

06;07;09

## Синтез легированного кислородом графитоподобного нитрида углерода из тиомочевины

© Н.М. Денисов<sup>1</sup>, Е.Б. Чубенко<sup>1,¶</sup>, В.П. Бондаренко<sup>1</sup>, В.Е. Борисенко<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

¶ E-mail: eugene.chubenko@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 августа 2018 г.

Получен легированный кислородом графитоподобный нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), синтезированный при термообработке тиомочевины при 450–550°C. Показано, что с ростом температуры отжига увеличивается концентрация кислорода в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и происходит уменьшение ширины запрещенной зоны материала с 2.64 до 2.47 eV. Полупроводниковые свойства легированного кислородом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  подтверждены его высокой фотокаталитической активностью, установленной по обесцвечиванию в его присутствии водного раствора Родамина В при облучении видимым светом.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47274.17503

Графитоподобный нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) — наиболее термодинамически стабильная фаза нитрида углерода [1], состоящая, подобно графиту, из слоев моноатомной толщины, удерживаемых вместе силами Ван-дер-Ваальса. Ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) объемного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  составляет 2.70 eV [2], поэтому он способен поглощать излучение видимого диапазона. Это позволяет использовать  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в фотокаталитических процессах: очистке воды, генерации водорода и синтезе углеводородов из углекислого газа [3]. Фотокаталитическая активность  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  может быть увеличена путем введения сужающих запрещенную зону легирующих примесей [4], например таких, как кислород [5,6]. Однако ввиду его высокой химической активности введение кислорода в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  требует оптимального сочетания метода синтеза и материала-прекурсора [2].

Нами установлено, что легированный кислородом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  может быть синтезирован путем термической полимеризации, проводимой в замкнутом объеме воздушной атмосферы, при использовании в качестве прекурсора тиомочевины. Для синтеза легированного кислородом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  2 г тиомочевины помещали в фарфоровые тигли объемом 25 см<sup>3</sup>, плотно закрывали их крышкой и подвергали термообработке при 450, 500 или 550°C в течение 4 h. После естественного остывания тиглей полученный материал превращали в порошок путем перетирания в агатовой ступке.

Структура материала исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в микроскопе Hitachi S-4800. Состав изучался методами энергодисперсионной рентгеновской (ЭДР) и инфракрасной фурье-спектроскопии на спектрометрах Bruker QUANTAX 200 и Bruker Vertex 70 соответственно. Ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  определялась при комнатной температуре по положению максимума на спектрах фотолюминесценции, возбуждаемой монохроматическим излучением с длиной волны 345 nm, выделенным из спектра излучения ксеноновой лампы, которые регистрировались

с помощью монохроматора-спектрографа Solar III MS 7504i.

Фотокаталитическая активность синтезированного материала оценивалась на основе описанной нами ранее методики [7,8] по степени разложения тестового красителя Родамин В. В чашку Петри помещали 3 ml водного раствора Родамина В с концентрацией 10 mg/l и добавляли в него 10 mg полученного порошка. Одну контрольную чашку Петри с суспензией выдерживали в темноте, а другую облучали видимым светом от светодиодной лампы мощностью 20 W, установленной на высоте 5 cm над ней, в течение 30 min при постоянном перемешивании суспензии. Далее для седиментации порошка контрольную и рабочую суспензии выдерживали в темноте в течение 20 h и затем с помощью спектрофотометра Proscan MC 121 регистрировали спектры поглощения очищенных от порошка растворов.

В результате термообработки тиомочевины при 450–550°C внутри тиглей образовывался пористый хрупкий желтый материал. Проведенный РЭМ-анализ

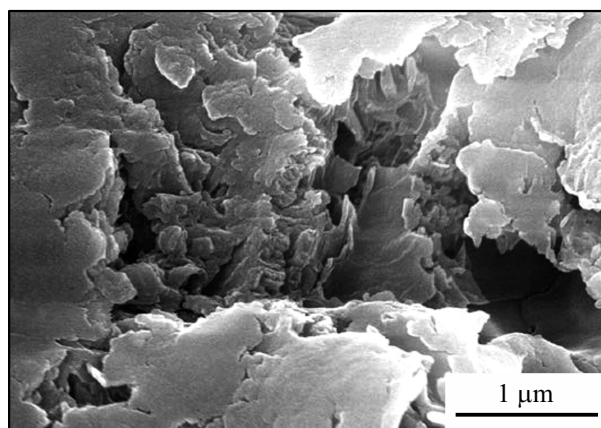


Рис. 1. Микрофотография поверхности материала, синтезированного из тиомочевины при 450°C.

показал, что структурно этот материал представляет собой агломерацию плоских достаточно крупных (размером до нескольких микрометров) и мелких (размером менее 50 nm) частиц толщиной до нескольких нанометров. Их типичный вид иллюстрирует рис. 1 на примере материала, синтезированного при 450°C. С повышением температуры синтеза размер и количество крупных частиц уменьшается. Это может быть связано как с частичным сгоранием материала, так и с ранее отмечавшейся склонностью g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> к расслоению при повышенных температурах [9].

По данным ЭДР-спектроскопии материал, синтезированный при 450°C, содержит 32.1 at.% углерода, 63.1 at.% азота и 4.8 at.% кислорода. С повышением температуры синтеза до 550°C содержание углерода практически не изменяется (32.3 at.%), в то время как содержание азота уменьшается до 60.2 at.%, а содержание кислорода увеличивается до 7.5 at.%. Несмотря на присутствие серы в тиомочевине, атомов серы в составе полученного из нее материала в пределах чувствительности метода ЭДР-спектроскопии не обнаружено.

ИК-фурье-спектры синтезированного материала, пример которых приведен на рис. 2 для температуры синтеза 550°C, имеют набор линий, типичных для g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: поглощение на 810 cm<sup>-1</sup> соответствует радиальной колебательной моде гептазина [2], а полосы поглощения в диапазоне 1200–1600 cm<sup>-1</sup> соответствуют колебательным модам гетероциклических соединений углерода и азота [5]. Наличие этих полос поглощения неоднократно наблюдалось ранее и позволяет однозначно идентифицировать синтезированный материал как g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Поглощение в диапазоне 3000–3500 cm<sup>-1</sup> соответствует связям O–H и N–H [5], что индицирует пассивацию водородом из прекурсора связей основных компонентов (углерод, азот) на торцах образовавшихся частиц нового материала. Следует отметить интенсивную полосу поглощения при 1205 cm<sup>-1</sup>, которая становится наиболее ярко выраженной с повышением температуры синтеза. Данная полоса относится к колебательной моде растяжения связей C–O [10] и служит признаком замещения атомов азота в g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> кислородом.

Полученные данные показывают, что синтезированный материал представляет собой легированный кислородом g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при этом с увеличением температуры синтеза степень легирования кислородом повышается. Избыточное содержание азота в синтезированных материалах (по сравнению со стехиометрическим составом g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) связано с неполной конденсацией продуктов разложения тиомочевины в g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [1].

Проведенные фотолюминесцентные и фотокаталитические исследования полученного материала подтверждают наличие у него полупроводниковых свойств, качественно близких к свойствам g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Спектры фотолюминесценции имеют один максимум, смещающийся в длинноволновую область с повышением температуры синтеза. Так, для материала, синтезированного при 450°C, он находится на длине волны 469 nm, а при

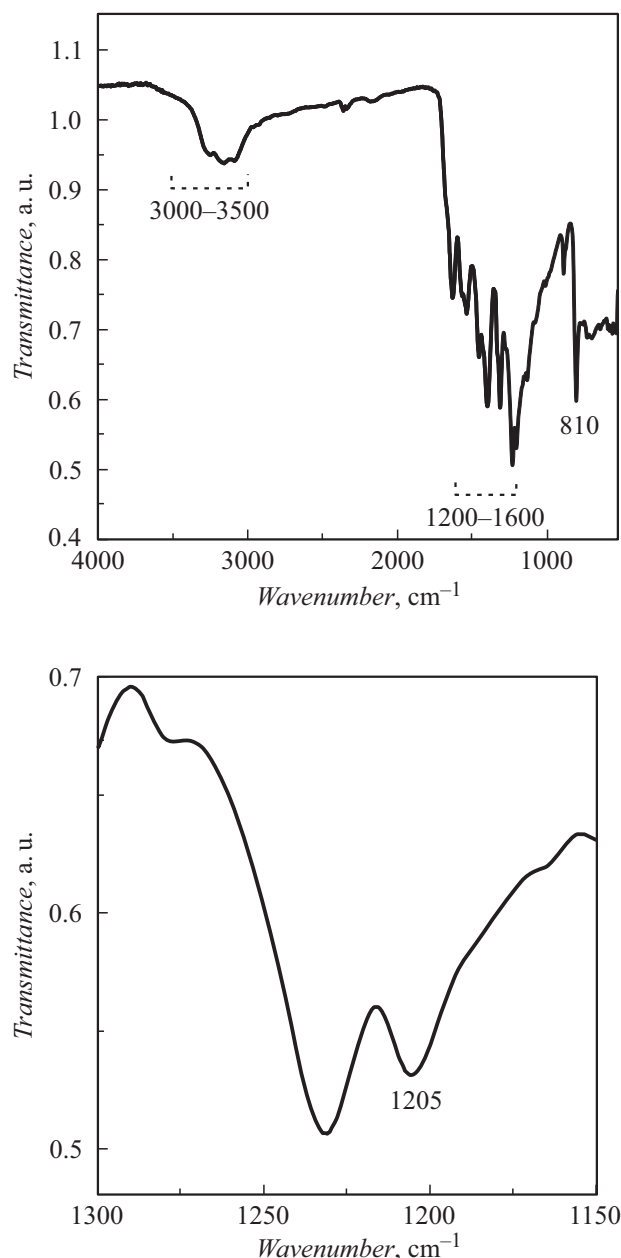


Рис. 2. ИК-фурье-спектры материала, синтезированного из тиомочевины при 550°C.

550°C — на длине волны 502 nm. С учетом того, что фотолюминесценция в данном случае обеспечивается межзонной рекомбинацией носителей заряда, эти показатели соответствуют  $\Delta E_g = 2.64$  eV в материале, синтезированном при 450°C, и 2.47 eV в материале, синтезированном при 550°C. Это меньше, чем у нелегированного бездефектного g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2.70 eV [2]). Уменьшение  $\Delta E_g$  в синтезированном нами материале коррелирует с увеличением содержания в нем кислорода, что согласуется с данными, представленными в [5,6]. Не следует также исключать роли увеличенной степени полимеризации молекул C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при повышении температуры синтеза, в

результате чего усиливается  $\pi$ -сопряжение в структуре этих молекул и становится возможной релаксация электронов с  $\sigma^*$ - на  $\pi^*$ -орбиталь [11]. Однако этот механизм представляется менее значимым в исследуемом сильно легированном кислородом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

Наивысшую фотокаталитическую активность в обесцвечивании водного раствора тестового красителя Родамин В показал материал, синтезированный при  $550^\circ\text{C}$ . При его использовании полное обесцвечивание раствора, свидетельствующее о полном разложении красителя, достигнуто за 30 min облучения. За это время контрольный раствор Родамина В, облученный без порошка синтезированного материала, и раствор с порошком, выдержанный в темноте, визуально не обесцветились и характеризовались снижением интенсивности максимума полосы поглощения Родамина В (на длине волны 556 nm) не более чем на 10%.

Таким образом, нами экспериментально показана принципиальная возможность синтеза легированного кислородом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  путем термической полимеризации тиомочевины в замкнутом объеме воздушной атмосферы при  $450\text{--}550^\circ\text{C}$ . В зависимости от температуры отжига  $\Delta E_g$  синтезированного материала изменяется от 2.64 eV при концентрации кислорода 4.8 at.% до 2.47 eV при концентрации кислорода 7.5 at.%. Полученные данные показывают возможность практического использования легированного кислородом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в фотокатализе и для создания светоизлучающих структур видимого диапазона.

Авторы выражают благодарность Д.В. Жигулину за исследование экспериментальных образцов методами РЭМ и ЭДР-спектроскопии, а также С.М. Завадскому за исследование образцов методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.

Работа выполнена в рамках заданий ГПНИ Республики Беларусь „Конвергенция“ 3.2.04, „Фотоника, опто- и микроэлектроника“, 2.1.02 и „Физическое материаловедение, новые материалы и технологии“ 2.21.

## Список литературы

- [1] Ong W.J., Tan L.L., Ng Y.H., Yong S.T., Chai S.P. // Chem. Rev. 2016. V. 116. N 12. P. 7159–7329.
- [2] Wen J., Xie J., Chen X., Li X. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 391. P. 72–123.
- [3] Zhang X., Xie X., Wang H., Zhang J., Pan B., Xie Y. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. N 1. P. 18–21.
- [4] Jiang L., Yuan X., Pan Y., Liang J., Zeng G., Wu Z., Wang H. // Appl. Catal. B. 2017. V. 217. P. 388–406.
- [5] Fu J., Zhu B., Jiang C., Cheng B., You W., Yu J. // Small. 2017. V. 13. N 15. P. 1603938 (1–9).
- [6] Li J., Shen B., Hong Z., Lin B., Gao B., Chen Y. // Chem. Commun. 2012. V. 48. N 98. P. 12017–12019.
- [7] Denisov N.M., Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Borisenko V.E. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. N 2. P. 413–420.
- [8] Денисов Н.М., Баглов А.В., Борисенко В.Е. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 161–165.
- [9] Li Y., Wang M.Q., Bao S.J., Lu S., Xu M., Long D., Pu S. // Ceram. Int. 2016. V. 42. N 16. P. 18521–18528.
- [10] Zeng Y., Liu X., Liu C., Wang L., Xia Y., Zhang S., Luo S., Pei Y. // Appl. Catal. B. 2018. V. 224. P. 1–9.
- [11] Zhang Y., Pan Q., Chai G., Liang M., Dong G., Zhang Q., Qiu J. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1–8.