $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (анатаз) (рис. 2, в, з) демонстрируют расположение TiO_2 в виде отдельных глобулярных наночастиц и гроздей между пластинами и в каналах чешуйчатых пластин $O-g-C_3N_4$. При незначительных увеличениях отчётливо видно, что в пластинчатых частицах имеются поры разного размера (рис. 2, з).

Осаждение $O-g-C_3N_4$ на поверхность частиц порошка анатаза также подтверждается методом ИК-спектроскопии. Известно, что колебательные спектры (рис. 3) как недопированного, так и O -модифицированного нитрида углерода содержат ряд интенсивных характеристических полос поглощения в интервале $1200-1650\text{ см}^{-1}$ и полосу поглощения около 810 см^{-1} , отвечающую внеплоскостному деформационному колебанию триазинового цикла. Полосы поглощения в ИК-спектре $g-C_3N_4$ (рис. 3, кривая 1) при $1635, 1564, 1462, 1328, 1245\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям ароматических CN -связей конденсированных азотосодержащих гетероциклов. Следует отметить, что в спектрах образцов, содержащих O -допированный нитрид углерода, наблюдается незначительный красный сдвиг значений характеристических колебаний интервале $1200-1650\text{ см}^{-1}$. Например, в ИК-спектре композита $O-g-C_3N_4/TiO_2-0.5\text{h}$ (рис. 3, кривая 2) колебаниям CN -связей в гептазиновых фрагментах (C_6N_7) отвечают полосы поглощения при $1641, 1570, 1469, 1335, 1249\text{ см}^{-1}$. Кроме того, допирование кислородом нитрида углерода приводит к снижению интенсивности характеристических полос поглощения в диапазоне $1200-1650\text{ см}^{-1}$, что также может быть связано с увеличением степени разупорядоченности структуры образцов композита O -

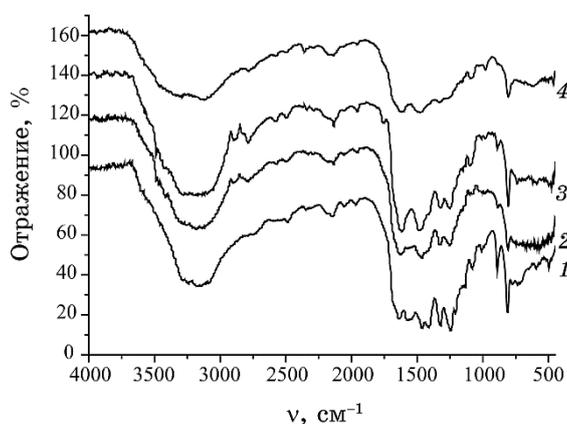


Рис. 3. ИК-спектры образцов: 1 — $g-C_3N_4$; 2 — композита $O-g-C_3N_4/TiO_2-0.5\text{h}$; 3 — композита $O-g-C_3N_4/TiO_2-1.5\text{h}$; 4 — $O-g-C_3N_4$.³

g-C₃N₄/TiO₂ и, в особенности, чистого O-g-C₃N₄.

Важной отличительной особенностью ИК-спектров образцов, содержащих O-допированный нитрид углерода, является присутствие (наряду с полосами поглощения, отвечающим колебаниям CN-связей в гептазиновых фрагментах (C₆N₇)), также слабых полос поглощения кислородсодержащих функциональных групп –ОН, >C=O и –COOH [23–25]. Пик при 1079 см⁻¹, отвечающий валентной вибрации C–O, наряду с уширенной полосой поглощения O–H в области 3000–3300 см⁻¹ обычно связывают с присутствием гидроксильных групп. Слабый сигнал при 1755 см⁻¹, наиболее отчетливо проявляющийся в ИК-спектре полученного при наиболее длительной термообработке композита O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h (рис. 3, кривая 3), свидетельствует о формировании карбонильных (карбоксильных) групп. О присутствии карбоксильных групп в спектрах порошков O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h, O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h и O-g-C₃N₄ указывает слабая полоса поглощения при ≈ 2700 см⁻¹, характерная для связи O–H карбоксильной группы.

Отметим, что наличие кислородсодержащих функциональных групп в структуре O-g-C₃N₄, хорошо согласуется с литературными данными [10, 11, 15, 17, 30]. Тем не менее, некоторые исследователи считают (и также представляют убедительные доказательства), что внедрение атомов O преимущественно происходит в положении двухкоординированного азота [13, 16, 18]. Наиболее вероятно, что в структуре решетки O-g-C₃N₄ возможно как присоединение кислорода в виде функциональных групп, так и замещение двухкоординированного азота кислородом [31].

В ИК-спектре нанокompозита O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h (рис. 3, кривая 2) наблюдается характерный для TiO₂ слабый широкий сигнал в области 500–800 см⁻¹. Однако, в спектре образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h, полученного при более длительном осаждении прекурсора, широкая полоса поглощения Ti–O–Ti-связи уже не проявляется.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовали химический состав и электронное состояние атомов на поверхности синтезированного композитного материала. Обзорный РФЭС-спектр образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h (рис. 4) содержит четыре сигнала, которые соответствуют C1s-, N1s-, O1s- и Ti2p-спектральным линиям. В условиях осаждения избытка прекурсора (меламин) поверхность частиц порошка анатаза практически полностью покрыта O-допированным нитридом углерода (по данным РФЭС содержание TiO₂ на поверхности образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h менее 10%). Этот факт объясняет слабую интенсивность сигнала Ti в обзорном спектре. Энергия связи электронов Ti2p (пики при 459,3 и 465,3 эВ относятся к Ti2p^{3/2} и Ti2p^{1/2}) (рис. 5) соответствуют степени окисления Ti⁴⁺ в анатазной фазе диоксиде титана

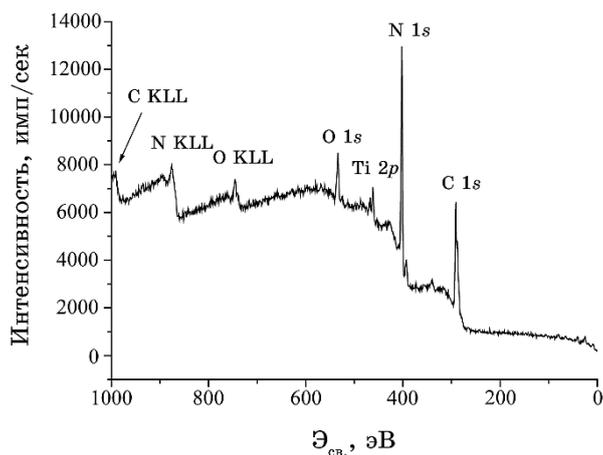


Рис. 4. Обзорный РФЭ-спектр образца $O-g-C_3N_4/TiO_2-1.5h$.⁴

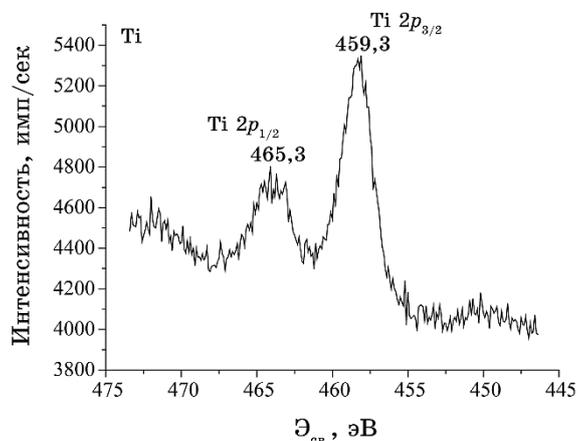


Рис. 5. $Ti2p$ -спектр образца $O-g-C_3N_4/TiO_2-1.5h$.⁵

[2]. Спектральные линии $C1s$, $N1s$ и $O1s$ представляют собой ассиметричные пики, что указывает на существование в нитрид-углеродной сетке разных типов химических связей между атомами азота, углерода и кислорода, которые могут быть заметны при разложении сложных спектров на индивидуальные пики. Для каждого из трёх спектров деконволюция пиков была сделана двумя гауссовыми линиями.

Пик $C1s$ (рис. 6) включает две всегда присутствующие в спектре нитрида углерода основные линии, центрированные при $\approx 288,1$ и $284,5$ эВ, которые соответствуют связям $C-C$ примесного углерода и связям $N-C=N$ гептазиновой плоскости $g-C_3N_4$ соответственно

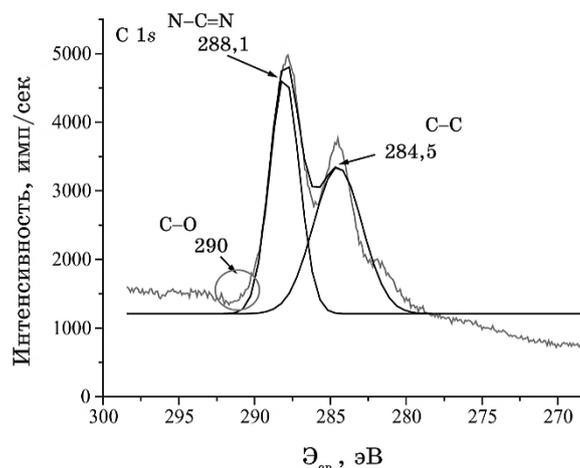


Рис. 6. C1s-спектр образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.⁶

[10, 11, 32]. Кроме того, пологое плечо пика при $\cong 288,1$ указывает на вклад слабой спектральной линии при $\cong 290,0$ эВ, отвечающей связям C–O или C=O в допированном кислородом нитриде углерода [10, 11, 32]. Деконволюция спектра N1s (рис. 7) композита O-g-C₃N₄/TiO₂ показала наличие двух основных пиков с центрами при 398,4 и 399,7 эВ, которые были отнесены к двухкоординированному азоту (C=N–C) и трёхкоординированному мостиковому азоту (N–(C)₃) в нитрид-углеродной матрице соответственно.

Деконволюция спектра O1s композита O-g-C₃N₄/TiO₂ показала наличие двух основных максимумов (рис. 8). Эти пики с энергиями связи $\cong 531,2$ и $529,1$ эВ в XPS-спектре высокого разрешения O1s могут быть отнесены к атомам кислорода в O-легированном углеродном нитриде (C=O, C–O) и рутиле (Ti–O) соответственно. В соответствии с результатами РФЭС содержание кислорода, связанного с углеродом, в образце O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h составляет 5,3%.

Посредством спектров диффузного отражения, преобразованных в координатах функции Кубелки–Мунка, были изучены светопоглощающие свойства допированных кислородом образцов нитрида углерода O-g-C₃N₄ и композита O-g-C₃N₄/TiO₂ по сравнению с исходной фазой анатаза и нелегированным g-C₃N₄ (рис. 9). Спектры оптического поглощения показывают, что порошки чистого немодифицированного нитрида углерода (рис. 9, кривая 1) и анатаза (рис. 9, кривая 5) имеют собственное полупроводниковое поглощение в синей области видимого спектра и ультрафиолетовой области соответственно: край поглощения TiO₂ находится около 380 нм, а нелегированного g-C₃N₄ — около 460 нм. В спектрах поглощения

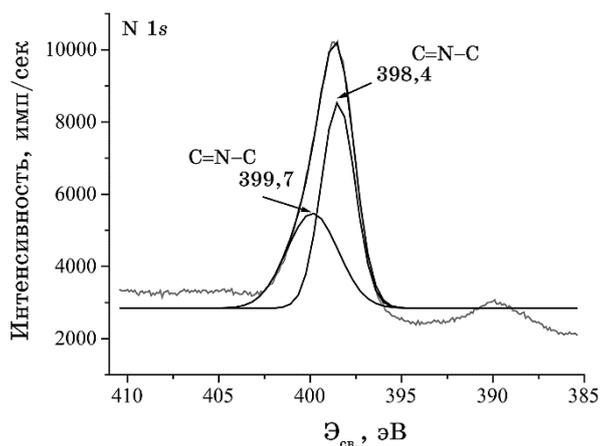


Рис. 7. N1s-спектр образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.⁷

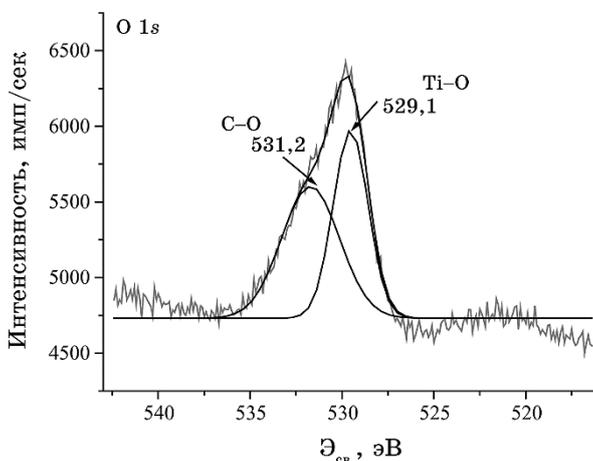


Рис. 8. O1s-спектр образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.⁸

всех допированных кислородом образцов (рис. 9, кривые 2–4) наблюдается батохромный сдвиг длинноволнового края полосы фундаментального поглощения до 600 нм. Красное смещение возрастает в ряду $g\text{-C}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-0.5h} \rightarrow \text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-1.5h} \rightarrow \text{O-g-C}_3\text{N}_4$. Предполагается [16, 31], что красное смещение длины волны края поглощения указывает на то, что введение кислорода приводит к поглощению большего количества световой энергии, образованию большего количества фотогенерированных электронно-дырочных пар, которые способствуют улучшению фотоактивности катализаторов.

Энергии запрещённой зоны материалов оценивались по урав-

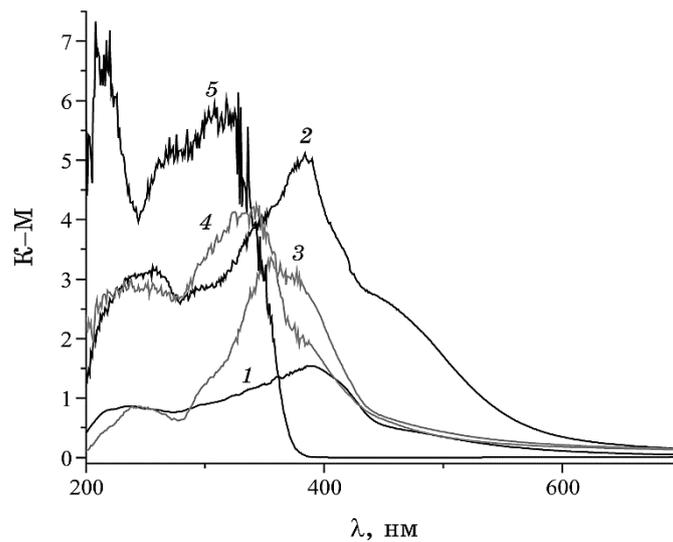


Рис. 9. УФ-видимые спектры диффузного отражения порошков, преобразованные функцией Кубелки–Мунка: 1 — *g*-C₃N₄; 2 — O-*g*-C₃N₄; 3 — композита O-*g*-C₃N₄/TiO₂-1.5h; 4 — композита O-*g*-C₃N₄/TiO₂-0.5h; 5 — TiO₂ (анатаз).⁹

нению Кубелки–Мунка путём преобразования спектров в $(\alpha h\nu)^{1/2}$ в зависимости от $h\nu$ (для *g*-C₃N₄ как полупроводника с непрямой запрещённой зоной значение n равно 1/2). Ширину запрещённой зоны (E_g) полученных образцов оценивали в точке пересечения с осью абсцисс касательной, построенной к длинноволновому краю полосы фундаментального поглощения. Оценка значений E_g синтезированных образцов (рис. 10) показала, что допирование кислородом приводит к сужению ширины запрещённой зоны синтезированных порошков (от 2,6 эВ для чистого *g*-C₃N₄ до 2,35 эВ, 2,3 эВ и 2,25 эВ для образцов O-*g*-C₃N₄/TiO₂-1.5h, O-*g*-C₃N₄/TiO₂-0.5h и O-*g*-C₃N₄ соответственно). Повышение поглощения света и сужение ширины запрещённой зоны нитрид-углеродных материалов при допировании кислородом хорошо согласуется с литературными данными и, как предполагается [31], обуславливает их более высокую фотокаталитическую активность.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, разработан одностадийный метод синтеза наноструктурированного композита O-*g*-C₃N₄/TiO₂, фоточувствительного в значительной части видимой области спектра. Полагаем, что синергизм создания большего числа центров адсорбции и ак-

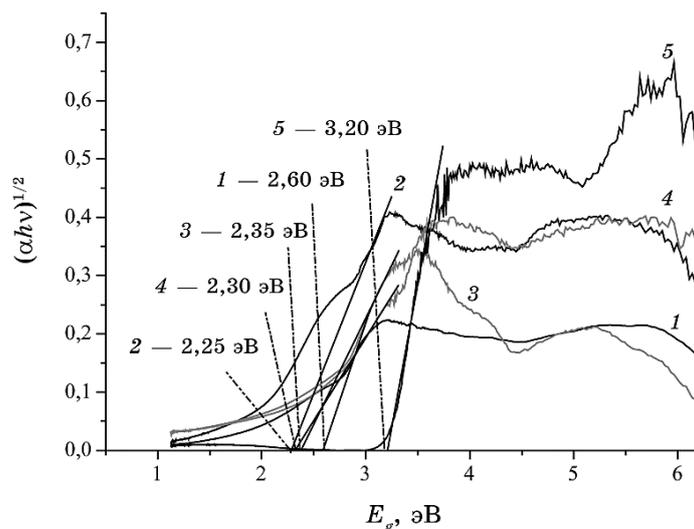


Рис. 10. Оценка энергий запрещённой зоны E_g для образцов: 1 — $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 2 — $\text{O-g-C}_3\text{N}_4$; 3 — композита $\text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-1.5h}$; 4 — композита $\text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-0.5h}$; 5 — TiO_2 (анатаз).¹⁰

тивных центров реакции вследствие допирования атомами кислорода и конструирования гетероперехода в синтезированном бинарном композите $\text{O-g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (фаза анатаза) должен способствовать улучшению поглощения света и разделению фотогенерированных зарядов, что обуславливает повышение фотокаталитической активности материала для более эффективного использования солнечной энергии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. F. Wei, Y. Liu, H. Zhao, X. Ren, J. Liu, T. Hasan, L. Chen, Y. Li, and B. Su, *Nanoscale*, **10**, No. 9: 4515 (2018); <https://DOI:10.1039/C7NR09660G>.
2. R. Zhong, Z. Zhang, S. Luo, Z. C. Zhang, L. Huang, and M. Gu, *Catal. Sci. Technol.*, **9**, No. 1: 75 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8CY00965A>.
3. J. Lei, B. Chen, W. Lv, L. Zhou, L. Wang, Y. Liu, and J. Zhang, *Dalton Trans.*, **48**, No. 10: 3486 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8DT04496A>.
4. X. Chen, J. Wei, R. Hou, Y. Liang, Z. Xie, Y. Zhu, X. Zhang, and H. Wang, *Appl. Catal.*, **188**: 342 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.012>.
5. H. Li, X. Wu, S. Yin, K. Katsumata, and Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 531 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.075>.
6. G. Li, X. Nie, J. Chen, Q. Jiang, T. An, P. K. Wong, H. Zhang, H. Zhao, and H. Yamashita, *Water Research*, **86**: 17 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.053>.
7. J. Wen, J. Xie, X. Chen, and X. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **391**: 72 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>.

8. N. Andryushina, V. Shvalagin, G. Korzhak, G. Grodzyuk, S. Kuchmiy, and M. Skoryk, *Appl. Surf. Sci.*, **475**: 348 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.287>.
9. G. Ya. Grodzyuk, V. V. Shvalagin, N. S. Andryushina, Ya.V. Panasiuk, G. V. Korzhak, S. Ya. Kuchmy, and N. A. Skoryk, *Theor. Exp. Chem.*, **54**, No. 2: 99 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9552-z>.
10. J. Li, B. Shen, and Z. Hong, *Chem. Commun.*, **48**, No. 98: 12017 (2012); <https://doi.org/10.1039/c2cc35862j>.
11. L. Ming, H. Yue, L. Xu, and F. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2**, No. 45: 19145 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4TA04041D>.
12. L. Q. Yang, J. F. Huang, L. Shi, L. Y. Cao, Q. Yu, Y. N. Jie, J. Fei, H. B. Ouyang, and J. H. Ye, *Appl. Catal. B*, **204**: 335 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.047>.
13. Z. F. Huang, J. Song, L. Pan, Z. Wang, X. Zhang, and J. J. Zou, *Nano Energy*, **12**: 646 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.043>.
14. X. Qu, S. Hu, J. Bai, P. Li, G. Lu, and X. Kang, *New J. Chem.*, **42**, No. 7: 4998 (2018); <https://doi.org/10.1039/C7NJ04760F>.
15. H. Wang, Y. Guan, S. Hu, Y. Pei, W. Ma, and Z. Fan, *Nano*, **14**, No. 02: 1950023 (2019); <https://doi.org/10.1142/S1793292019500231>.
16. C. Wang, H. Fan, X. Ren, J. Ma, J. Fang, and W. Wang, *Chem. Sus. Chem.*, **11**, No. 4: 700 (2018); <https://doi.org/10.1002/cssc.201702278>.
17. S. Liu, D. Li, H. Sun, H. M. Ang, M. O. Tade, and S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, No. 98: 176 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.051>.
18. P. X. Qiu, C. M. Xu, H. Chen, J. Fang, W. Xin, L. Ruifeng, and Z. Xirui, *Appl. Catal. B*, **206**: 319 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.058>.
19. X. Liu, H. Ji, J. Wang, J. Xiao, H. Yuan, and D. Xiao, *J. Colloid Interface Sci.*, **505**: 919 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.082>.
20. A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, and N. V. Kirillova, *Russ. J. Appl. Chem.*, **85**, No. 2: 233 (2012); <https://doi.org/10.1134/S1070427212020127>.
21. A. I. Kharlamov, G. A. Kharlamova, and M. E. Bondarenko, *Russ. J. Appl. Chem.*, **86**, No. 2: 167 (2013); <https://doi.org/10.1134/S1070427213020079>.
22. A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, and G. A. Kharlamova, *Russ. J. Appl. Chem.*, **87**, No. 9: 1284 (2014); <https://doi.org/10.1134/S107042721409016X>.
23. A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, and G. A. Kharlamova, *Diamond Relat. Mater.*, **61**: 46 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.11.006>.
24. A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, G. A. Kharlamova, and N. Gubareni, *Diamond Relat. Mater.*, **66**: 16 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.012>.
25. A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, G. A. Kharlamova, and V. Fomenko, *J. Solid State Chem.*, **241**: 115 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.06.003>.
26. O. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, P. Silenko, O. Khyzhun, and N. Gubareni, *Nanostructured Materials for the Detection of CBRN. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biolog.* (Eds. J. Bonca and S. Kruchinin) (Dordrecht: Springer: 2018), Vol. 20: 245; https://doi.org/10.1007/978-94-024-1304-5_20
27. M. Bondarenko, P. Silenko, N. Gubareni, O. Khyzhun, N. Ostapovskaya, and Yu. Solonin, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **9**, No. 4: 393 (2018); <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.393>.
28. M. E. Bondarenko, P. M. Silenko, Yu. M. Solonin, N. I. Gubareni, O. Yu. Khyzhun, and N. Yu. Ostapovskaya, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **10**,

- No. 4: 398 (2019); <https://doi.org/10.15407/hftp10.04.398>.
29. O. O. Kelyp, I. S. Petrik, V. S. Vorobets, N. P. Smirnova, and G. Ya. Kolbasov, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **4**, No. 1: 105 (2013); <https://doi.org/10.15407/hftp04.01.105>.
30. P. Wang, X. Guo, L. Rao, C. Wang, Y. Guo, and L. Zhang, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **25**, No. 20: 20206 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2201-1>.
31. L. K. Putri, B.-J. Ng, C.-C. Er, W.-J. Ong, W. S. Chang, A. R. Mohamed, and S.-P. Chai, *Appl. Surf. Sci.*, **504**: 144427 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144427>.
32. F. Dong, Z. Zhao, T. Xiong, Z. Ni, W. Zhang, Y. Sun, and W. K. Ho, *ACS Appl. Mater Interfaces*, **5**, No. 21: 11392 (2013); <https://doi.org/10.1021/am403653a>.

*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhyzhanovs'kyy Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. X-ray diffraction spectra of: 1—TiO₂ (anatase); 2—composite O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h; 3—composite O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h; 4—O-g-C₃N₄; 5—g-C₃N₄.

² Fig. 2. SEM microphotographs of the powders: TiO₂ (anatase) (a); O-g-C₃N₄ (b); O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h composite (c, d).

³ Fig. 3. FTIR spectra of: 1—g-C₃N₄; 2—composite O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h; 3—composite O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h; 4—O-g-C₃N₄.

⁴ Fig. 4. XPS survey spectrum for the sample O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.

⁵ Fig. 5. Ti2p spectrum of the sample O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.

⁶ Fig. 6. C1s spectrum of the sample O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.

⁷ Fig. 7. N1s spectrum of the sample O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.

⁸ Fig. 8. O1s spectrum of the sample O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.

⁹ Fig. 9. UV-Vis diffuse reflectance spectra of the powders converted by the Kubelka–Munk function: 1—g-C₃N₄; 2—O-g-C₃N₄; 3—O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h composite; 4—O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h composite; 5—TiO₂ (anatase).

¹⁰ Fig. 10. Estimation of band gap energies, E_g , for the samples: 1—g-C₃N₄; 2—O-g-C₃N₄; 3—O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h composite; 4—O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h composite; 5—TiO₂ (anatase).