

Модифицированный серебром фотокатализатор $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для использования в экологических приложениях

Мальцева Ю. В. (ИТМО), Смирнов И. С. (ИТМО), Пярниц Д. Ю. (ИТМО)

Научные руководители – профессор, д.х.н. Скорб Е. В. (ИТМО)

– аспирант, Юрова В. Ю. (ИТМО)

Введение. В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений материаловедения в области водородной энергетики, очистки сточных вод и газов являются исследования, связанные с карбонитридом ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Карбонитрид известен как полупроводниковый материал для фотокатализаторов благодаря своей подходящей ширине запрещенной зоны (2,78-2,83 эВ), поглощению видимого света и высокой термической и химической устойчивости[1]. В настоящее время для получения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ используются недорогие и богатые азотом прекурсоры: мочевины, меламин, дициандиамида и т.д.[2-4]. Карбонитрид обладает рядом преимуществ, которые выделяют его среди других фотокатализаторов. Например, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ нетоксичен и является безопасным для окружающей среды. Еще одно преимущество заключается в простоте синтеза и доступности прекурсоров. Тем не менее, практическому использованию $g\text{-C}_3\text{N}_4$ препятствуют различные недостатки: малая площадь поверхности, быстрая рекомбинация электронно-дырочных пар (e^-h^+), образующихся под действием видимого света.

Основная часть. В данной работе образцы МВ были получены с использованием 2,015 г соединения меламина и барбитуровой кислоты. Для этого были взяты соответствующие количества веществ (1 грамм барбитуровой кислоты и 1,015 г меламина) в молярном соотношении 1:1. Каждое вещество растворяли в 500 мл воды (при плохом растворении вещества раствор нагревали до 40 °С). На следующем этапе растворы были помещены в холодильник на 30 минут для охлаждения до температуры 5 °С, затем слиты в стакан и обработаны ультразвуком в течение 5 минут. Полученное вещество было высушено при температуре 100-120 °С в течение 2-3 часов.

Полученный порошок был использован для синтеза карбонитрида. Первичный материал $g\text{-C}_3\text{N}_4$ был приготовлен путём термической обработки прекурсора МВ в потоке аргона при температуре 350 °С в течение 1 часа и режиме нагрева 8 °С·мин⁻¹. Полученный оранжевый порошок был помечен как CN-МВ.

Синтезированное вещество не обладает ожидаемыми фотокаталитическими свойствами, поэтому было принято решение о модификации композита. Сочетание Ag с CN-МВ даёт ряд преимуществ по сравнению с типичными полупроводниковыми материалами. Данная модификация позволяет улучшить свойства полупроводников за счёт увеличения удельной площади поверхности, регулировки диапазона светового отклика, ускорения миграции электронов вследствие допирования, разделения электронно-дырочных пар и предотвращения рекомбинации этих пар. Кроме того, CN-МВ может эффективно переносить наночастицы Ag на своей поверхности, избегая агрегации, вызванной высокой поверхностной энергией и обилием поверхностных дефектов. Учитывая эти преимущества, металлические наночастицы и CN-МВ являются взаимовыгодными вариантами друг для друга.

Был предложен подход к синтезу CN-МВ из супрамолекулярных самосборок барбитурата меламина, который впоследствии был покрыт наночастицами Ag.

Для покрытия CN-МВ порошок нитрата серебра (AgNO_3 , чистый) был растворен в этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%). Затем к раствору был добавлен синтезированный ранее порошок CN-МВ для получения суспензий с массовой долей серебра 1% и 2,5% соответственно. Растворы перемешивались магнитным способом в течение 2 часов для получения однородно диспергированной суспензии. Полученные образцы были высушены в течение 2 часов при 70 °С, а затем 2 часов при 150 °С. Композиты были измельчены в агатовой

ступке до получения мелкодисперсного порошка.

Выводы. Подводя итог, можно отметить, что композиты CN-MB + Ag-1% и 2,5% были изготовлены гидротермальным методом. Модификация исходного CN-MB наночастицами Ag привела к улучшению фотокаталитической активности в 2 и 6 раз соответственно (по сравнению с первоначальным CN-MB). Также выявлено, что полученный карбонитрид имеет гептазиновую структуру, что характеризуется наличием пиков на $13,4^\circ$ (плоскость 001) и $27,3^\circ$ (плоскость 002) и отсутствием ярких пиков поглощения в диапазоне 1100-1650 cm^{-1} .

Эти композиты могут найти применение в очистке сточных вод и газов от органических соединений в качестве эффективного фотокатализатора. В будущем планируется провести измерение удельной площади образцов, а также допировать их различными металлами, используемыми в этой области (например, Cu), что позволит создать базу данных для интегрирования машинного обучения в данное исследование.

Список использованных источников:

1. Ran J. et al. Endowing g-C₃N₄ Membranes with Superior Permeability and Stability by Using Acid Spacers // *Angewandte Chemie*. Wiley, 2019. Vol. 131, № 46. P. 16615–16620.
2. Majdoub M., Anfar Z., Amedlous A. Emerging chemical functionalization of g-C₃N₄: Covalent/noncovalent modifications and applications // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2020. Vol. 14, № 10. P. 12390–12469.
3. Ni L. et al. Significantly Enhanced Photocatalytic Performance of the g-C₃N₄/Sulfur-Vacancy-Containing Zn₃In₂S₆ Heterostructure for Photocatalytic H₂ and H₂O₂ Generation by Coupling Defects with Heterojunction Engineering // *Inorg Chem*. American Chemical Society, 2022. Vol. 61, № 48. P. 19552–19566.
4. Poomipuen K. et al. Dual Activation of Peroxymonosulfate Using MnFe₂O₄/g-C₃N₄ and Visible Light for the Efficient Degradation of Steroid Hormones: Performance, Mechanisms, and Environmental Impacts // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2023.