

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



Головин Михаил Сергеевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ  
ПОЛИТРИАЗИНИМИДА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Большаков Олег Игоревич

Челябинск – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СПИСОК АББРЕВИАТУР</b> .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	14
1.1 Общие сведения о фотокатализе .....	14
1.1.1 История развития фотокатализа .....	14
1.1.2 Современное состояние, основные принципы и области применения гетерогенного фотокатализа .....	16
1.2 Современные полупроводниковые материалы для фотокатализа .....	20
1.2.1 Углеродсодержащие нульмерные и одномерные полупроводники ..	20
1.2.2 Полупроводники на основе графена .....	22
1.2.3 Полупроводники на основе нитрида углерода .....	27
1.3 Методы улучшения фотокаталитических характеристик материалов	33
1.3.1 Внедрение дефектов .....	33
1.3.2 Элементное допирование .....	34
1.3.3 Формирование композитных материалов .....	35
1.3.3 Формирование гетероперехода .....	35
1.4 Использование оксидных материалов для формирования композитных материалов с гетеропереходом .....	37
1.5 Способы формирования композитных фотокатализаторов .....	40
1.5.1 Механохимический метод .....	40
1.5.2 Ультразвуковая обработка .....	41
1.5.3 Термолиз .....	41
1.5.4 Золь-гель синтез .....	42
1.5.5 Микроволновый метод .....	42
1.5.6. Гидротермальный метод .....	42
Выводы по главе 1 .....	43
<b>ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	44
2.1 Используемые в работе реактивы .....	44

2.2 Методы синтеза образцов .....	45
2.2.1 Синтез образцов политриазинимида .....	45
2.2.1 Синтез образцов нитрида углерода .....	45
2.2.2 Синтез образцов композитных материалов на основе политриазинимида и диоксида титана (TiO <sub>2</sub> /ПТИ) .....	46
2.3 Используемое оборудование .....	46
2.3.1 Порошковый рентгенофазовый анализ .....	46
2.3.2 ИК-Фурье спектрометрия .....	47
2.3.3 УФ-вид спектрометрия .....	47
2.3.4 Электронная микроскопия .....	48
2.3.5 Электрохимическая импедансная спектроскопия .....	49
2.3.6 Термический анализ .....	49
2.3.7 Высокоэффективная жидкостная хроматография .....	49
2.3.8 Метод низкотемпературной адсорбции азота .....	50
2.3.9 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии .....	50
2.3.10 Дополнительное оборудование .....	50
2.4 Фотокаталитическое исследование материалов .....	51
2.4.1 Исследование адсорбции фотокатализатора .....	54
2.4.2 Исследование механизма реакции .....	55
2.4.3 Оценка производительности фотореактора .....	55
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>59</b>
3.1 Влияние прекурсора на образование политриазинимида и графитоподобного нитрида углерода .....	59
3.2 Влияние прекурсора на фотокаталитические свойства образцов политриазинимида и нитрида углерода .....	70
3.3 Влияние времени высокотемпературной обработки на формирование политриазинимида .....	73
3.4 Влияние высокотемпературной обработки на фотокаталитические свойства образцов политриазинимида .....	75

3.5	Исследование физико-химических свойств композитных наноматериалов на основе диоксида титана и политриазинимида.....	76
3.6	Изучение фотокаталитических свойств образцов композитных материалов на основе диоксида титана и политриазинимида.....	82
3.6.1	Практическая применимость композитов.....	85
3.6.2	Исследование механизма фотокатализатора и фотокаталитической реакции .....	87
	Выводы по 3 главе .....	90
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>92</b>

## СПИСОК АББРЕВИАТУР

ГМФ	Гидроксиметилфурфурол
ДФФ	1,5-диформилфуран
ПТИ	Политриазинимид
РФА	Рентгенофазовый анализ
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
ЭИС	Электрохимическая импедансная спектроскопия
ТГ	Термогравиметрический анализ
УФ	Ультрафиолет
ГМФ	5-гидроксиметилфурфурол
ФДКА	Фуран-2,5-дикарбоновая кислота
УКТ	Углеродные квантовые точки
ГКТ	Графеновые квантовые точки
СВЭ	Стандартный водородный электрод
Г	Графен
GF	Каркасные материалы на основе графена
ОГ	Оксид графена
ВОГ	Восстановленный оксид графена
0D	Нульмерные наноматериалы
1D	Одномерные наноматериалы
3DG	Взаимосвязанная пористая структура
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Нитрид углерода
<i>g</i> -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Графитоподобный нитрид углерода
ТГФ	Тетрагидрофуран
SC – графен	Полупроводник–графен
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гематит

ШЗЗ	Ширина запрещенной зоны
«ХЧ»	Химически чистый
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Нитрат железа(III) девятиводный
БС	Бензиловый спирт
БА	Бензальдегид
БК	Бензойная кислота
2НБ	2-нитробензальдегид
$k_0$	Константа реакции нулевого порядка
$F_0$	Освещенность
$I_0$	Интенсивность светового потока
$N_A$	Число Авогадро
$E_\lambda$	Энергия одиночного фотона
$V$	Объем фотокаталитической реакции
$t$	Время реакции

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Фотокатализ с использованием полупроводниковых материалов изучается уже несколько десятилетий. На основании большого количества исследований, сделан вывод о том, что фотокатализ, как технология для сохранения окружающей среды, подходит для 2 основных направлений. Первое – это очистка загрязненного воздуха [1]. Второе – очистка воды от трудноокисляемых загрязнений [2]. Зачастую, в стоках сточных вод предприятий после всех стадий очистки остаются низкие концентрации веществ высокого класса опасности, которые не поддаются обработке традиционными технологиями, а природная микрофлора не приспособлена для их разложения. При очистке воды и воздуха методом фотокатализа происходит образование радикалов, которые, реагируя с загрязнениями, приводят к их полному разложению до простых продуктов. В этих областях применение фотокатализа хорошо изучено. Однако, существует еще несколько развивающихся перспективных направлений, одно из которых, органический синтез.

Большинство промышленных реакций органического синтеза проводятся в несколько стадий с использованием дополнительных, зачастую опасных реагентов. Ориентация современного общества на применение принципов «зеленой химии», дало толчок к разработке новых способов проведения промышленно важных реакций, оказывающих минимальное влияние на окружающую среду. На данный момент, имеется ряд промышленно важных реакций, которые могут осуществляться с помощью фотокатализа. Например, циклизация L-лизина в пипеколиновую кислоту, преобразование гидроксиметилфурфурола (ГМФ) в 1,5-диформилфуран (ДФФ), получение дигидропиперазинов и пиперазинов, сульфоксидирование алканов для производства сульфоновых кислот, окисление бензилового спирта до бензальдегида и др [2].

Весомой проблемой является низкая селективность фотокаталитических реакций, соответственно, малый выход продукта. Все описанные выше синтезы в основном проведены с использованием фотокатализаторов первого поколения, то есть оксидов переходных металлов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ). Эти материалы имеют широкую запрещенную зону  $> 3$  эВ, и такое положение валентной зоны и зоны проводимости, которое может смещать направление реакции в сторону образования нецелевых продуктов.

Для решения этой проблемы используют допирование фотокатализаторов ионами других переходных металлов, внедрение дефектов, а также синтез смешанных или композитных материалов. Это позволяет изменить зонную структуру фотоактивного оксида, и, как следствие, ширину запрещенной зоны. Актуальным направлением в синтезе фотокатализаторов является получение композитов с металлоорганическими каркасами [3] или композитов на основе неорганических полупроводников, введенных в матрицу углеродсодержащего материала [3]. Таким подходом можно создать гетеропереход, который поможет замедлять рекомбинацию фотогенерированных зарядов, тем самым улучшать фотокаталитические свойства.

Поэтому, в рамках диссертационной работы представлено получение фотокатализаторов на основе перспективного органического полупроводникового материала – политриазинимида, недорогого, стабильного материала с отличными физико-химическими свойствами для проведения реакции фотоокисления бензилового спирта с высокой селективностью.

**Целью работы** является определение оптимальных параметров формирования фотокатализаторов на основе политриазинимида для применения в области селективного органического синтеза.

### **Задачи работы:**

1. Изучить особенности структурообразования и физико-химические свойства политриазинимида в сравнении с графитоподобным нитридом углерода.
2. Изучить физико-химические свойства гидротермально полученного композита на основе диоксида титана и политриазинимида.
3. Определить влияние условий синтеза материалов на основе политриазинимида на их фотокаталитическую активность в модельной реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида, предложить механизм реакции фотоокисления.

### **Научная новизна**

1. Систематически изучены и сопоставлены спектроскопические, термические и морфологические особенности двух полиморфов нитрида углерода, определены их характерные отличия.
2. Гидротермальным путем в присутствии политриазинимида и пероксокомплекса титана синтезирован наноструктурированный композитный материал с развитой поверхностью, детально описаны особенности его формирования и физико-химические свойства.
3. Показана высокая эффективность полученных фотокатализаторов для фотоокисления бензилового спирта. Выход продукта более 90 % при полной конверсии бензилового спирта говорит о перспективности дальнейшего применения композитных фотокатализаторов.

### **Практическая значимость работы**

Показана принципиальная возможность использования политриазинимида как эффективной фотокаталитической платформы для получения высокоселективных фотокатализаторов для безреагентных методов получения промышленно значимых продуктов.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Для достижения поставленной цели и решения сформулированных задач проведен анализ литературных источников; осуществлен синтез образцов

политриазинимида (ПТИ) высокотемпературной обработкой в смеси неорганических солей, графитоподобного нитрида углерода методом термолиза и композитные материалы диоксид титана/политриазинимид изготовлены с помощью гидротермального синтеза.

Проведена физико-химическая характеристика полученных образцов следующими методами: порошковым рентгенофазовым анализом (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии высокого разрешения, УФ-видимой, рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии с Фурье-преобразованием, методом низкотемпературной адсорбции азота, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС), синхронным термическим анализом (ТГ–ДСК), фотолюминесцентной спектроскопией.

#### **Положения, выносимые на защиту**

- 1) Сравнительный анализ свойств графитоподобного нитрида углерода и политриазинимида.
- 2) Изучение влияния времени высокотемпературного синтеза политриазинимида на его морфологию и фотокаталитические свойства.
- 3) Новые композитные материалы на основе диоксида титана и политриазинимида.
- 4) Оптимизация и изучение механизма фотокаталитического окисления бензилового спирта с использованием композитов на основе политриазинимида.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием современного аналитического оборудования на базе научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета; использованием российских и зарубежных рецензируемых литературных источников в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science; отсутствием противоречий полученных результатов и сделанных выводов с имеющимися литературными данными.

## **Апробация работы**

Материалы доложены и обсуждены XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 2020 г., IX Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Суздаль, 2022 г., XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, г. Томск, 2023 г.

**Личный вклад автора** заключался в анализе литературных источников, создании и отработке методик синтеза образцов, постановке фотокаталитических экспериментов, получении и анализе данных по физико-химической характеристике материалов и их фотокаталитической активности, обсуждении полученных результатов с научным руководителем, выступлении на конференциях, подготовке научных публикаций в коллаборации с соавторами.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, библиографического списка. Общий объем работы с приложениями составляет 111 страниц, 38 рисунков, 12 таблиц. Список литературы содержит 182 наименования.

## **Основные публикации по теме диссертационной работы**

*Статьи, входящие в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК для публикации результатов диссертационных исследований:*

1. **Golovin, M.S.** The influence of duration of high-temperature exposure on the properties of carbon nitride obtained in molten salts/ **Golovin M.S.**, Trotsenko D.I., Morozov R.S. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2021. – V. 13. – № 2. – P. 99–105. ВАК (7 с./4 с.).

2. Morozov, R.S. Polytriazine imide-LiCl semiconductor for highly efficient photooxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde / R.S. Morozov, **M.S. Golovin**, D.A. Uchaev et. al. // Journal of Chemical Sciences. – 2021. – V. 133. – № 4. – 133. Scopus (17 с. /5 с.).

3. El-Akaad, S. A novel electrochemical sensor for the detection of fipronil and its toxic metabolite fipronil sulfone using TiO<sub>2</sub>-polytriazine imide submicrostructured composite as an efficient electrocatalyst / S. El-Akaad, R. Morozov, **M. Golovin**, O. Bol'shakov et. al. // Talanta. – 2022. – V. 238. – 123025. Scopus (9 с. /2 с.).

*Патенты:*

4. Патент № 2819640/C1, **Головин М.С.**, Захарченкова В.П., Миронова А.Т., Морозов Р.С., Большаков О.И. Способ получения композитного наноразмерного фотокатализатора на основе диоксида титана и политриазинимида // Изобретения. Полезные модели. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент). – 2024. – Бюл. № 15. (7 с. / 3 с.).

*Другие публикации:*

5. **Golovin, M.S.** Developing Nanostructured Composite of Titanium Dioxide and Poly(triazine imide) for Selective Photooxidation / **M.S. Golovin**, A.T. Mironova, V.P. Zakharchenkova, et. al.// Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem. – 2024. – V. 16. – № 4. – P. 191–195. (5 с./3 с.).

*Тезисы докладов конференции:*

6. **Головин, М.С.** Разработка высокоупорядоченного нитрида углерода для селективного окисления органических соединений / М.С. Головин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 15–19 мая 2020 г. – Томск: НИ ТПУ, 2020. – С. 66–67.

7. **Головин, М.С.** Композитные материалы на основе политриазинимида и диоксида титана: динамика морфологии и применение / М.С. Головин, Р.С. Морозов // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: материалы докладов IX Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Суздаль, 3–7 октября 2022 г. – Суздаль: ООО «Буки Веди», 2022. – С. 59.

8. **Головин, М.С.** Композитный материал на основе  $\text{TiO}_2$  /poly(triazine imide) и его фотокаталитическое применение / М.С. Головин, Р.С. Морозов, Е.К. Попова, В.П. Захарченкова, А.Т. Миронова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, г. Томск, 15–19 мая 2023 г. – Томск: НИ ТПУ, 2023. – С. 474–475.

#### **Финансирование**

Исследования выполнены в рамках гранта, выполняемого в рамках постановления правительства №220, при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение № 075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.).

#### **Благодарности**

Автор выражает благодарность своему научному руководителю О.И. Большакову за помощь в работе над диссертацией и ценные рекомендации на пути становления, В.В. Авдину за поддержку идей и начинаний, Р.С. Морозову за обучение работе на аналитическом оборудовании.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Общие сведения о фотокатализе

Фотокатализ – молодая, быстроразвивающаяся междисциплинарная область химии. Данная область знаний возникла на стыке таких наук, как электрохимия, материаловедение, фотобиология, фотохимия, а также является логичным развитием направления гетерогенного катализа и катализа в целом.

Согласно определению IUPAC, фотокатализ – это изменение скорости химической реакции или её инициация под действием ультрафиолетового, видимого или инфракрасного излучения при наличии вещества, фотокатализатора, который поглощает свет и участвует в химических превращениях участников реакции [4].

### 1.1.1 История развития фотокатализа

Термин «фотокатализ» появился в статьях Эйбнера в начале второго десятилетия двадцатого века за счет исследования обесцвечивания берлинской лазури при воздействии излучения и оксида цинка. Также в это время было опубликовано несколько работ по разложению красителей и восстановлению серебра с использованием оксидов переходных металлов. Однако, весь интерес утих из-за двух мировых войн. Только в 60-х годах начал возвращаться интерес к тематике за счет исследований групп Филимонова, Доерффлера, Форменти, Танака [5,6]. Все эти исследователи искали применение переходных металлов для фотоокисления различных веществ. Правда, это все еще были единичные работы.

Основополагающим толчком развития направления стала политическая, экономическая и экологическая ситуация в 70-ых годах двадцатого века. В связи с бурным ростом промышленности, в том числе

медицинской, нефтехимической, металлургической, аграрной, стали возникать проблемы загрязнения окружающей среды. Также мощный нефтяной кризис, разразившийся в середине 70-ых, за счет эмбарго на нефть, введённый странами ОПЕК, привел к тогда беспрецедентному росту исследования новых альтернативных технологий производства экологически привлекательных источников энергии.

В то же время ученые Фудзисима и Хонда (1972), сообщили в статье в журнале «Nature» об электрохимическом фотолизе воды электрода из диоксида титана и платинового противоиэлектрода, который был подвергнут воздействию ближнего УФ-света. Это исследование открыло новый путь производству водорода с использованием обычной воды и солнечного света, побудило рост интереса к направлению фотокатализа, а также на долгое время закрепило преобладание диоксида титана в качестве перспективного фотоактивного материала [7].

Дальнейшее развитие тематики было направлено на поиск новых материалов для получения топлива из альтернативных источников. Последующие исследования Нозика (1977), Вагнера и Соморжаи (1980), Саката и Каваи (1981) проводились в попытке улучшения процесса [8–10].

Параллельно всему этому, изучались и другие применения фотокатализа о которых пойдет речь в следующем пункте.

Фотокатализ стал использоваться как удобный инструмент решения экологических проблем и восстановления окружающей среды. Все эти возможности были достигнуты из-за цифровой революции 1990-ые – 2000-ые. Тогда были открыты возможности синтеза и исследования новых материалов [11,12].

### 1.1.2 Современное состояние, основные принципы и области применения гетерогенного фотокатализа

В настоящее время фотокатализ нашел применение как технология для удаления трудноокисляемых загрязнений из воды, фенолов, пестицидов, гербицидов, красителей, фармацевтических препаратов [2]. По этой тематике написано огромное количество статей. По данным базы ScienceDirect количество публикаций по ключевым словам «photocatalysis water treatment» составило более 74 тысяч. За незаконченный год на состояние июня 2024 года опубликовано 8810 статей, что говорит об огромном спросе на эту тематику. Такой интерес вызван возникающими экологическими проблемами.

Часто возникает ситуация, что на производственных предприятиях после полного цикла очистки воды в малых концентрациях остаются трудноокисляемые вещества высокого класса опасности. Проблема таких соединений в том, что природная микрофлора не приспособлена к их разложению. Это создает кумулятивный рост экологической нагрузки, который может привести к серьезным проблемам в будущем, например, к уменьшению популяции флоры и фауны, толерантности к антибиотикам у патогенных микроорганизмов. Технология фотокатализа может решать эти проблемы за счет фоторазложения трудноокисляемых веществ под действием специальных полупроводниковых материалов и ультрафиолетового излучения, либо солнечного света [13,14].

Вторым распространенным применением фотокатализа стала очистка воздуха. Последние десятилетия ведется разработка фотокаталитических фильтров для очистки воздуха. Принцип действия основан на создании фотокаталитически активного покрытия или пропитке активным веществом инертной матрицы и облучении их ультрафиолетом [1].

Остальные области не столь широко представлены в литературе. К ним относится восстановление  $\text{CO}_2$  [15] и  $\text{N}_2$  [16], получение альтернативных источников энергии [17]. Однако, есть быстро набирающая обороты

перспективная область фотокатализа, которая практически сравнялась очисткой воды по количеству публикаций в год – это органический синтез [18].

Тренд на применение принципов «зеленой химии» для снижения экологической нагрузки предприятий на окружающую среду привел к поиску альтернативных методов для проведения органических реакций более экологичными способами. Технология фотокатализа позволила проводить ряд промышленно важных реакций. В том числе, окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ) до фуран-2,5-дикарбоновой кислоты (ФДКА) [18], реакции фотоэтерефикации [19], сульфоксидирование сульфидов [20], окисление ароматических спиртов до альдегидов [21] и др.

Зачастую, классический синтез органических веществ является сложным, многоступенчатым. На примере получения бензальдегида можно увидеть, что хоть и сам процесс его синтеза далеко не самый сложный, но получение происходит в жестких условиях с использованием опасных реагентов, что может сильно влиять на окружающую среду. Мало того, зачастую реакция смещается в сторону образования нецелевых продуктов и общий выход редко превышает 70 %. Поэтому фотокатализ как альтернативный метод снижения экологической нагрузки на окружающую среду кажется очень привлекательным для подобных применений.

Основной принцип фотокатализа состоит в следующем: свет определенной длины волны, воздействуя на полупроводниковый материал, способен возбуждать электроны, находящиеся в валентной зоне. Возбужденные электроны переходят в зону проводимости при условии, что энергия фотонов будет эквивалентна или выше значения ширины запрещенной зоны материала. На месте электрона остается область с некомпенсированным положительным зарядом, которую называют «дырка». «Дырки» остаются в валентной зоне полупроводника. Фотовозбужденные электрон и «дырка» вызывают каскад последовательных реакций окисления и восстановления с молекулами, адсорбированными на поверхности

полупроводника [22,23]. Механизм работы фотокатализа и основные возможные процессы окисления и восстановления представлены на рисунке 1.1.

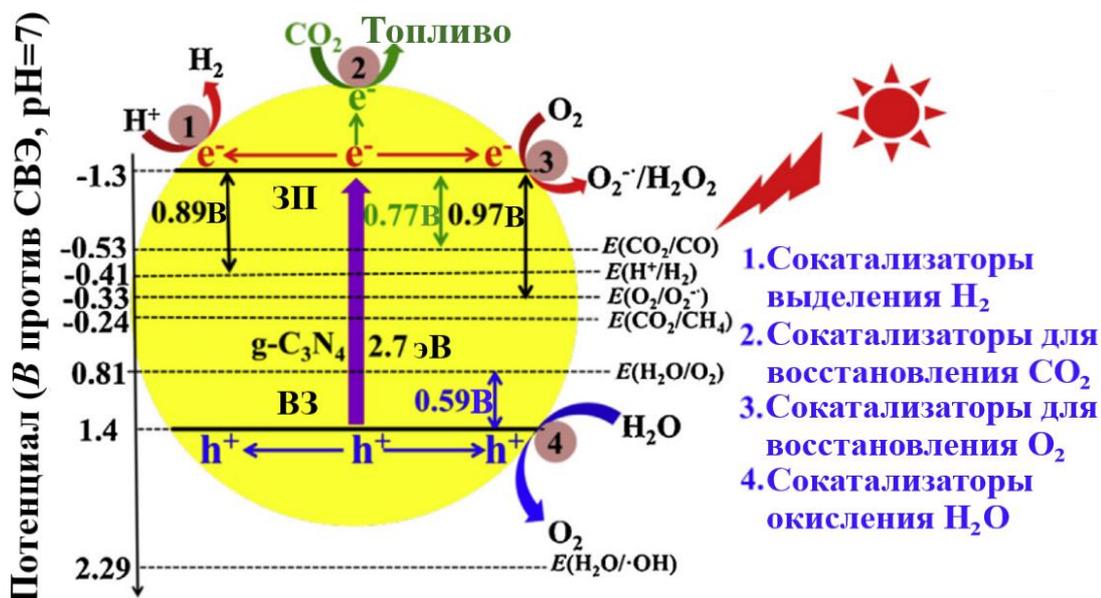


Рисунок 1.1 – Механизм фотокатализа и основные потенциалы окисления/восстановления [24]

Основными фотокаталитическими материалами являются полупроводники на основе оксидов переходных металлов (диоксид титана [25], оксид цинка [26], оксид железа (III) [27], диоксид циркония [28], оксид ванадия (V) [29], пентоксид ниобия [30] и триоксид вольфрама [31]).

В настоящее время, многочисленные фотокаталитические реакции с приведенными выше материалами осуществимы в мягких условиях без использования высокой температуры, давления и дополнительных реагентов, однако большинство из них имеет низкую селективность или конверсию, что является большой проблемой [32].

Общая эффективность фотокатализа зависит от: эффективности фотопоглощения, разделения и транспорта фотовозбужденных «электронно-дырочных пар» и поверхностных окислительно-восстановительных

химических реакций. Существует несколько способов увеличения эффективности.

Первый способ – это внедрение дефектов. Дефектами называют естественное или искусственное нарушение симметрии кристаллической решетки. Они могут регулировать ширину запрещенной зоны полупроводникового материала, а также выступать в роли активных центров для фотогенерации зарядов и для молекулярной хемосорбции [33,34].

Второй способ – элементное допирование фотокатализаторов. Элементное допирование может привести к сужению запрещенной зоны или возникновению дополнительного «примесного» энергетического уровня [35,36]. На данный момент в области фотокаталитического органического синтеза используется как допирование металлами [37], так и неметаллами [38].

Третий способ. Наиболее эффективным способом улучшения свойств фотокатализаторов в настоящее время является создание композитных материалов. Композитные материалы способны образовывать гетеропереходы, за счет чего частично предотвращается «электронно-дырочная» рекомбинация, соответственно, увеличивается время нахождения зарядов в разделенном виде, что увеличивает вероятность реакции. Использование композитных фотокатализаторов помогает значительно повысить эффективность их использования для проведения реакций органического синтеза [39].

Последнее десятилетие ведутся работы по расширению спектра применяемых материалов для фотокатализаторов. Особо интересными являются работы, где исследуют формирование композитов с использованием металлоорганических каркасов и неметаллических полупроводников (углеродных нанотрубок, различных аллотропов нитрида углерода и др.).

## 1.2 Современные полупроводниковые материалы для фотокатализа

Как было сказано ранее, основными материалами для фотокатализа являются оксиды переходных металлов. Однако в настоящее время наблюдается уменьшение их доминирования. Существенное развитие получили другие полупроводниковые платформы.

Из неорганических фотокатализаторов сейчас популярны ванадаты, в особенности ванадат висмута для очистки воды [40,41]. Также популярны сульфиды металлов [42,43], которые в основном используются для получения водорода из воды и не используются в области органического синтеза. Все же всеобщее внимание ученых привлекают безметалльные полупроводниковые платформы нового поколения [44].

### 1.2.1 Углеродсодержащие нульмерные и одномерные полупроводники

Колоссальные темпы исследований полупроводников позволили получить широкий спектр углеродсодержащих материалов разного типа. Их принято разделять по количеству измерений на следующие типы:

- 1) Нульмерные (квантовые точки [45], фуллерены [46]);
- 2) Одномерные (нанопровода [47], нанонити [48], наностержни [49] и др.);
- 3) Двухмерные (пленки [50], слои [51] и др.);
- 4) Трехмерные [52].

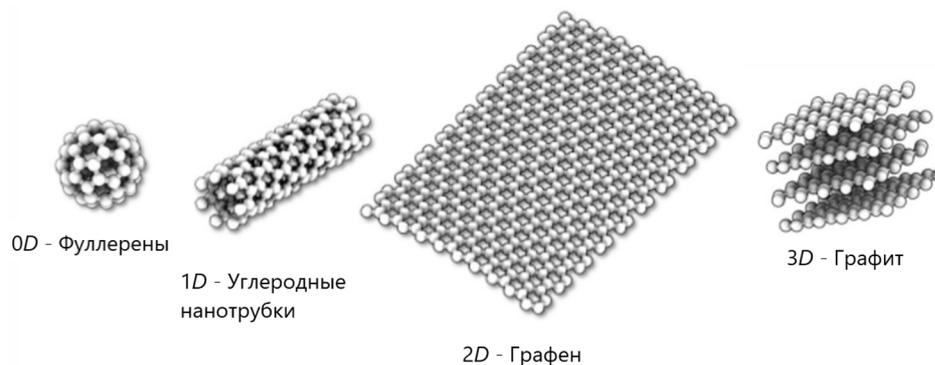


Рисунок 1.2 – Углеродсодержащие полупроводниковые материалы

К нульмерным углеродсодержащим материалам относят углеродные квантовые точки (УКТ) и графеновые квантовые точки (ГКТ) с  $sp^2$ -гибридизацией. УКТ – частицы углерода размерами менее 10 нм с множеством функциональных групп на поверхности, более того саму поверхность можно функционализировать различными группами. ГКТ определяются как графеновые листы с диаметром и толщиной менее 100 нм и 10 слоев соответственно. Поскольку графен не обладает запрещенной зоной, он не применим для некоторых сфер. Такие материалы изготавливаются подходами «сверху вниз» и «снизу вверх». Для повышения фотокаталитической активности, квантовые точки могут использоваться:

- 1) как фотосенсибилизатор, за счет хорошего поглощения в УФ-и видимой области [53];
- 2) в качестве электронных медиаторов [54];
- 3) для повышения частоты и эффективного использования полного спектра солнечного света [55].

То есть, нульмерные материалы находят применение в качестве вспомогательных элементов.

Одномерные материалы форму цилиндров или конусов, а также способны выстраиваться по одному направлению в длину от сотен нанометров до нескольких миллиметров. Самыми исследованными материалами данного типа являются углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна. Их получают электропрядением, сольвоотермальным методом, осаждением из газовой фазы. Это, как правило, мезопористые материалы (что хорошо для классических гетерогенных фотокатализаторов), обладающие высокой стабильностью в атмосфере воздуха. В зависимости от хиральности, могут обладать проводниковыми или полупроводниковыми свойствами. Эти материалы используются как самостоятельные, а также в качестве подложки для закрепления или иммобилизации наноматериалов. Однако сложность в производстве и невысокая удельная поверхность не позволяют полномасштабно использовать их в фотокатализе.

## 1.2.2 Полупроводники на основе графена

Для фотокаталитического применения среди углеродсодержащих материалов наиболее актуальными являются двумерные и трехмерные материалы. Значительное число статей в области фотокатализа посвящено материалам на основе графена.

Графен – двумерный монослой полностью сопряженных  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода с гексагональной структурой упаковки. Графен можно описать как полупроводник с нулевой запрещенной зоной; это означает, что зона проводимости (CB) и валентная зона (VB) графена соприкасаются друг с другом в точке Дирака [56]. Эта уникальная зонная структура заставляет графен демонстрировать удивительно высокую проводимость и подвижность электронов [57]. Интересно, что полуметаллический графен также может быть преобразован в полупроводниковый графен посредством химического допирования или эффекта амбиполярного электрического поля [58–60]. Симметрия также может быть нарушена вдоль оси с путем укладки двух слоев графена в укладку Бернала, что приводит к образованию энергетической щели между низкоэнергетическими зонами в бывшей точке пересечения Дирака для двухслойного графена [61,62].

Очевидные достоинства чистого графена включают в себя сильный амбиполярный эффект электрического поля [63], нетрадиционный квантовый эффект Холла [64–67], релятивистские фермионы Дирака [67], высокую теплопроводность ( $5000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) [68,69], высокую прозрачность (97,7 %) [70], превосходную подвижность носителей при комнатной температуре ( $200\,000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) [71,72], хорошую электропроводность ( $2000 \text{ См м}^{-1}$ ) [73], чрезвычайно высокую теоретическую удельную площадь поверхности ( $2630 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) [74], отличную совместимость с окружающей средой, высокую механическую прочность (с модулем Юнга 1 ТПа) [75], низкую стоимость

производства [76], и высокую адсорбционную способность для органических и неорганических молекул [77–79].

Все приведенные качества делают материал более перспективным для применения в оптических, электронных, биологических областях, катализе и фотокатализе, чем другие аллотропы углерода (т. е. 0D фуллерены, 1D нанотрубки) [62].

Применительно конкретно к фотокатализу, проводящий графен может использоваться в качестве посредника транспорта зарядов, там самым продлевая время нахождения зарядов в возбужденном состоянии [62].

В семейство материалов на основе графена входят:

- 1) сам графен (Г) [80];
- 2) оксид графена (ОГ) [81];
- 3) восстановленный оксид графена (ВОГ) [82];
- 4) трехмерные каркасы на основе графена и его производных (3DG) [83].

Наиболее значимым различием между чистым графеном и ОГ является наличие кислородсодержащих химических функций, прикрепленных к поверхности графена [57]. Оксид графена является полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\approx 2,5$  эВ, уровни зоны проводимости и валентной зоны составляют  $\approx -0,75$  и  $1,75$  В (против СВЭ). С увеличением соотношения С/О можно уменьшать ширину запрещенной зоны с  $3,5$  до  $1$  эВ. ОГ с дополнительными кислородсодержащими группами является полупроводником р-типа, однако тип проводимости ОГ может быть изменен с р-типа на n-тип путем допирования азотсодержащими добавками. ОГ является гидрофильным за счет кислородсодержащих функциональных групп, отлично диспергируется в воде и других полярных растворителях, в отличие от чистого графита, который является гидрофобным. Кроме того, ОГ содержит как  $sp^2$  (ароматическую), так и  $sp^3$  (алифатическую) гибридизацию, что еще больше расширяет типы взаимодействий, которые могут происходить с его поверхностью [84]. Поверхностные группы могут быть

использованы для облегчения закрепления полупроводников и металлических наночастиц и даже для сборки макроскопических структур, которые могут быть полезны для получения высокоэффективных фотокатализаторов.

Восстановленный оксид графена (ВОГ) еще один представитель семейства. Его обычно получают модифицированным методом Хаммера из графита. Графит окисляют до ОГ, что нарушает  $sp^2$ -гибридизацию и вводит кислородсодержащие функциональные группы и, таким образом, помогает увеличить расстояние между слоями графита, что способствует легкому расслоению слоев ОГ. Восстановление ОГ дает ВОГ, который имеет больше дефектов, чем чистый графен, из-за наличия оставшихся кислородсодержащих функциональных групп, то есть ВОГ и чистый графен не одно и то же. Методами восстановления, такими как термическая обработка и химические методы, можно получить различные соотношения углерода и кислорода в ВОГ. Как и в ОГ, содержание кислорода в ВОГ является важнейшим параметром, влияющим на электрические свойства ВОГ [85]. Наличие кислородсодержащих функциональных групп в ВОГ облегчает его диспергирование в полярных растворителях. Также есть возможность изменять ширину запрещенной зоны от 0,02 до 2,7 эВ в зависимости от методов получения [86]. Это свойство позволяет синтезировать нанокomпозиты на основе ВОГ с различными полупроводниками, что применимо для фотокатализа [87].



Рисунок 1.3 – Материалы на основе графена

Двухмерные материалы на основе графена являются очень многообещающими, тем не менее существует ряд недостатков, ограничивающие их фотокаталитическое применение.

1. Для получения высокой фотокаталитической активности, графен нужно обязательно функционализировать, либо создавать многокомпонентные композиты с гетеропереходами, задействуя графен и его производные в качестве посредника переноса зарядов. Сам графен не склонен образовывать композиты типа чистый графен/полупроводник из-за отсутствия гидрофильных функциональных групп. Эти особенности усложняют и удорожают производство.

2. Зонная структура двухмерных материалов на основе графена слабо подходит для проведения селективного органического синтеза.

Трехмерные материалы на основе графена, получившие сильное развитие последние несколько лет, обладает многими интересными свойствами в дополнение к свойствам типичных двумерных графеновых наноллистов. Взаимосвязанная пористая структура 3DГ позволяет образовывать витиеватые пути для улучшенного прохождения зарядов, также 3D-природа таких материалов устраняет межслойное сопротивление и снижает агломерацию отдельных графеновых наноллистов [88,89]. Трехмерные материалы могут иметь еще большую площадь поверхности, относительно материалов других типов, а также есть возможность контроля их размера и формы, что позволяет 3DГ занять свое место среди наиболее перспективных полупроводниковых платформ для фотокатализа. 3DГ могут быть получены химическим осаждением из паровой фазы, гидротермальным методом, самосборкой, темплатным методом. Применение различных методов синтеза дает возможность получать материалы: аэрогели, гидрогели, пены разной морфологии.

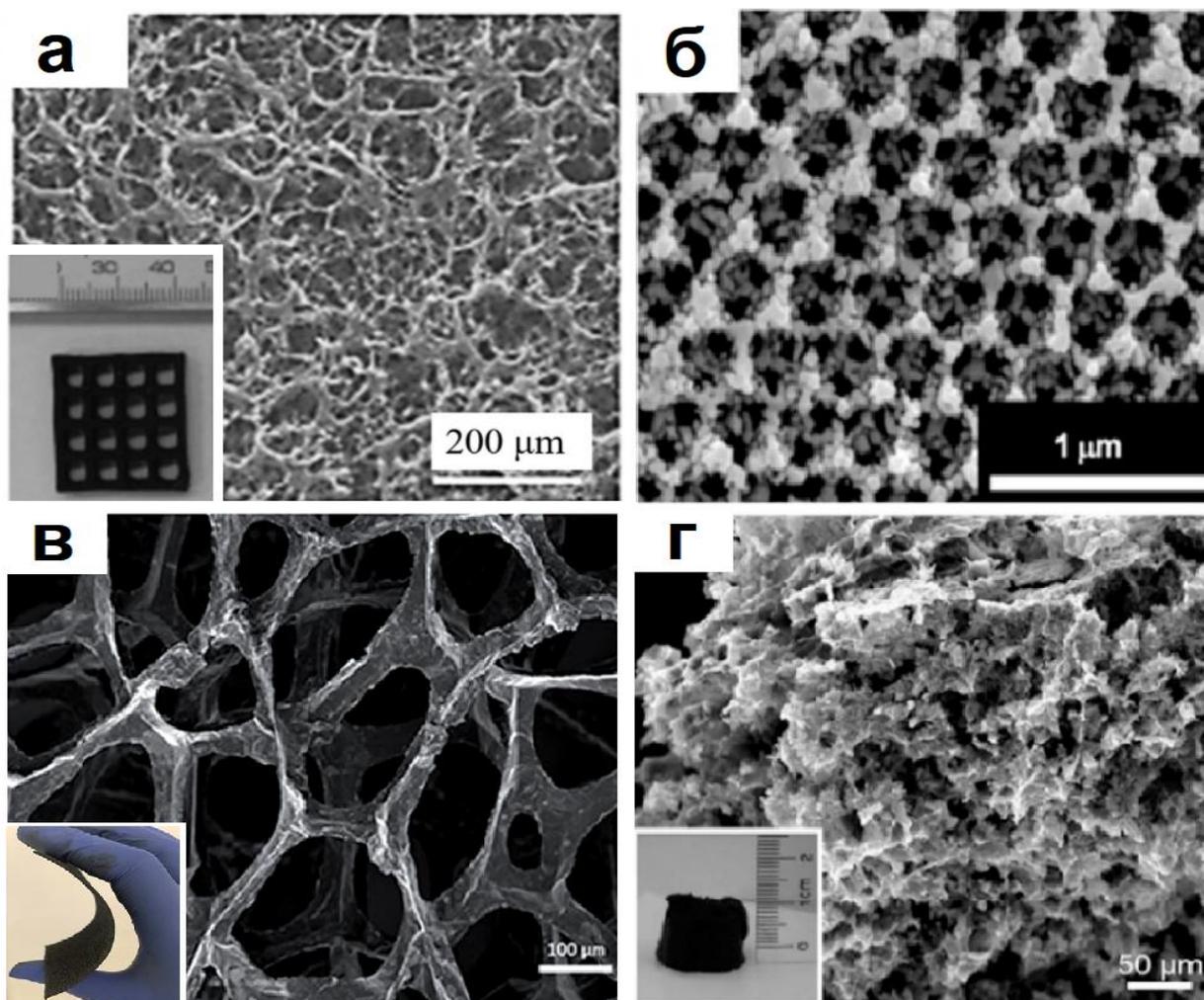


Рисунок 1.4 – Примеры 3ДГ: а) пена; б) темплатный синтез; в) 3D печатный; г) аэрогель [90], [91]

Однако, 3ДГ имеют внутренние ограничения для преобразования солнечной энергии. Наиболее неприятным из них является экранирующий эффект, который приводит к необходимости выбора между увеличением сети 3ДГ и эффективным взаимодействием света и фотоактивного материала. То есть, образование структуры 3ДГ обычно требует высокой концентрации графена, что неизбежно снижает глубину проникновения света материалы на основе 3ДГ [92–95]. Кроме того, каналы, образованные порами таких материалов, как правило, неупорядочены. Такие особенности приводит к уменьшению производительности фотокатализа и вялому внутреннему массопереносу реагентов, ограничивая общую адсорбцию реагентов и эффективность фотокаталитических поверхностных реакций [96].

### 1.2.3 Полупроводники на основе нитрида углерода

Наиболее интересным с точки зрения фотокатализа является семейство углеродсодержащих полупроводников на основе нитрида углерода. Нитрид углерода – безметалльный полупроводниковый фотокатализатор с небольшой относительно оксидных материалов шириной запрещенной зоны 2,6 – 2,8 эВ. Нитрид углерода с 2D слоистой структурой обладает уникальными электрическими и оптическими свойствами, стабильностью в широком диапазоне рН, окислительно-восстановительным потенциалом подходящим для фотоактивируемого органического синтеза. Несмотря на то, что прекурсоры и некоторые формы нитрида углерода были открыты Берцелиусом в 1834 году, использование  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в области гетерогенного катализа началось почти 20 лет назад в 2006 году, а бурное развитие материалов на основе нитрида углерода началось только после 2009 г., когда Ван показал возможность применения нитрида углерода для получения водорода из воды.

На сегодняшний день существует более десятка форм нитрида углерода,  $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$  [97],  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  [98], кубический  $\text{C}_3\text{N}_4$  [99], псевдокубический  $\text{C}_3\text{N}_4$  [100],  $g\text{-h}$ -триазин [101],  $g\text{-o}$  триазин [102],  $g\text{-h}$ -гептазин [103] и другие. Однако, в основном, материалы на основе нитрида углерода делят по структурным фрагментам, основными из которых являются:

- 1) гептазиновые/три-с-триазиновые фрагменты [104];
- 2) триазиновые фрагменты [105].

Считается, что наиболее стабильным, среди материалов на основе три-с-триазина является графитоподобный нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ). Также, в отличие от аналогов,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  демонстрирует химическую стойкость, нерастворим в воде, этаноле, толуоле, диэтиловом эфире и ТГФ, что может быть связано с Ван-дер-Ваальсовыми силами между его слоями. Обычно синтез материалов происходит путем высокотемпературной обработки прекурсоров, как представлено на рисунке 1.5.

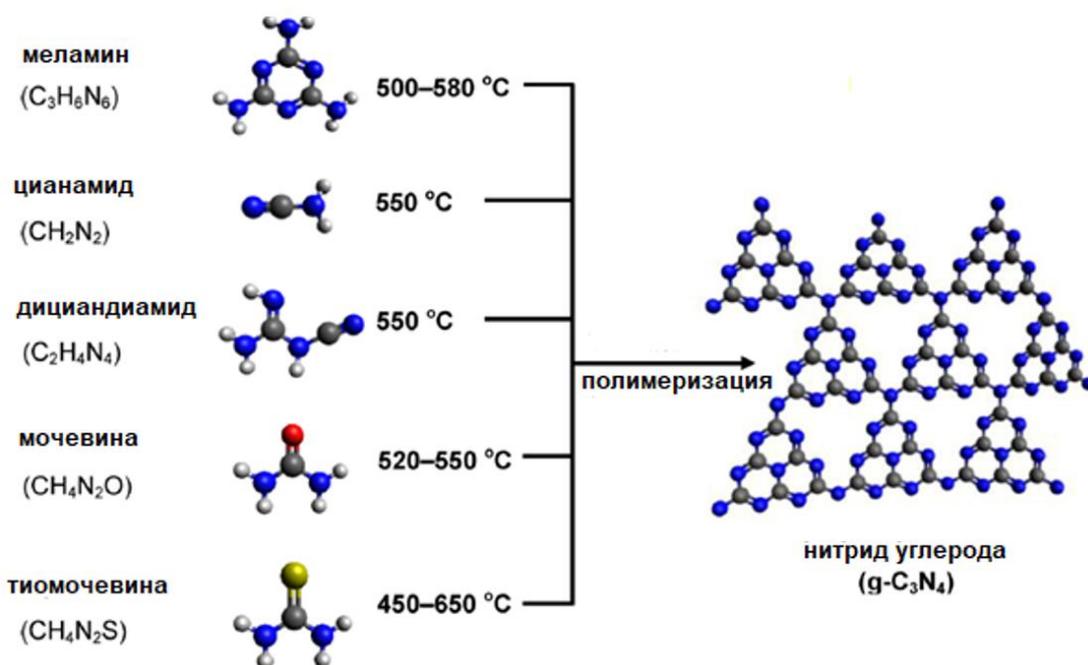


Рисунок 1.5 – Получение графитоподобного нитрида углерода из азотсодержащих прекурсоров

При высокотемпературной обработке происходит поликонденсация прекурсоров с образованием меламина при 235 °C, конденсация с отрывом аммиака и образованием мелама до 335 °C, дальнейшая перегруппировка меламиновых фрагментов с образованием мелона до 400 °C и конечное образование нитрида углерода в среднем при 520 – 600 °C. Полученный нитрид углерода стабилен примерно до 700 °C.

Несмотря на преимущества  $g-C_3N_4$ , необходимо учитывать несколько аспектов для достижения наилучших фотокаталитических характеристик. Процедура синтеза определяет конечные свойства  $g-C_3N_4$ , включая морфологию, площадь поверхности, ширину запрещенной зоны и кристалличность  $g-C_3N_4$ , которые влияют на фотокаталитический процесс.  $g-C_3N_4$  можно синтезировать с помощью термического пиролиза, сольвотермального [106–108], ионно-лучевого магнетронного распыления [109–112], лазерной абляции [113], постоянного магнетронного распыления [114] и химического синтеза с использованием ультрафиолета (УФ) [115]. Большинство методов синтеза включают схожие этапы, которые

представляют собой физическое и химическое осаждение из паровой фазы с последующей конденсацией при высоких температурах и давлении [116–119].

Графитоподобный нитрид углерода является наиболее исследованным углеродсодержащим материалом со значительным количеством превосходных характеристик. Однако, существует еще один перспективный материал, который может превзойти  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  по фотокаталитической активности. Этот материал носит название политриазинимид (ПТИ).

ПТИ не заслужено является одним из наименее исследованных полупроводников семейства нитрида углерода. По запросу «poly(triazine imide) photocatalyst» в базе ScienceDirect имеется всего 300 публикаций, в то время как по запросу « $g\text{-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst» можно найти 9000 публикаций.

Политриазинимид – высокоупорядоченный полиморф нитрида углерода с рядом интересных особенностей, таких как: устойчивость к фотокоррозии, наличие основных центров Льюиса и Бренстеда, которые повышают его каталитическую активность. Его получают термической обработкой флюса, состоящего из прекурсора (меламин, мочеви́на, тиомочевина, дициандиа́мид) и смеси неорганических солей, обычно LiX/KX (X = Cl, Br). Синтезированный политриазинимид представляет собой двумерный материал на основе триазина с интеркалированными ионами. ПТИ характеризуются полностью делокализованными  $\pi$ -электронными системами через имидные мостики. Подобно мелону и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  политриазинимид имеет оптическую запрещенную зону 2,6 – 2,8 эВ, и, следовательно, демонстрирует многообещающие характеристики в фотокаталитических приложениях [120–122]. Также преимуществом ПТИ является то, что это один из очень немногих кристаллических материалов на основе нитрида углерода, который может быть химически и физически расслоен благодаря прочной ковалентной связи внутри отдельных слоев [123,124]. Слои ПТИ укладываются друг на друга и образуют одномерные поровые каналы, которые проходят через слои вдоль главной оси. Эти каналы

содержат  $\text{Li}^+$  с соответствующими галогенными анионами, которые использовались в реакционной среде, тем самым, в зависимости от используемой эвтектической смеси, можно изменять межслоевое расстояние [125]. За счет этих свойств политриазинимид может иметь лучшую фотокаталитическую активность по сравнению с графитоподобным нитридом углерода.

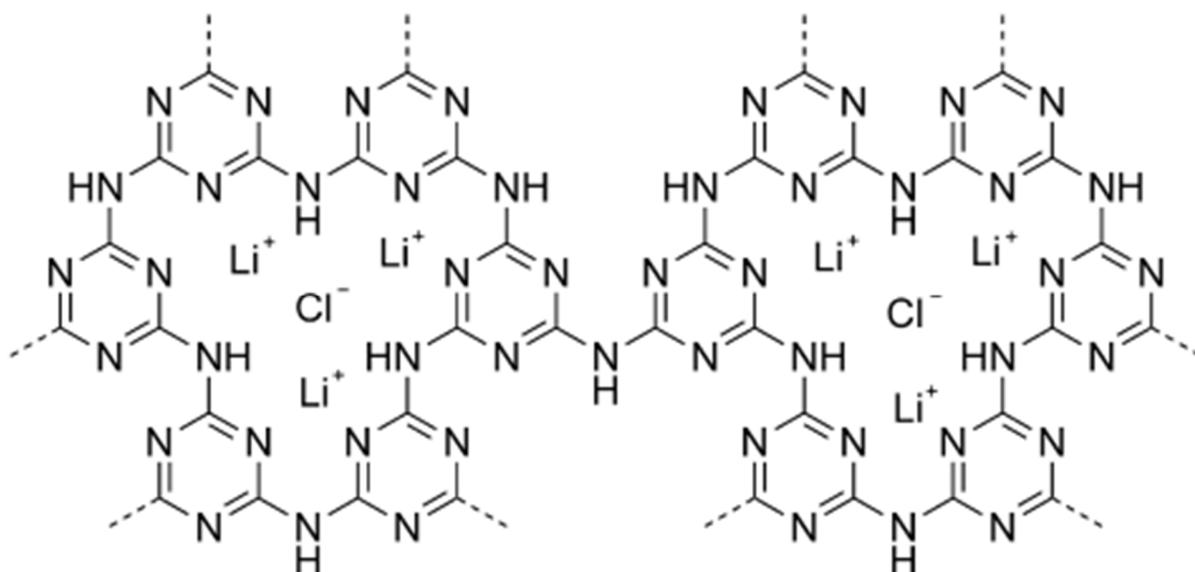


Рисунок 1.6 – Структура политриазинимида

В основном получение ПТИ происходит примерно одинаково путем полимеризации прекурсоров в эвтектической смеси солей. Изменяется только соотношение и наименование солей. Однако, прошлым году Лян и др. провели комплексное исследование процессов зародышеобразования и кристаллизации ПТИ на молекулярном уровне, раскрыв механизм термической полимеризации и эволюции кристаллов ПТИ.

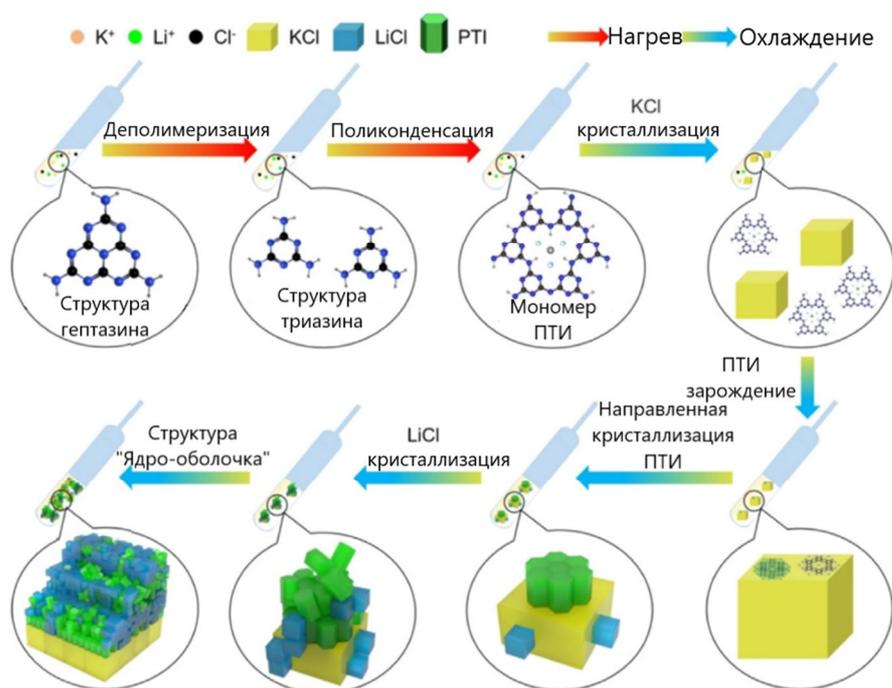


Рисунок 1.7 – Схема получения монокристаллов политриазинимида на хлориде калия

Рисунок 1.7 иллюстрирует эволюционный механизм, в котором соединение мелона на основе гептазина подвергается деполимеризации в триазиновые структурные единицы в расплавленной соли с низкой температурой плавления во время фазы нагрева. Этот процесс приводит к образованию молекул ПТИ. Во время последующей фазы охлаждения осаждение кубов  $KCl$  становится доминирующей фазой конденсационного осаждения. В частности, открытые плоскости (100) куба  $KCl$  служат шаблонами, направляющими послойное выравнивание молекулярных единиц ПТИ на плоскостях  $KCl$ , что приводит к образованию вертикально выровненных кристаллов ПТИ [126].

Подводя итоги обзора современных полупроводниковых платформ, можно заметить, что существует достаточно много перспективных материалов, которые можно использовать в качестве фотоактивной платформы при проведении реакций органического синтеза. Все материалы

обладают определенными отличительными свойствами, которые могут быть как преимуществами, так и недостатками в том или ином процессе. Поэтому хотелось бы привести сравнительную таблицу 1.1 со свойствами возможных полупроводниковых платформ для фотоактивируемого синтеза.

Таблица 1.1 – Сравнение полупроводниковых платформ

	Неорганические: оксиды металлов, сульфиды, перовскиты	Углеродсодержащие					
		0D	1D	Г, ОГ, ВОГ	3DГ	g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ПТИ
Стабильность	+	+/-	+	+/-	+/-	+	+
Дешевизна	+/-	+/-	+/-	+	-	+	+
Простота получения	+	+/-	+/-	+/-	-	+	+
Возможность масштабирования	+	-	+/-	+	+	+	+
Подходящее положение зон	-	-	-	+/-	+/-	+	+
Оптимальная для орг. Синтеза ШЗЗ	+/-	-	-	+/-	+/-	+	+
Большая площадь поверхности	+/-	+	-	+	+	+/-	+/-
Возможность использования как самостоятельного фотокатализатора	+	-	+	+	+	+	+

Весомое количество преимуществ использования наблюдается у большинства материалов, однако фотокатализаторы семейства нитрида углерода имеют больший потенциал в области органического синтеза.

В любом случае, даже у материалов на основе нитрида углерода есть свои особенности, которые нужно учитывать. Например, весомым недостатком является узкий диапазон поглощения света. Самая значимая проблема как  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , так и ПТИ заключается в быстрой рекомбинации фотогенерируемых зарядов. Из-за этого снижается фотокаталитическая активность материалов, ухудшается селективность процессов, реакции смещаются в сторону нецелевых продуктов.

### 1.3 Методы улучшения фотокаталитических характеристик материалов

Как описывалось ранее в пункте 1.1.2, есть несколько основных способов избавления от вышеописанных проблем и увеличения фотокаталитических характеристик. Рассмотрим приведенные в п. 1.1.2 методы на примере материалов на основе нитрида углерода.

#### 1.3.1 Внедрение дефектов

Конечно, экстремальное количество дефектов, например, из-за неполной конденсации прекурсоров, негативно сказывается на упорядоченности структуры, тем самым ухудшая фотокаталитические свойства. Однако, внедрение дефектов, кислородных или азотных вакансий необходима для гетерогенных каталитических реакций, так как они могут служить активными центрами для молекул реагентов. Более того, эти дефекты могут создавать дополнительные энергетические уровни между валентной зоной и зоной проводимости, а также регулировать их положение [127–130]. Дополнительным достоинством неупорядоченных

дефектов является то, что присутствует больше мест захвата, замедляющих рекомбинацию фотогенерированных зарядов.

Для примера, в статье [131], материал на основе нитрида углерода с внедренными дефектами углерода показал улучшенные показатели селективного окисления 5-гидроксиметилфурана до 2,5-диметилфурана. Было обнаружено, что присущий дефект в углеродной вакансии усиливает разделение фотозаряда и создает дополнительные активные центры [132].

### 1.3.2 Элементное допирование

Как было описано ранее, элементное допирование – один из методов увеличения фотокаталитической активности. Допирование рассматривается как простой и экономически эффективный метод настройки свойств путем введения примесных уровней в середину запрещенной зоны. Контролируя ширину запрещенной зоны, можно расширить поглощение света и увеличить эффективность разделения электронов и дырок.

Авторы статьи [133] использовали  $C_3N_4$ , допированный благородными металлами (Au, Ru, Pd, Pt, Ir, Ag и Rh) для реакции фотоокисления бензилового спирта, чтобы увеличить конверсию бензилового спирта и выход бензальдегида. Эффективность процесса зависела от типа металла, размера наночастиц и значения ширины запрещенной зоны конечного материала. Как конверсия, так и селективность, полученные с металлами на  $C_3N_4$ , были выше у допированных образцов.

Авторы статьи [134] получали допированный фосфором нитрид углерода для того же типа реакций. Также было установлено увеличение селективности при использовании допированного образца, и небольшое уменьшение конверсии.

### 1.3.3 Формирование композитных материалов

Представители семейства материалов на основе нитрида углерода имеют зону проводимости, которая обычно находится при потенциалах от -1,3 до -0,7 эВ (против СВЭ). То есть материалы имеют высокий восстановительный потенциал, и слабую окислительную способность. Электроны, переведенные в зону проводимости полупроводников на основе нитрида углерода, термодинамически способны восстанавливать  $O_2$  с образованием супероксидного радикала или перекиси водорода [135–137].



Рисунок 1.8 – Положения валентной зоны и зоны проводимости для разных фотокатализаторов

### 1.3.3 Формирование гетероперехода

Для преодоления преград, связанных с быстрой рекомбинацией фотогенерированных зарядов и узким спектром поглощения света, самым оптимальным решением является получение композитных материалов с другим полупроводником для образования гетероперехода. На данный

момент существует 5 основных видов гетеропереходов: обычные гетеропереходы I, II и III типа [138], p–n-гетеропереходы [139], поверхностные гетеропереходы [140], полупроводник–графен (SC – графен) гетеропереходы [141], гетеропереходы Z-схемы [142].

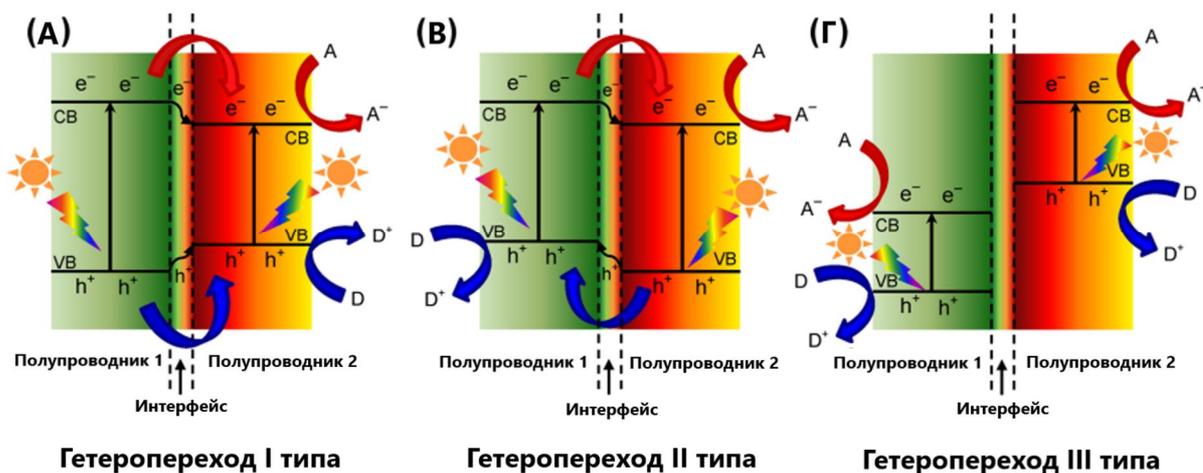


Рисунок 1.9 – Типы гетеропереходов

Наиболее изученными являются обычные гетеропереходы I, II и III типа. Схемы гетеропереходов показаны на рисунке 1.9. Материалы с гетеропереходом I типа содержат 2 полупроводника, где положение зон первого полностью перекрывает положение зон второго полупроводника. Поэтому при облучении светом с достаточной энергией, эквивалентной или большей ширины запрещенной зоны полупроводников, происходит фотогенерация пар «электрон-дырка», что приводит к переносу и накоплению всех носителей заряда в одном компоненте в гибридной структуре. Поскольку носители заряда накапливаются в полупроводнике, нет очевидного общего улучшения разделения зарядов, однако, время пребывания зарядов в возбужденном состоянии больше по сравнению с чистыми фазами [143,144].

При образовании гетероперехода II типа, положения зон первого полупроводника смещены относительно второго [145–147]. В результате образуется изгиб зоны, который приводит к миграции носителей заряда.

Таким образом, реакции окисления и восстановления происходят в двух разных полупроводниках. Это значительно усиливает пространственное разделение электронов и «дырок» на различных участках гетероперехода, замедляя рекомбинацию зарядов и продлевая время жизни свободных электронов и «дырок». Большинство нанокompозитных фотокатализаторов имеют II тип гетероперехода. Этот тип гетероперехода является оптимальным для проведения фотокаталитических реакций органического синтеза с высокой селективностью. Гетеропереходы Z-схемы и S-схемы отличаются только в направлении движения носителей заряда и не отличаются конструкционно.

При формировании гетероперехода III типа, зоны полупроводниковых материалов не перекрываются, и это не ведет к улучшению фотокаталитических свойств.

#### 1.4 Использование оксидных материалов для формирования композитных материалов с гетеропереходом

Исходя из данных, описанных в пункте выше, формирование композита с гетеропереходом II типа может усилить фотокаталитические свойства материалов в реакциях органического синтеза. В качестве второго полупроводника для получения гетероперехода стоит выбирать материал с относительно большой шириной запрещенной зоны, во избежание полного перекрывания его зон. Для этого прекрасно подходят оксидные материалы. Как было сказано ранее, основными оксидными полупроводниковыми фотокатализаторами являются диоксид титана [25], оксид цинка [26], оксид железа (III) [27], диоксид циркония [28], оксид ванадия (V) [29], пентоксид ниобия [30] и триоксид вольфрама [31]. Оксид ванадия (V) не удобен из-за растворимости в воде и токсичности (2 класс опасности) Пентоксид ниобия дороже остальных, имеет широкую запрещенную зону в 3,4 эВ и низкую площадь поверхности. Оксид цинка тоже имеет ширину запрещенной зоны

3,4 эВ и более высокий окислительный потенциал. Триоксид вольфрама умеренно токсичный (3 класс опасности) полупроводник с малой площадью поверхности.

Гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) – оксидный материал с превосходной химической стабильностью. Он нетоксичен и экологически безопасен, поэтому широко используется во многих областях, таких как очистка воды, суперконденсаторы, газовые датчики, магнитные материалы и т. д. [148,149]. По сравнению с другими полупроводниками,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеет узкую запрещенную зону (ШЗЗ  $\sim 2,0$  эВ) и хорошо поглощает видимый свет, поэтому он подходит для использования в качестве фотокатализатора. Основными недостатками  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  являются склонность к агрегации и высокая скорость рекомбинации фотогенерированных «электронно-дырочных пар». Также из-за малой ширины запрещенной зоны есть большая вероятность получить гетеропереход I типа.

Диоксид титана как оксид металла считается самым универсальным материалом для создания фотокаталитически активных композитов. Это нетоксичный, биосовместимый, легкодоступный материал с высоким хемосопротивлением [150]. Используется во многих сферах промышленности, в том числе в составе красок и пищевых добавок.

Диоксид титана имеет 3 основных модификации с шириной запрещенной зоны  $\sim 3,0$  эВ для анатаза,  $\sim 3,2$  эВ для рутила и  $\sim 3,2$  эВ для брукита. Наиболее фотокаталитически активной формой является анатаз.

Доступные методы синтеза  $\text{TiO}_2$  открыли путь к различным наноструктурированным и иерархически структурированным модификациям с увеличенной удельной поверхностью, подвижностью заряда и измененной структурой энергетических зон. Большинство этих структурно модифицированных материалов синтезируются в мягких условиях и могут производиться в больших масштабах, что экономически выгодно [151].

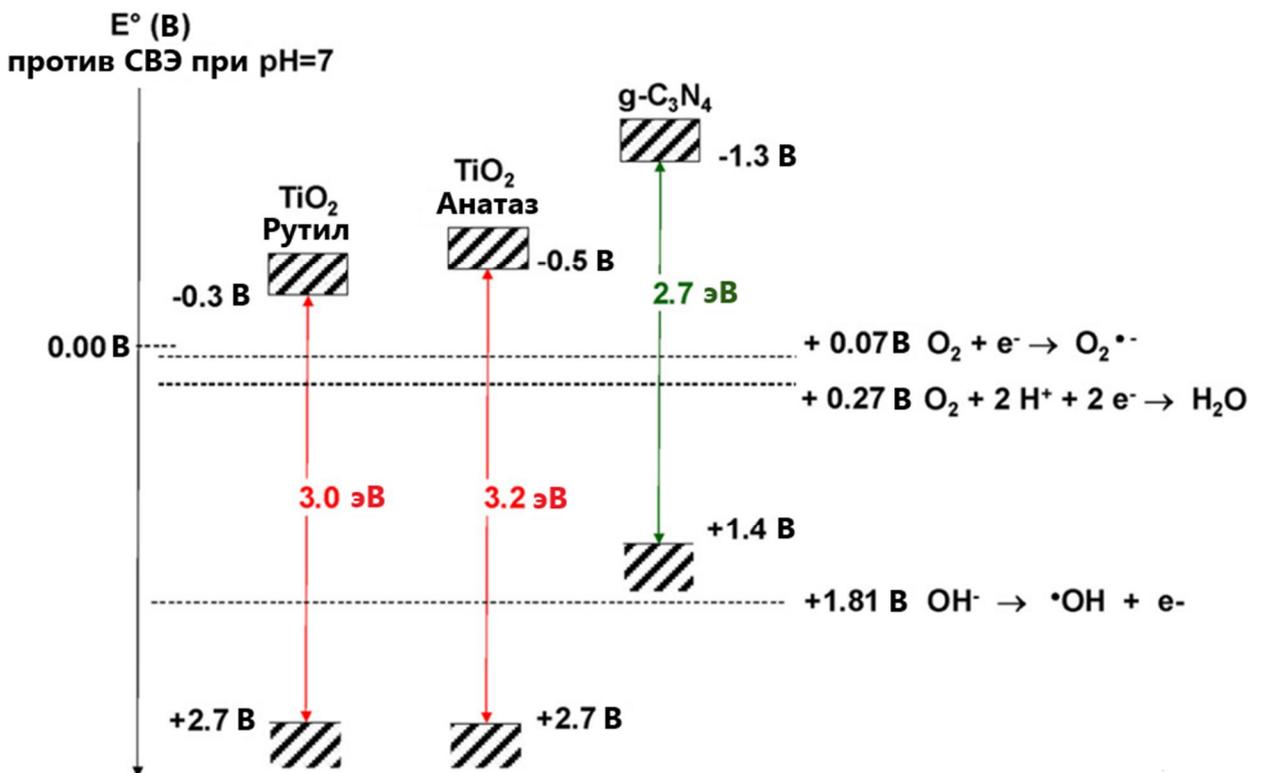


Рисунок 1.10 – Положение зон анатаза, рутила и графитоподобного нитрида углерода [152]

Положение зон анатаза, рутила и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  показано на рисунке. Видно заметное смещение валентной зоны и зоны проводимости полиморфов диоксида титана относительно  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , что говорит о возможности формирования фотокаталитически активного композита с гетеропереходом II типа. В литературе описывается достаточно много методик получения композитов  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  для фотокаталитического применения. Выборка представлена в таблице 1.2. То есть формирование таких материалов не является чем-то новым.

Таблица 1.2 – Композиты  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$

Название	Тип гетероперехода	Применение	Ссылка
$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$	II тип	Разложение красителей	[153]
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (наночастицы и нанотрубки)	Z-схема	Разложение изониазида	[154]
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$	II тип	Селективное окисление аминов	[155]
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ гранулы	II тип	Селективное окисление спирта	[156]

Как было описано ранее, в семействе нитрида углерода есть материал, политриазинимид, который по своим фотокаталитическим характеристикам может превосходить  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . В литературе не описано получение композитов на основе политриазинимида и диоксидом титана. Также никто не применял композиты на основе политриазинимида в качестве фотокатализатора в области селективного органического синтеза.

Учитывая превосходные полупроводниковые свойства политриазинимида, имеет смысл рассмотреть закономерности формирования композитов на его основе.

## 1.5 Способы формирования композитных фотокатализаторов

### 1.5.1 Механохимический метод

Механохимический метод – самый простой метод получения композитов. Заключается в перемешивании в течение определенного времени чистый фаз, формирующих композитный материал. Этот метод не дает достаточно тесного контакта двух фаз, поэтому не улучшает в значительной степени фотокаталитические свойства материалов [157].

### 1.5.2 Ультразвуковая обработка

Один из самых простых методов получения композитов. В основном заключается в перемешивании 2 чистых исходных материалов, получении суспензии в растворителе, обработке ультразвуком в ванне, последующем спекании смеси. Согласно этому методу, образование композита между двумя компонентами могло быть сформировано путем распределения оксида металла по поверхности  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  во время этапа перемешивания и смешивания. Нанокompозит мог быть получен, когда растворитель или водный раствор испарялись. Например, Констас и др. [158] изготовили гетеропереходы  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SrTiO}_3$ , а Юань и др. [159] сконструировали фотокатализаторы нанолитов  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  с различными загрузками  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с помощью простой обработки и последующего прокаливания. Метод неплохо подходит для композитов с ПТИ, из-за его прекрасного расслоения в некоторых растворителях [160].

### 1.5.3 Термолиз

Использование термолиза в рамках данной работы затруднительно.  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и ПТИ стабильны только до температуры 600 °C, поэтому при формировании композитов таким методом, необходимо учитывать эту особенность. В целом, метод позволяет значительно увеличивать фотокаталитические характеристики. Синтез образцов данным методом проводится путем высокотемпературной обработки заранее подготовленного флюса в печи. Например, смеси коммерческого диоксида титана и заранее синтезированного ПТИ [161].

#### 1.5.4 Золь-гель синтез

Суть метода заключается в формировании суспензии прекурсоров с образованием золя и дальнейшем объединении коллоидных частиц с образованием полимерной цепи. Обе стадии контролируются гидролизом, оксольацией и оляцией. После образования геля удаляют растворитель, на выходе получая аэрогель или ксерогель в зависимости от метода сушки. Золь-гель процесс является простым и широко используемым методом получения нанокompозитных материалов благодаря нескольким преимуществам, включая низкое потребление внешней энергии, недорогие прекурсоры, высокую чистоту и однородность конечных продуктов [162–164].

#### 1.5.5 Микроволновый метод

Принцип заключается в обработке флюса микроволнами. Метод прост, энергоэффективен, экологичен, обеспечивает равномерный и избирательный нагрев, электромагнитное излучение напрямую передается реактивным частицам, что приводит к локальному перегреву материала [157]. С помощью микроволнового метода можно достигнуть хороший контакт между фазами, правда, как было написано ранее, графитоподобный нитрид углерода и политриазинимид не стабильны при высоких температурах. Процесс ускоряется при наличии кислорода [160].

#### 1.5.6. Гидротермальный метод

Гидротермальный синтез использовался как важная и перспективная технология для синтеза нанокompозитных материалов. Согласно этому методу, кристалличность, размер кристаллов и морфология улучшаются, поскольку они достигаются при умеренных температурах. Кроме того, химию поверхности можно контролировать, регулируя состав золя,

температуру и давление реакции, природу и тип используемого растворителя, добавки и время старения. Кроме того, этот метод синтеза работает с использованием простого оборудования. Например, Тянь и др. [165] приготовили композит  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4$  с помощью гидротермального метода для разложения метилоранжа. Чжоу и др. [166] синтезировали нанокompозит  $\text{BiO}_x\text{I}_y/g\text{-C}_3\text{N}_4$  с помощью контролируемого гидротермального метода для разложения кристаллического фиолетового при облучении видимым светом. Гидротермальный метод является наиболее оптимальным для получения композитных материалов с гетеропереходом [160,167].

### Выводы по главе 1

1. Анализ литературных данных, их систематизация и сравнение современных полупроводниковых материалов, которые могли бы применяться в фотоактивируемом органическом синтезе, показывает, что наиболее оптимальными параметрами обладают полиморфы нитрида углерода.

2. Выявлено, что для повышения фотокаталитических характеристик материалов наиболее перспективными являются такие методы синтеза как золь-гель технология и гидротермальная обработка.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Используемые в работе реактивы

Все используемые в работе реактивы и растворители имели квалификацию не ниже «ХЧ» (химически чистый):

- меламина  $C_3H_6N_6$  (АО «Ленреактив»);
- мочевины  $(NH_2)_2CO$  (АО «Ленреактив»);
- тиомочевины  $CH_3NHS$  (АО «Ленреактив»);
- калия хлорид  $KCl$  (АО «Ленреактив»);
- лития хлорид  $LiCl$  («ACROS»);
- бензиловый спирт  $C_6H_5CH_2OH$  у (ООО «Химмед»);
- бензальдегид  $C_6H_5CHO$  у (ООО «Химмед»);
- бензойная кислота  $C_6H_5CO_2H$  у (ООО «Химмед»);
- п-бензохинон  $C_6H_4O_2$  у (ООО «Химмед»);
- изопропанол  $iPrOH$  у (ООО «Химмед»);
- метанол  $MeOH$  у (ООО «Химмед»);
- окисульфат титана  $TiOSO_4 \cdot H_2SO_4$  с массовой долей сухого  $TiO_2$  33 % (Alfa Aesar);
- ацетонитрил  $CH_3CN$  (ООО АО «Реахим»);
- водный аммиак  $NH_3$  водный р-р 25 % масс. (ООО АО «Реахим»);
- соляная кислота  $HCl$  (ООО АО «Реахим»);
- гидроксид натрия  $NaOH$  (ООО АО «Реахим»);
- пероксид водорода  $H_2O_2$ , водный р-р 30 % масс. (ООО АО «Реахим»);
- нитрат железа(III) девятиводный  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ООО АО «Реахим»);
- Вода дистиллированная.

## 2.2 Методы синтеза образцов

### 2.2.1 Синтез образцов политриазинимида

Безводные хлориды калия и лития смешивали в эвтектическом соотношении (55 % : 45 %, то есть 11 и 9 г, соответственно) и затем тщательно измельчали в ступке с 4 г прекурсора. Флюс помещали в тигель и нагревали в печи по следующим программам: для образцов, полученных из мочевины и тиомочевины нагрев производили до 500 °С в течение 8 часов с последующим выдерживанием температуры в течение 4 часов. Для образцов из меламина, смеси меламина/мочевина 50/50 и смеси меламина/тиомочевина 50/50 программа нагрева была изменена: прекурсоры нагревались до 600 °С в течение 10 часов с последующим выдерживанием температуры в течение 4 часов. Полученные образцы изымали из печи и отмывали 6 раз дистиллированной водой для удаления неорганических солей, а затем высушивали при 80 °С в сушильном шкафу.

Для исследования влияния времени высокотемпературной обработки политриазинимида, заранее подготовленный флюс, состоящий из 4 г меламина, 11 г хлорида калия и 9 г хлорида лития, помещали в тигель и производили нагрев до 600 °С с разным временем выдержки 2, 4, 6, 8, 10 часов. Дальнейшая процедура получения образцов оставалась той же.

### 2.2.1 Синтез образцов нитрида углерода

Для сравнения с образцами политриазинимида, готовили образцы графитового нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) на основе тех же прекурсоров, которые использовались для синтеза ПТИ. Они были синтезированы обычным термолизом с использованием той же программы нагрева. Обычно 20 г прекурсора тщательно растирали в ступке, помещали в тигель, закрывали крышкой из фольги и подвергали термической обработке. Прекурсоры

нагревали до 600 °С в течение 10 часов с последующим выдерживанием температуры в течение 4 часов. После спекания образцы оставляли остывать в печи. Затем образец изымали из печи и перемалывали в ступке.

## 2.2.2 Синтез образцов композитных материалов на основе политриазинимида и диоксида титана (TiO<sub>2</sub>/ПТИ)

0,4 г оксисульфата титана (TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) растворили в 15 мл воды, далее раствор гидролизovali с помощью 5 мл концентрированного раствора аммиака (NH<sub>3</sub> водн. 25 %). Затем суспензию центрифугировали 8 раз при 5000 об./мин. После полученный осадок растворяли в 4 мл концентрированной перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %). С помощью раствора аммиака довели рН до (3, 5, 7 или 9) с помощью водного раствора аммиака (NH<sub>3</sub>-экв., 30%), и объем доводили дистиллированной водой до 20 мл. Затем полученный пероксокомплекс титана помещали в автоклав, добавляли определенное количество порошка политриазинимида (50, 100, 200, 400 мг) и производили нагрев автоклава при температуре (100, 140 или 180 °С) и времени выдержки (1, 3, 5 суток). После гидротермальной обработки образцы изымали из автоклавов, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 80 °С.

## 2.3 Используемое оборудование

### 2.3.1 Порошковый рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ был проведен для исследования структурных характеристик образцов с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония) с использованием Cu-Kα излучения длиной волны 0,1541874 нм в диапазоне 2θ 5...90 °; скоростью

сканирования – 5 °/мин. Для поиска и анализа кристаллических фаз использована программа PDXL с встроенной библиотекой спектров ICDD-COD-Inorg Rev218120 2019.09.10.

### 2.3.2 ИК-Фурье спектроскопия

Спектры в инфракрасном диапазоне записывали при помощи ИК-Фурье спектрометра IRAffinity-1S в диапазоне 4000...400 см<sup>-1</sup>, разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Образцы политриазинимида и композитов на его основе перетирали в агатовой ступке, смешивали с бромидом калия (KBr О.С.Ч.) в соотношении 1:20 по массе, перекладывали в пресс-формы, спрессовывали в таблетки с помощью ручного гидравлического пресса при давлении 1,5 т. Запись спектров проводили при помощи стандартной приставки для твердых образцов.

### 2.3.3 УФ-вид спектроскопия

Для расчета оптической ширины запрещенной зоны спектры в ультрафиолетовом и видимом диапазоне (УФ-вид) записывали на спектрометре Shimadzu UV-2700 (Япония) в диапазоне от 800 нм до 200 нм. Образцы предварительно перемалывали в агатовой ступке, затем наносили на кюветы с сульфатом бария (BaSO<sub>4</sub>) и запрессовывали образец в таблетки. Для записи спектров использовали приставку «интегрирующая сфера». По снятым спектрам и помощью преобразования Кубелки-Мунка [168] рассчитывали значение оптической ширины запрещенной зоны образцов.

### 2.3.4 Электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM 7001F (JEOL, Ltd, Япония) использовался для получения микрофотографий образцов с целью изучения особенностей их морфологии. Дополнительно микроскоп JEOL JSM 7001F оборудован энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford INCA X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания), что позволяет делать широкопрофильный элементный анализ образцов и полуколичественно рассчитывать процентное содержание конкретных элементов в образцах. Содержание элементов на поверхности микро и наноструктурированных материалов определялись путем сравнения и оценки интенсивностей линий. Перед анализом на образцы напыляли тонкий слой (10 нм) проводящего материала (золото/платина). Напыляемая пленка обеспечивала достаточную электропроводность поверхностного слоя, необходимую для предотвращения образования и накопления объемного электрического заряда на поверхности. Сканирующая электронная микроскопия является необходимым методом исследования наноструктурированных материалов.

Дополнительные исследования морфологических особенностей материалов были проведены с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Использован прибор JEM2100 (JEOL, Ltd, Япония). Съемка производилась при рабочем напряжении 200 кВ. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовили путем высушивания капли разбавленной коллоидной дисперсии полученных образцов в воде/этаноле на медных сетках, покрытых аморфным углеродом.

Расчет размеров частиц производился с помощью программы ImageJ (National Institutes of Health, США). Для расчета, частички были выбраны только те, которые видно полностью, они не загорожены другими частицами, лежат параллельно поверхности. Частицы выбирались на разных участках для большей репрезентативности.

### 2.3.5 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) позволяет исследовать электрические свойства веществ и границ раздела фаз у поверхности электродов. В рамках данной работы, электрохимическая импедансная спектроскопия использовалась для определения положения зоны проводимости материалов с помощью метода Мотта-Шоттки.

График Мотта-Шоттки строился с помощью потенциостата-гальваностата Elins P 45X, Россия. Потенциостат оборудован модулем измерения импеданса FRA-24M. Условия измерения были следующими: частота = 1 кГц, колебательное напряжение = 10 мВ, используемый электролит – 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Анализ данных ЭИС проводили с помощью программы ES8® Software.

### 2.3.6 Синхронный термический анализ

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ–ДСК) выполнены на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Кривые записали при линейном нагреве со скоростью 5 К/мин в атмосфере воздуха (40 мл/мин) в корундовых микротиглях (85 мкл) с крышкой, имеющей отверстие для обеспечения газообмена. Масса навески образцов составляла около 10 мг (зависимости строили для относительного изменения массы, %). Навески реагентов брали на весах Sartorius серии CPA, знак точности 0,01 мг.

### 2.3.7 Высокоэффективная жидкостная хроматография

Для количественной оценки концентрации компонентов в реакционной смеси применялся метод высокоэффективной жидкостной хроматографии

(ВЭЖХ). Использован прибор HPLC Shimadzu Prominence LC-20 apparatus, Япония. Прибор снабжен диодно-матричным UV-/VIS-детектор SPD-M 20A, способным работать при давлении до 12 МПа, 4 до 35 °С; от 190 до 800 нм. Измерение проводилось путем закола аликвоты из специально подготовленной хроматографической вилы. Спектры обрабатывали при 253 нм, т.к. на этой длине волны пики компонентов смеси имеют наибольшую высоту при низком значении полуширины на полувысоте.

### 2.3.8 Метод низкотемпературной адсорбции азота

Анализ площади поверхности и распределения пор по размерам проводили с помощью прибора ASAP 2020 «MICROMERITICS Instrument Corporation», США. Для определения необходимых величин, заранее подготавливали образец, выдерживая в вакуумном шкафу. 0,5 г подготовленного образца переносили в измерительную колбу, проводили дегазацию, а затем измеряли равновесную изотерму адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К.

### 2.3.9 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились с использованием спектрометра OMICRON ESCA® (Omicron NanoTechnology, Таунусштайн, Германия) с установленным источником монохроматического рентгеновского излучения XM1000, AlK $\alpha$  энергией 1486,6 эВ (энергия излучения 1486,6 эВ и мощность 300 Вт (15 кВ, 20 мкА)).

### 2.3.10 Дополнительное оборудование

Список дополнительного оборудования, использованного в работе:

- аналитические весы OHAUS, модель PR224, точность 0,0001 г, наибольший возможный предел взвешивания 220 г, II класс точности встроенный интерфейс, встроенная калибровка, автоматическая калибровка;
- магнитная мешалка с нагревом MS7-H550-S;
- вакуумный сушильный шкаф VAC-24;
- сушильный шкаф Binder GmbH;
- лабораторный автоклав для гидротермального синтеза (заказной), объемом 50 мл;

#### 2.4 Фотокаталитическое исследование материалов

Фотокаталитическая эффективность всех материалов была изучена в реакции окисления бензилового спирта в среде ацетонитрила на воздухе. Реакцию проводили в кварцевом реакторе с водяной рубашкой, облученном восемнадцатью 1 Вт УФ-светодиодами, которые имеют резкий пик яркости при 395 нм, как показано на рисунке 2.1.

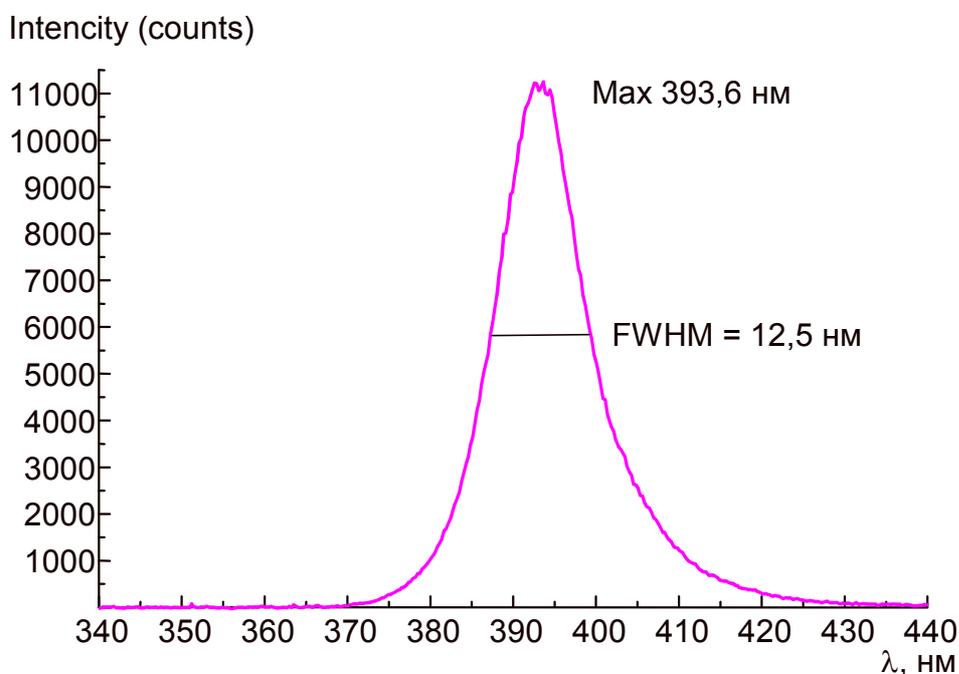


Рисунок 2.1 – Измеренный спектр используемых светодиодов

Диоды были установлены вплотную вокруг реактора, расстояние от источника излучения до поверхности реакционного раствора составляет 1 см. Устройство облучения представлено на рисунке 2.2.

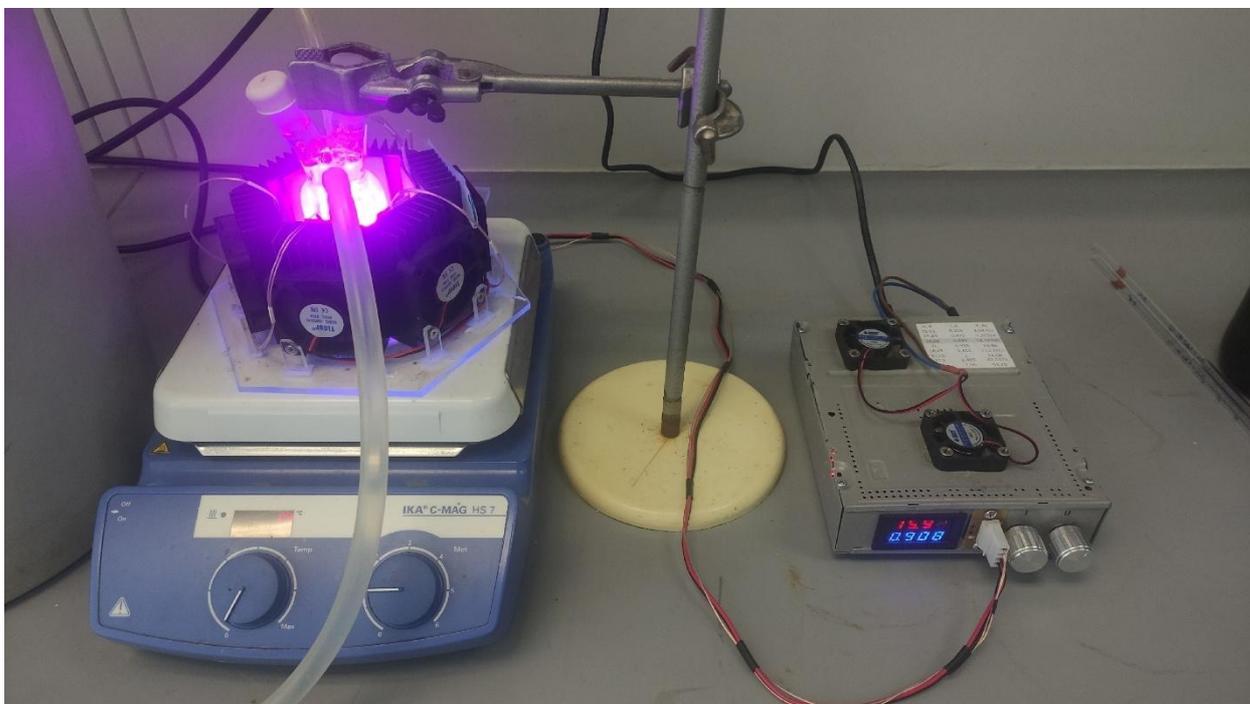


Рисунок 2.2 – Процесс фотокаталитической реакции с использованием облучателя

Стандартные условия реакции были следующими: начальная концентрация бензилового спирта, 2 мМ; объем реакционной смеси – 30 мл; количество фотокатализатора – 50 мг; температура 20 °С; непродуманная продувка воздухом или аргоном исключалась. В фотокаталитическом эксперименте не использовался дополнительный окислитель, такой как перекись водорода. Каждый фотокаталитический эксперимент длился 5 часов с аликвотой реакционной смеси объемом 0,8 мл, отбираемой каждые 60 минут. Одна аликвота также была взята перед началом облучения. Каждая аликвота была отфильтрована с помощью одноразового ПТФЭ-фильтра и

помещена непосредственно в хроматографическую вialу без какой-либо дополнительной дериватизации.

Концентрации бензилового спирта (БС), бензальдегида (БА) и бензойной кислоты (БК) оценивали с помощью ВЭЖХ-аппарата Shimadzu Prominence LC-20 с диодно-матричным УФ-детектором. Фотокаталитические реакционные смеси анализировали без предварительной дериватизации. Площади пиков поглощения при 253 нм интегрировали для оценки концентрации бензилового спирта (БС), бензальдегида (БА) и бензойной кислоты (БК). Калибровочный график был построен до фотокаталитического эксперимента в диапазоне концентраций до 2 ммоль/л для каждого из компонентов. Коэффициент корреляции калибровочных графиков был выше 0,99. Анализ ВЭЖХ проводили в градиентном режиме, изменяя соотношение вода/ацетонитрил с 80/20 за 0 минут до 10/90 за 13 минут. При таких условиях время удерживания бензилового спирта составило 7,3 минуты; бензальдегида = 10,3 минуты; бензойной кислоты = 8,6 минуты.

На основании фотокаталитических данных были рассчитаны конверсия и селективность реакций окисления с использованием следующих уравнений:

Конверсия, %

$$C = \frac{C_{\text{БС}_0} - C_{\text{БС}}}{C_{\text{БС}_0}} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

Селективность, %

$$S = \frac{C_{\text{БА}}}{C_{\text{БС}_0} - C_{\text{БС}}} \cdot 100 \% \quad (2.2)$$

Выход, %

$$Y = C \cdot S \cdot 100 \%, \text{ где} \quad (2.3)$$

$C_{\text{БС}_0}$  – начальная концентрация БС,  $C_{\text{БС}}$  – конечная концентрация БС,  $C_{\text{БА}}$  – конечная концентрация БА.

### 2.4.1 Исследование адсорбции фотокатализатора

Перед фотокаталитической реакцией проводили эксперимент по адсорбции в течение 1 часа без облучения. Результаты показали отсутствие адсорбции бензилового спирта на фотокатализаторе и сохранение концентрации бензилового спирта в реакционной смеси. Пример результатов с изменением концентрации реагентов в реакционной смеси представлен на рисунке 2.3. Время -60 – 0 мин относится к стадии адсорбции без облучения. В точке 0 начинается фотокаталитический процесс.

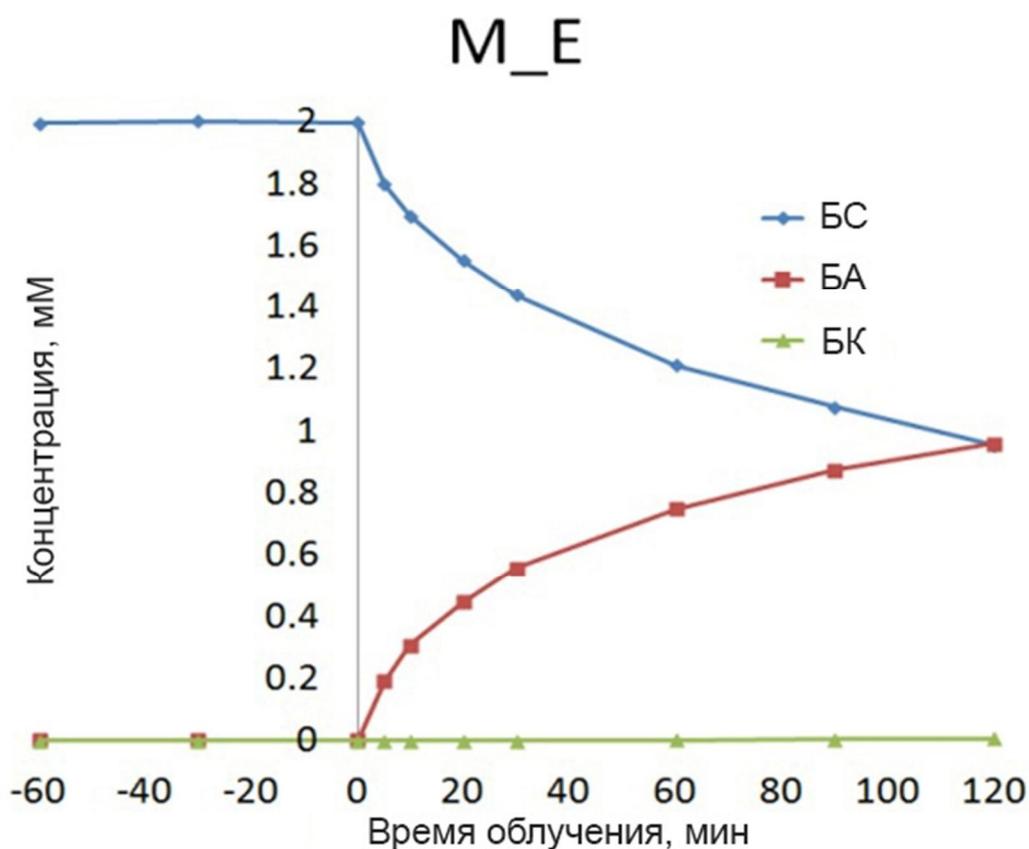


Рисунок 2.3 – Пример результатов по изменению концентраций при проведении фотокаталитической реакции

#### 2.4.2 Исследование механизма реакции

Исследование механизма реакции проводилось с добавлением поглотителей: в качестве поглотителя радикалов  $\text{OH}\cdot$  использовался трет-бутиловый спирт, в качестве поглотителя  $\text{O}_2^{\cdot-}$  – п-бензохинон, а для утилизации «дырок» – метанол. Трет-бутиловый спирт и п-бензохинон добавляли в концентрации 20 мМ – это соответствует 20 мкл на реактор емкостью 30 мл. Концентрацию п-бензохинона снижали до 1 мМ (3,24 мг на реактор емкостью 30 мл), чтобы исключить возможные побочные реакции образования гидрохинона при облучении. Все поглотители растворимы в ацетонитриле.

Фотокаталитические эксперименты при солнечном свете проводились в солнечные дни. Для политриазинимида в сентябре 2021 года, для композита  $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$  в конце апреля 2024 года.

#### 2.4.3 Оценка производительности фотореактора

Для оценки производительности работы фотореактора оценивали интенсивность светового потока с помощью метода актинометрии. Метод основан на изомеризации 2-нитробензальдегида (2НБ) в нитрозобензойную кислоту под действием облучения [169]. Реакция изомеризации активируется тем же спектром, который испускается облучателем, каждый фотон активирует изомеризацию одной молекулы 2НБ. Спектр поглощения 2-нитробензальдегида представлен на рисунке 2.4.

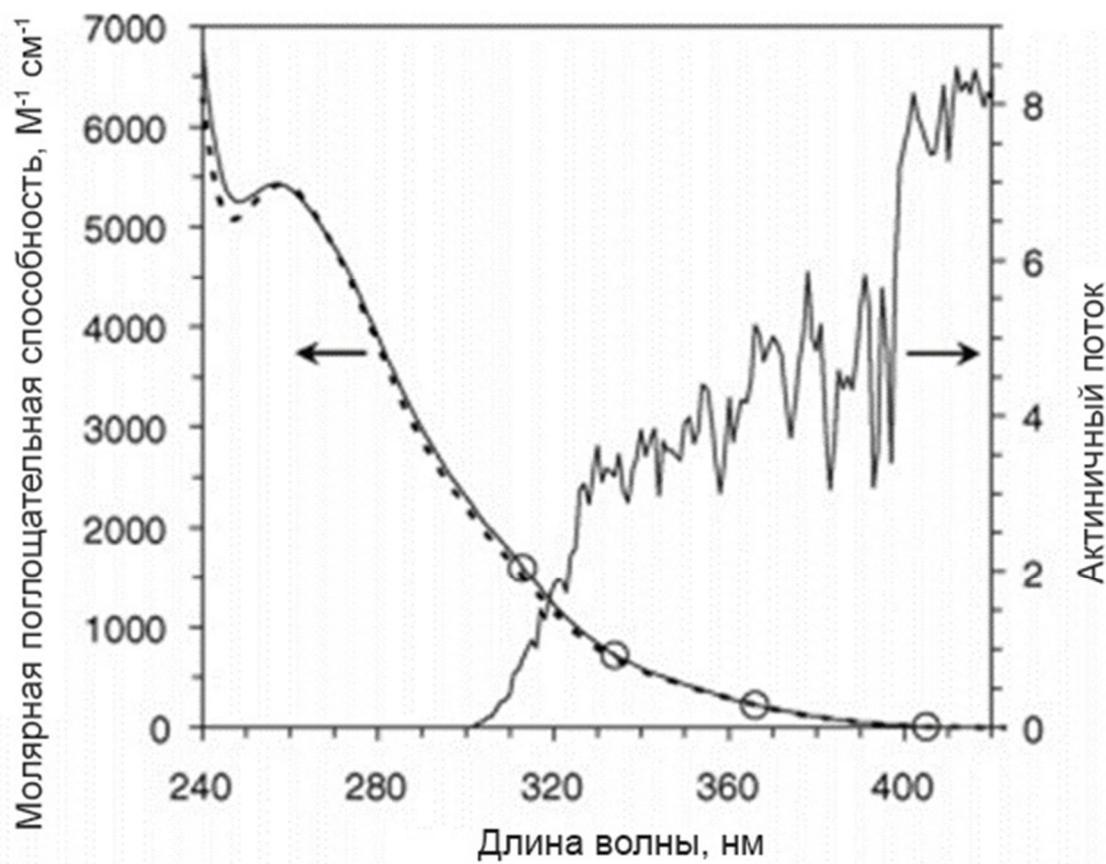


Рисунок 2.4 – Спектр поглощения 2-нитробензальдегида

Концентрацию 2НБ оценивали с помощью ВЭЖХ Shimadzu Prominence с УФ-детектором. Градуировочный график 2НБ строили в диапазоне концентраций от 0,5 до 10 ммоль/л. В кварцевый реактор помещали 30 мл 2НБ с концентрацией 2 ммоль/л и облучали в реакторе со светодиодами длиной волны 395 нм. Отбор пробы проводили до начала облучения и через 5, 15, 25 секунд облучения, результаты показаны на рисунке 2.5. Полученный график концентрации 2НБ хорошо укладывается в линейную форму ( $R^2 > 0,99$ ), что указывает на нулевой порядок реакции изомеризации.

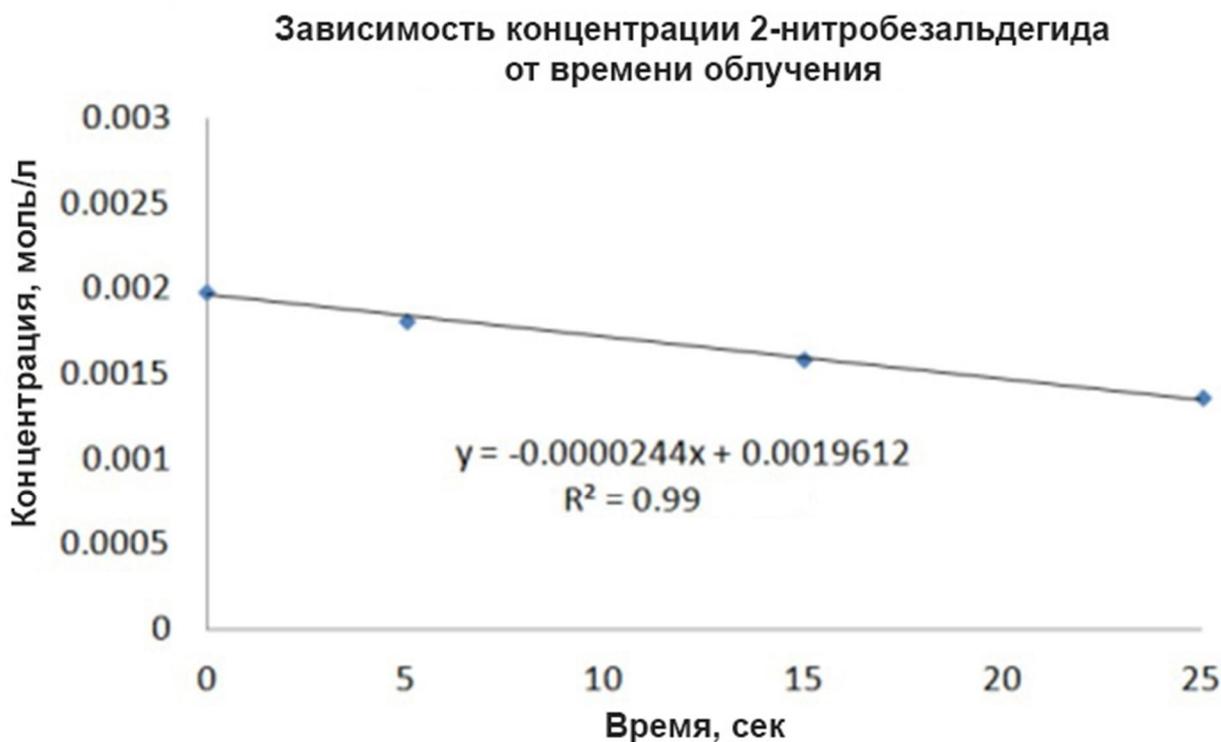


Рисунок 2.5 – График зависимости концентрации 2НБ от времени

Изменение концентрации 2НБ в зависимости от времени облучения.

Уравнение для интенсивности светового потока имеет следующий вид:

$$I_o = \frac{d[Act]}{dt} \left( \frac{1}{\varphi} \right) \left( \frac{1}{1 - 10^{-eb[Act]}} \right) \quad (2.4)$$

Где правый множитель равен 1 в данных экспериментальных условиях, уравнение преобразуется в следующий вид:

$$I_o = \left( \frac{k_o}{\varphi} \right), \text{ где} \quad (2.5)$$

$\varphi$  – квантовый выход изомеризации 2НБ, 0,41[169],  $k_o$  – константа реакции нулевого порядка, 0,0000244 моль · л<sup>-1</sup> · сек<sup>-1</sup>, взятая как тангенс с обратным знаком от линеаризованной части графика концентрации 2НБ.

$$I_o = \left( \frac{0,0000244}{0,41} \right) = 0,0000595 E_S \cdot L^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (2.6)$$

Тогда можно рассчитать освещенность [170]:

$$F_o = \frac{I_o V N_A E_\lambda}{A}, \text{ где} \quad (2.7)$$

$F_0$  – освещенность, Вт/м<sup>2</sup>,  $I_0$ – интенсивность светового потока,  $E_s \cdot L^{-1} \cdot c^{-1}$ , (0,0000595),  $V$  – объем раствора, л (0,03),  $A$  – облучаемая поверхность раствора, м<sup>2</sup>, ( $4,5 \cdot 10^{-3}$ ),  $N_A$  – число Авогадро,  $E_\lambda$  – энергия одиночного фотона, Дж (средняя длина волны спектров 395 нм, энергия фотона =  $5,6 \cdot 10^{-19}$  Дж).

$$F_0 = \frac{I_0 V N_A E_\lambda}{A} = \frac{0,0000595 \cdot 0,03 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5,6 \cdot 10^{19}}{4,5 \cdot 10^{-3}} = 118 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} \approx 120 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} \quad (2.8)$$

Также можно найти кажущийся квантовый выход:

$$AQE = \frac{2 \cdot N_{BA}}{I_0 \cdot t \cdot V} \cdot 100 \%, \text{ где} \quad (2.9)$$

$N_{BA}$  – количество образовавшегося бензальдегида в молях,

$$N_{BA} = BA \cdot V, \text{ где} \quad (2.10)$$

$BA$  – конечная концентрация бензальдегида,  $V$  – объем реакционной смеси, 0,03 л,  $t$  – время реакции = 18000 сек.

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Влияние прекурсора на образование политриазинимида и графитоподобного нитрида углерода

Синтез образцов политриазинимида осуществлен высокотемпературной обработкой различных прекурсоров в смеси солей хлорида лития и калия. В качестве сравнения методом спекания изготовлены образцы графитоподобного нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) на основе тех же прекурсоров, которые использовались для серии, полученной в расплаве солей. Наименования образцов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Условия получения образцов политриазинимида и графитоподобного нитрида углерода и их наименование

Метод	Меламин	Мочевина	Тиомочевина	Меламин/ мочевина 50/50	Меламин/ Тиомочевина 50/50
Термолиз (порошковый)	М_Р	U_Р	T_Р	MU_Р	MT_Р
раствор- расплавный (эвтектич.)	М_Е	U_Е	T_Е	MU_Е	MT_Е

Полученные образцы после высокотемпературной обработки имеют вид монолитного расплава, как показано на рисунке 3.1. Их обязательно нужно отмыть от растворимых солей. Количество отмывок в среднем 6 раз. Отсутствие растворимых солей фиксируется с помощью рентгенофазового анализа.

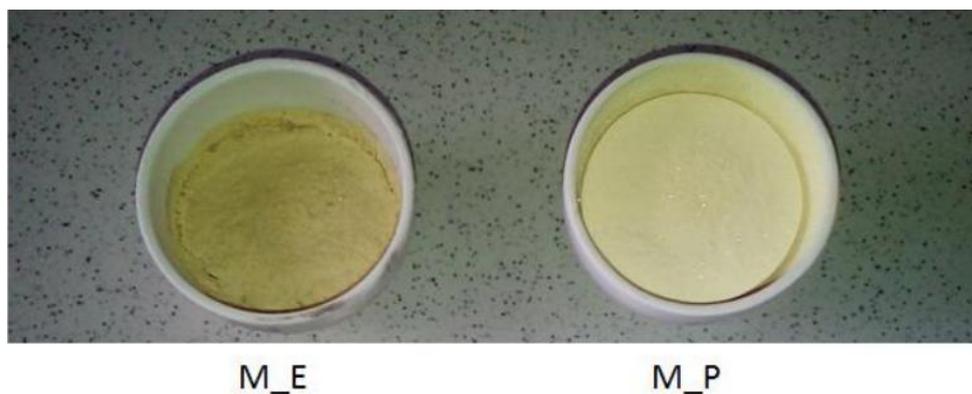


Рисунок 3.1 – Образцы политриазинимида (M\_E) и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (M\_P) после спекания

Для понимания различий материалов проведены исследования физико-химических свойств образцов. Первым делом фиксировалась разница структурных свойств с помощью рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ 2 серий образцов, представленный на рисунке 3.2, показывает сильное различие в структуре образцов. Рефлексы для образцов графитоподобного нитрида углерода появляются при значениях  $2\theta$   $12,8^\circ$  и  $27,7^\circ$ , что соответствует плоскостям (100) и (002) для  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , состоящего из три-с-триазиновых звеньев. Межплоскостное расстояние =  $3,20 \text{ \AA}$ . У образцов U\_P и T\_P самый интенсивный рефлекс сдвинут в сторону меньших углов, что свидетельствует о незначительном увеличении межплоскостного расстояния.

Образцы, полученные раствор-расплавным методом, за исключением образца на основе тиомочевины (T\_E), показали серию рефлексов при  $2\theta$   $12,0^\circ$ ,  $20,9^\circ$ ,  $24,2^\circ$ ,  $26,6^\circ$ ,  $29,3^\circ$  и  $32,2^\circ$ , которые можно отнести к фазе политриазинимида (ПТИ) (т.е. нитриду углерода на основе триазиновых звеньев) с основными плоскостями (100), (110), (200), (002), (102) и (210), соответственно. Рассчитанные размеры элементарной ячейки для образца:  $a = b = 8,48 \text{ \AA}$  и  $c = 6,69 \text{ \AA}$ , параметры соответствуют гексагональной структуре. Рефлекс (002) с максимальной интенсивностью при  $26,6^\circ$  соответствует расстоянию между монослоями  $\text{C}_3\text{N}_4$ , равному  $3,33 \text{ \AA}$ . Рефлекс

при  $12,0^\circ$  соответствует структурообразующим триазинимидным фрагментам, с расстоянием  $7,33 \text{ \AA}$ . Образцы M\_E и MT\_E продемонстрировали самую высокую кристалличность. Мочевина и тиомочевина менее склонны к образованию высокоупорядоченной кристаллической структуры в LiCl/KCl, чем меламина. Основная и наиболее очевидная особенность ПТИ – более высокая кристалличность, более упорядоченная структура, по сравнению с графитоподобным нитридом углерода. Это может быть важно при фотокаталитическом применении материалов.

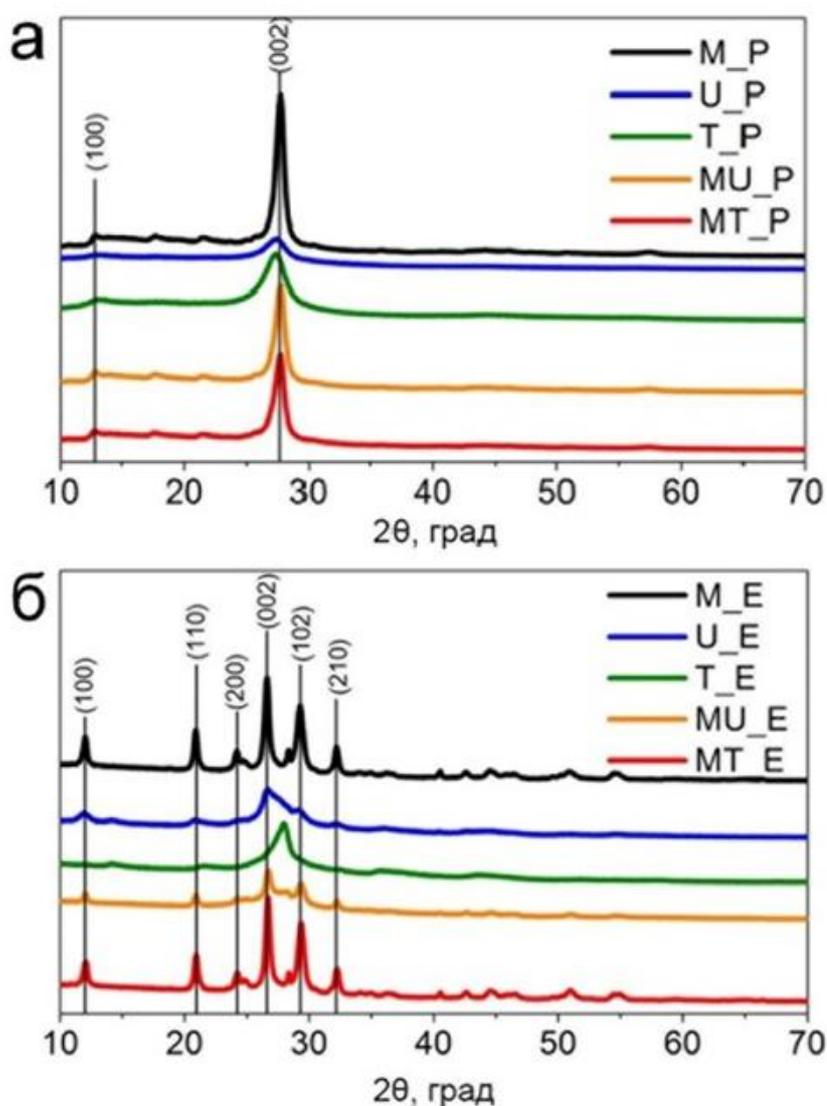


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы образцов (а) графитоподобного нитрида углерода; (б) политриазинимида

Дополнительно, для исследования структурных свойств использовался метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах, представленных на рисунке 3.3, для всех образцов наблюдаются три основные диапазона поглощения.  $808\text{ см}^{-1}$  – «мода дыхания» триазиновых звеньев,  $1800 - 1150\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания с-триазиновых звеньев,  $1182, 1280, 1379$  и  $1463\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям N–C, и  $1593, 1618\text{ см}^{-1}$  к C=N колебаниям, а также диапазон с волновыми числами  $> 3000\text{ см}^{-1}$  относится к колебанию N–H группы [171].

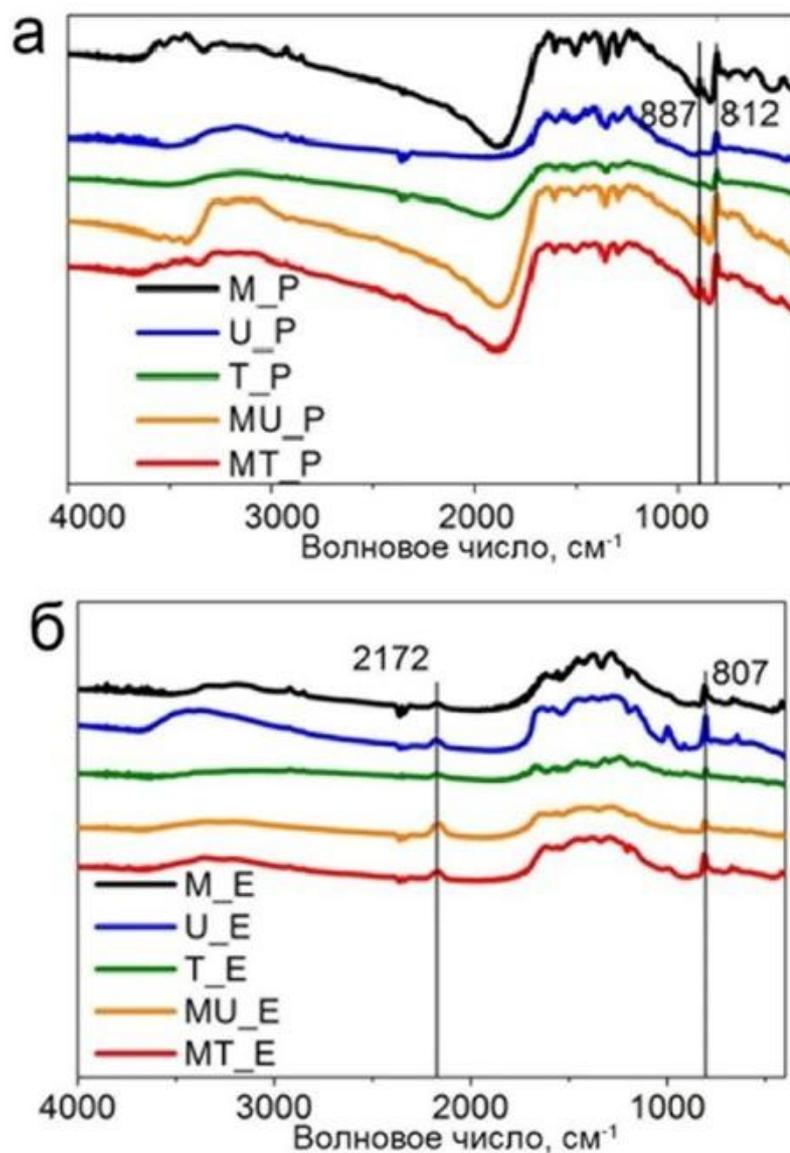


Рисунок 3.3 – ИК-спектры образцов а) графитоподобного нитрида углерода; б) политриазинимида

Основными отличиями, разделяющими эвтектические и порошковые образцы, являются пики при  $887\text{ см}^{-1}$ , возникающие в результате характерных «изгибных» колебаний три-с-триазиновых звеньев образцов графитоподобного нитрида углерода. Полоса поглощения при  $2172\text{ см}^{-1}$  представляет собой «моду растяжения» цианогрупп, возникающих в результате перестройки триазинового кольца в жестких условиях расплавленных солей.

Для 2 серий образцов исследована морфология методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3.4 показаны микрофотографии образцов, полученных разными методами из меламина. Морфология образцов представлена слоистыми агрегатами неправильной формы.

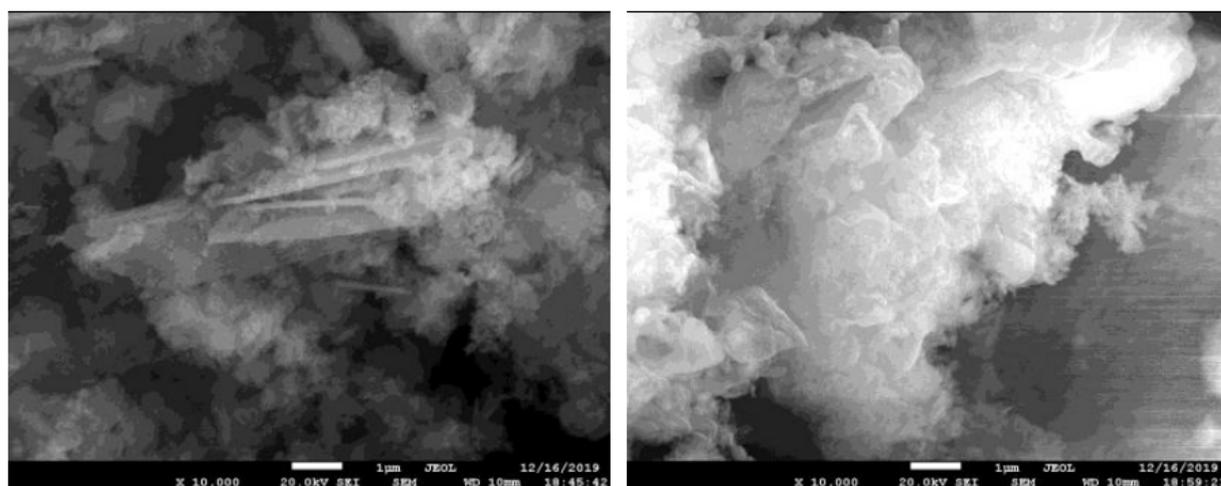


Рисунок 3.4 – Микрофотографии поверхности образцов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: а) графитоподобного нитрида углерода; б) политриазинимида

Для образца политриазинимида, полученного из меламина сделаны микрофотографии с просвечивающего электронного микроскопа, изображенные на рисунке 3.5. Микрофотографии сняты с разных фрагментов. На микрофотографиях отчетливо видны двухмерные частички

гексагональной формы, размером примерно 50 нм. Межслоевое расстояние по плоскости 002 составило 0,71 нм.

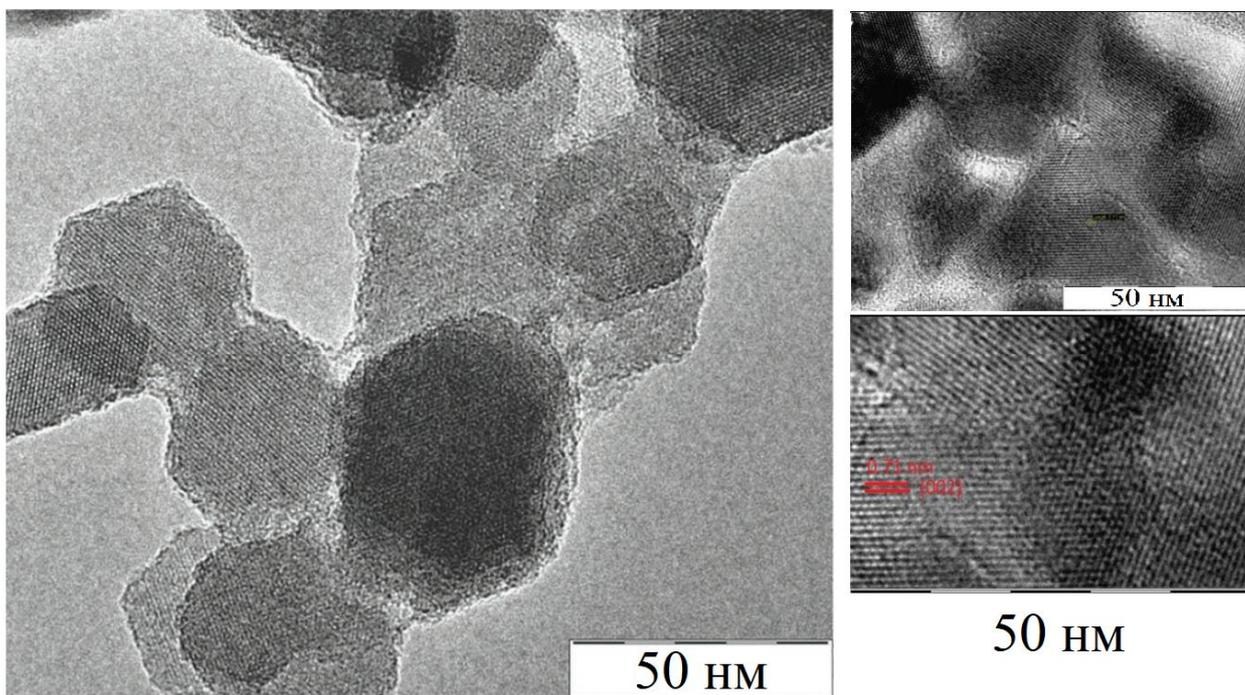


Рисунок 3.5 – Микрофотографии политриазинимида

Площадь поверхности и пористость являются одними из наиболее важных аспектов в фотокатализе. Чем больше площадь поверхности, тем большее количество актов фотокаталитических реакций может произойти.

Все материалы демонстрируют петлю гистерезиса при давлениях 0,5 – 1 P/P<sub>0</sub>, что описывает их как мезопористые материалы. Сильный наклон кривой образцов из смеси меламина/мочевина и меламина/тиомочевина при давлениях P/P<sub>0</sub>, близких к точке 1,0 говорит об увеличенном объеме мезопор, относительно других образцов. Это может быть полезно для предварительной сорбции молекул на поверхность фотокатализатора.

Исследование распределения микропор показало, что адсорбция азота при низком давлении слабо выражена – это указывает на низкий объем микропор. Их размер сильно зависит от метода синтеза. Все порошковые материалы имеют максимум на 1,1 нм, в то время как образцы ПТИ, с другой

стороны, демонстрируют максимальное распределение микропор в диапазоне 0,8 – 0,9 нм. Более мелкие микропоры с размерами 0,75 – 0,90 нм можно отнести к пространства между соседними гептазиновыми или триазиновыми единицами плоскостных структур  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и ПТИ, что согласуется с исследованием морфологии на ПЭМ. Поры размером 1,1 нм присущи только порошковым образцам – это микропоры, которые можно рассматривать как пространства между соседними структурными единицами мелона, соединенные водородными связями. Эти поры отсутствуют в структуре эвтектических материалов из-за более высокой степени кристалличности политриазинимида. Изотермы адсорбции и распределение частиц по размерам представлено на рисунке 3.6.

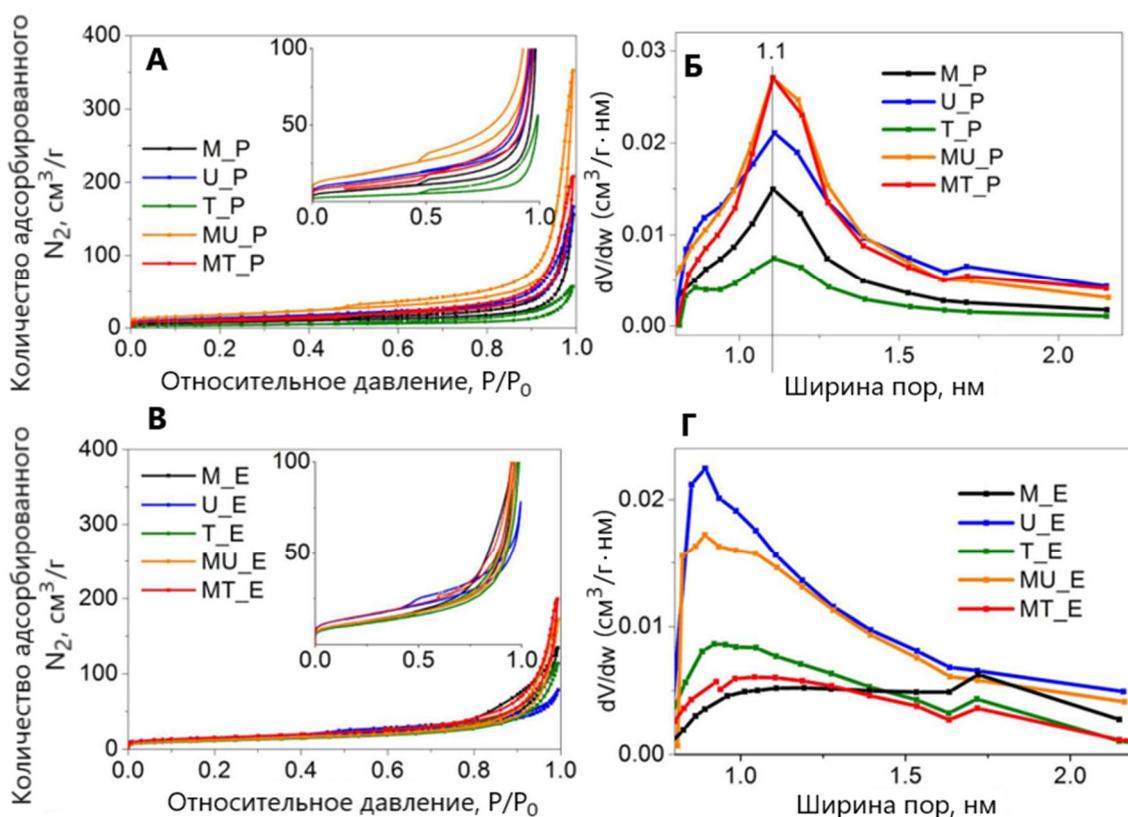


Рисунок 3.6 – Изотермы адсорбции  $N_2$  для образцов: а) графитоподобного нитрида углерода; в) политриазинимида; распределение размеров микропор для б) графитоподобного нитрида углерода; г) политриазинимида

Исходя из полученных данных, для всех образцов рассчитаны площадь поверхности, объем мезопор и объем микропор. Результаты расчетов представлены в таблице 3.2. В среднем, образцы политриазинимида имеют большую площадь поверхности, чем образцы графитоподобного нитрида углерода, однако наилучшие показатели демонстрирует порошковый образец, полученный из смеси меламина/мочевина.

Таблица 3.2 – Удельная поверхность и объем пор

Название образца	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г
M_P	26,6	0,112	0,008
U_P	47,2	0,112	0,015
T_P	12,8	0,049	0,004
MU_P	63,5	0,236	0,020
MT_P	40,8	0,167	0,012
M_E	43,5	0,131	0,013
U_E	53,5	0,056	0,017
T_E	39,3	0,107	0,012
MU_E	43,0	0,151	0,013
MT_E	53,8	0,141	0,017

Дополнительно, для подтверждения полученных результатов произведен РФЭС анализ образцов. Сняты 2 спектра для уровней C 1s и N 1s образцов MU\_P и MU\_E. На графике C 1s пик при 284,3 эВ соответствует поверхностному углероду [172]. Другой значительный пик со значением энергии связи 288,0 эВ соответствует sp<sup>2</sup>-гибридизованному атому углерода в триазиновом кольце (N=C–N) [172]. Менее интенсивные пики с энергией связи 285,9 эВ (порошковый образец) и 286,2 эВ (эвтектический образец) приписываются различным формам связей углерод-кислород. Пики при

284,9 эВ (порошкообразный образец) и 285,1 эВ (эвтектический образец) соответствуют различным формам связей углерод-азот [173], в случае материала MU\_E эта связь представляет собой тройное взаимодействие углерода-азота. Видно, что эвтектический материал содержит большую долю углерода на поверхности.

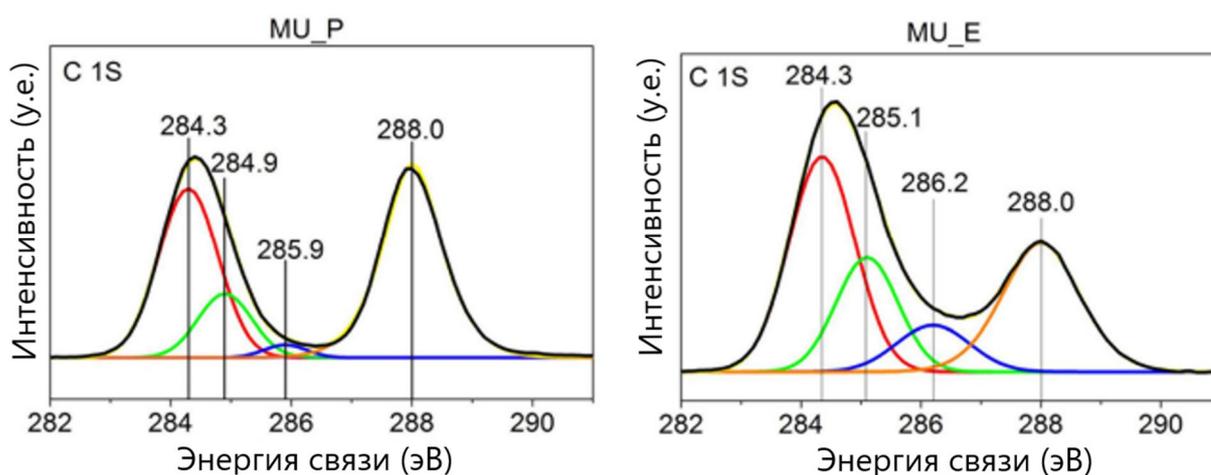


Рисунок 3.7 – РФЭС спектры образцов а) графитоподобного нитрида углерода; б) политриазинимида

Основной проблемой фотокаталитических материалов является то, что подавляющее количество фоторазделенных зарядов рекомбинирует, не успевая вступить в реакцию. По спектрам фотолюминесценции можно косвенно судить о скорости рекомбинации зарядов в материалах.

Спектры фотолюминесценции, зафиксированные при комнатной температуре, изображены на рисунке 3.8. Результаты показывают значительную разницу в излучательной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда между сериями  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и ПТИ. Все образцы ПТИ демонстрируют меньшие показатели фотолюминесценции по сравнению с  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Эта особенность показывает, что большее количество зарядов, образующихся в ПТИ, успешно перемещаются по реакционным центрам и участвуют в фотокаталитической реакции.

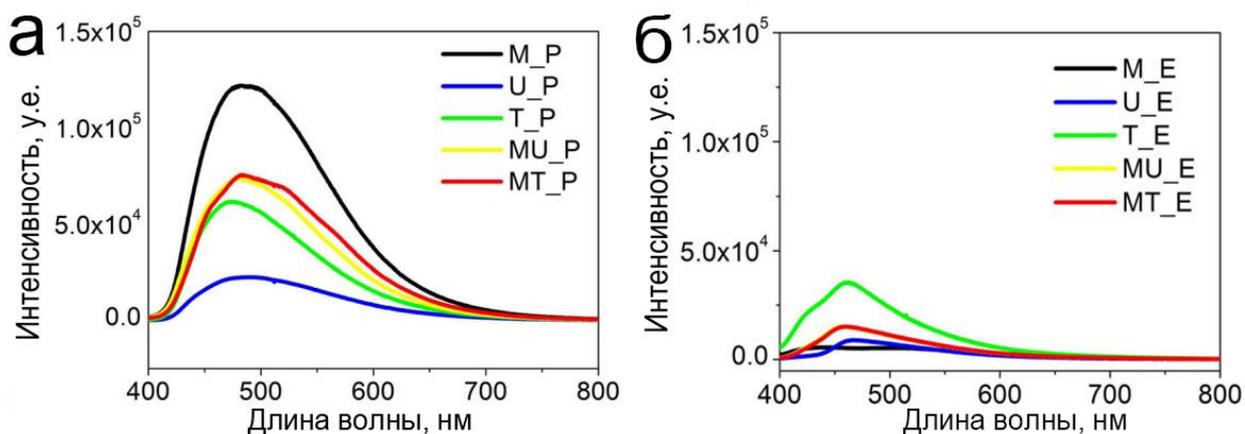


Рисунок 3.8 – Спектры фотолюминесценции образцов: а) графитоподобного нитрида углерода; б) политриазинимида

УФ-спектры образцов графитоподобного нитрида углерода и ПТИ, представленные на рисунке 3.9, показывают основную границу поглощения ниже 450 нм. В некоторых случаях УФ-спектры демонстрируют дополнительный, более слабое поглощение в диапазоне точек 450 – 550 нм. Только спектр образца U\_P имеет один участок поглощения. УФ-спектры образцов ПТИ довольно разнообразны, что свидетельствует о сильной зависимости их профилей от прекурсора.

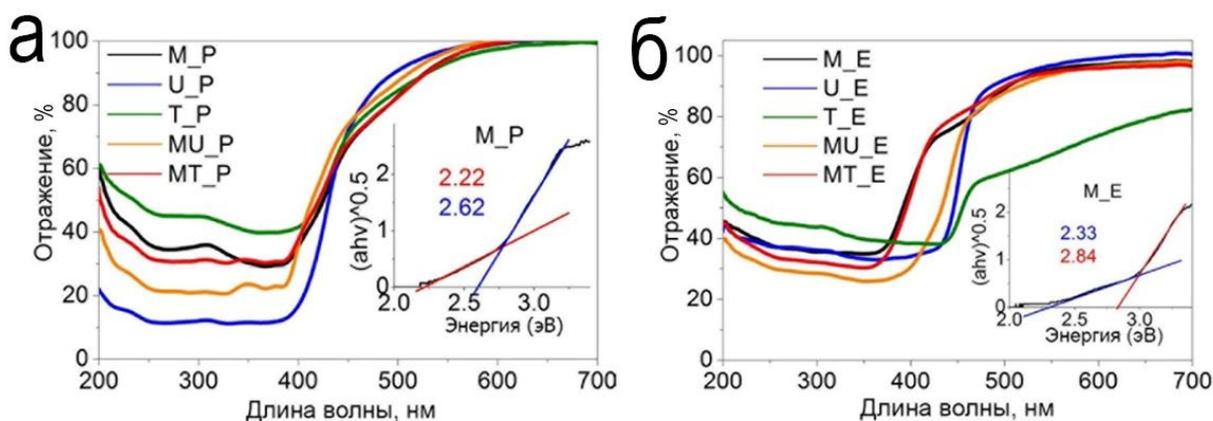


Рисунок 3.9 – УФ-спектры, вставка с преобразованием Кубелки-Мунка и рассчитанная кажущаяся оптическая ширина запрещенной зоны для образцов (а) графитоподобного нитрида углерода; (б) политриазинимида

При расчете ширины запрещенной зоны учитывался основной диапазон поглощения. В большинстве образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  значения запрещенной зоны близки к теоретически рассчитанной для изолированного монослоя на основе гептазина (2,7 эВ). Образцы M\_E, MT\_E демонстрируют сдвиг спектров в область ближнего ультрафиолета и, следовательно, рост значений запрещенной зоны до 2,80 – 2,87 эВ. Некоторые материалы демонстрируют дополнительные края оптического поглощения в видимой области спектра с шириной запрещенной зоны, близкой к 2,20 эВ для порошковых образцов и 2,30 эВ для эвтектических образцов. Рассчитанная ширина запрещенной зоны представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Энергия запрещенной зоны синтезированных образцов, эВ

Название образцов	Энергия запрещенной зоны, эВ
M_P	2,62
U_P	2,80
T_P	2,63
MU_P	2,66
MT_P	2,61
M_E	2,84
U_E	2,65
T_E	2,56
MU_E	2,67
MT_E	2,87

Фотокаталитическая эффективность сильно зависит от положения валентной зоны и зоны проводимости. Потенциал плоской зоны рассчитывался по методу Мотта-Шоттки. С этой целью емкость измерялась импедиметрическим методом и строилась в виде зависимости от приложенного потенциала. Зона проводимости рассчитывалась путем

аппроксимации линейного участка на графике. Получившиеся значения потенциалов приведены в зависимости от стандартного водородного электрода. Ширина запрещенной зоны материалов практически одинакова, а у материала MU\_E оба потенциала на 0,26 В сдвинуты в положительную сторону. Этот факт указывает на повышенную окислительную способность эвтектического материала.

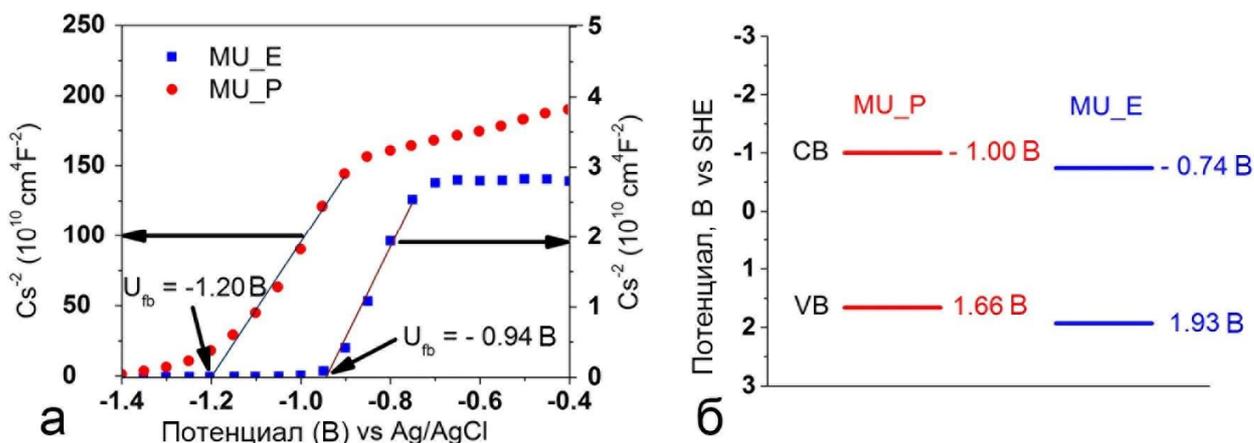


Рисунок 3.10 – а) График Мотта-Шоттки для материалов MU\_E и MU\_P; б) положение зон проводимости и валентной зоны

### 3.2 Влияние прекурсора на фотокаталитические свойства образцов политриазинимида и нитрида углерода

Фотокаталитические исследования образцов политриазинимида и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , полученных из различных прекурсоров, протестированы на модельной реакции окисления бензилового спирта (БС) до бензальдегида (БА) в безводном апротонном УФ-прозрачном растворителе – ацетонитриле. Исходный нитрид углерода и политриазинимид использовался без дополнительного допирования или предварительной обработки.

Перед фотокаталитическим экспериментом изучено влияние адсорбции бензилового спирта на нитриде углерода в течение 1 часа без облучения. Адсорбция в ацетонитриле незначительна.

Далее изучено влияние прекурсоров и способа синтеза образцов на их фотокаталитические свойства. Результаты по среднему значению из 3 параллелей представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты фотоокисления бензилового спирта фотокатализаторами  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и ПТИ

Название образца	Конверсия БС, %	Выход БА, %	Селективность по БА, %	Константа скорости реакции псевдопервого порядка, $1/\text{сек} \cdot 10^{-4}$	Квант. выход, %
<b>M_P</b>	31	29	92	0,20	0,105
<b>U_P</b>	49	43	88	0,36	0,161
<b>T_P</b>	51	43	85	0,41	0,173
<b>MU_P</b>	62	54	87	0,52	0,199
<b>MT_P</b>	47	43	92	0,34	0,161
<b>M_E</b>	77	67	87	0,75	0,251
<b>U_E</b>	85	73	85	0,86	0,271
<b>T_E</b>	97	72	74	1,65	0,272
<b>MU_E</b>	96	80	83	1,47	0,329
<b>MT_E</b>	86	71	83	1,09	0,269

После 5 часов облучения все образцы показали наличие фотокаталитической активности в данной модельной реакции. Исходя из результатов, представленных в таблице 3.7 установлено, что образцы политриазинимида продемонстрировали большую конверсию бензилового спирта примерно в 1,5 раза при сопоставимой селективности, чем образцы

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Это связано с высокой скоростью рекомбинации зарядов и менее упорядоченной структуре (по данным ФЛ и РФА) образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

Наилучшие показатели по конверсии БС среди образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  были у MU\_P – 62 %. Это может быть связано с самой высокой площадью поверхности среди всех образцов. Наилучшие показатели среди всех образцов показали: T\_E по конверсии БС = 97,9 %, M\_E по селективности. Такие высокие результаты связаны с наименьшей шириной запрещенной зоны у T\_E среди всех образцов ШЗЗ = 2,56 эВ, что говорит о более легком переносе заряда в зону проводимости.

Селективность по бензальдегиду у всех образцов ниже 100 %, это свидетельствует об образовании примесей. По литературным данным фотокаталитическая конверсия бензилового спирта может протекать в бескислородных условиях с образованием: дибензилового эфира, 1,2-дифенил-1,2-этандиола, 2,3,5,6-тетрафенил-1,4-диоксана. Наличие кислорода в реакционной атмосфере приводит к образованию дополнительных соединений: бензойной кислоты, бензилбензоата и дибензилацетата бензальдегида [174]. В нашем случае, наиболее частым явлением является образование бензойной кислоты. Выходы бензойной кислоты также оценивались с помощью ВЭЖХ. Установлено, что бензойная кислота образуется в небольшом количестве, не превышающем 7,4 %. Бензойная кислота никогда не появляется в начале процесса, а обнаруживается только после накопления бензальдегида. Можно предположить, что БК является продуктом вторичного окисления, протекающего преимущественно в сухом растворителе и при наличии кислорода в атмосфере [175]. Исследование других примесей не проводилось.

Далее было исследовано влияние температуры на фотокаталитический процесс. Для этого проводили фотокаталитический эксперимент фотокатализатором MU\_E при различных температурах. Для этого термостатированные реакционные смеси нагревали в реакторе с кварцевой рубашкой при 20, 40, 60 °С. Повышение температуры повлияло на кинетику,

увеличив скорость реакции, но вместе с этим значительно ухудшилась селективность, делая повышение температуры реакции больше 20 °С нежелательным для фотокатализа (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Результаты фотоокисления бензилового спирта при разной температуре реакции

Темпер., °С	Конв. БС, %	Выход БА, %	Селектив. по БА, %	Конст.реакц. псевдоперв. порядка, 1/сек*10 <sup>-4</sup>	Квант. выход, %
20	96	80	83	0,329	0,329
40	100	75	75	1,92	0,320
60	100	52	52	2,69	0,224

### 3.3 Влияние времени высокотемпературной обработки на формирование политриазинимида

Как было показано в предыдущем пункте, образцы политриазинимида являются наиболее перспективными фотокатализаторами, поэтому дальнейшее исследование материалов будет происходить с образцами на его основе. Для изучения влияния продолжительности высокотемпературной обработки на свойства ПТИ, синтезировано 5 образцов, отличающихся по времени выдержки в муфельной печи. Условия синтеза образцов и их массовый выход приведен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Температурная программа и массовый выход для образцов политриазинимида

Название	Программа	Массовый выход, %
ПТИ_2	10 ч ↑ 600 °С, 2 ч → 600 °С	51
ПТИ_4	10 ч ↑ 600 °С, 4 ч → 600 °С	48
ПТИ_6	10 ч ↑ 600 °С, 6 ч → 600 °С	60
ПТИ_8	10 ч ↑ 600 °С, 8 ч → 600 °С	42
ПТИ_10	10 ч ↑ 600 °С, 10 ч → 600 °С	39

Рентгенофазовый анализ образцов политриазинимида, полученных при разном времени выдержки в печи, показал существенное снижение кристалличности у образцов, полученных после 8 и 10 часов обработки, как показано на рисунке 3.11. Однако, все образцы показали наличие серии рефлексов относящихся к фазе политриазинимида при  $2\theta$  12,0 °, 20,9 °, 24,2 °, 26,6 °, 29,3 ° и 32,2 °.

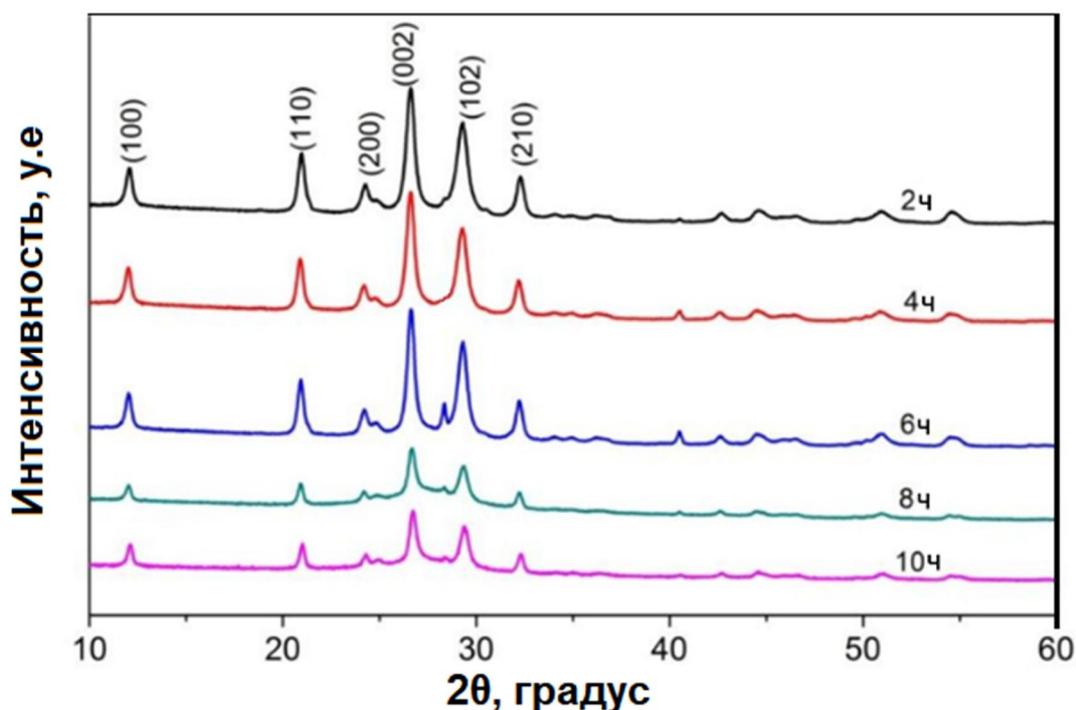


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы образцов политриазинимида при разном времени выдержки в печи

Также различия наблюдаются в морфологии образцов. Хорошо видно, что образцы, подвергнутые кратковременной температурной обработке более упорядочены по сравнению с 10-часовой обработкой. Образец ПТИ\_2 имеет слоистую морфологию с частицами четырехугольной формы, Образец ПТИ\_6 уже демонстрирует классическую для политриазинимида морфологию с гексагональной формой частиц. Дальнейшее увеличение времени выдержки до 10 часов приводит к потере морфологии. Микрофотографии образцов показаны на рисунке 3.12.

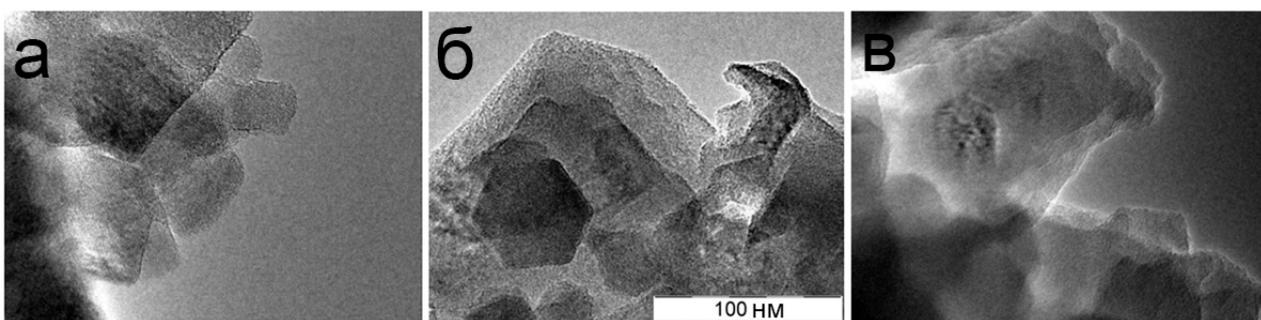


Рисунок 3.12 – Морфология образцов ПТИ: (а) после 2 часов выдержки; (б) после 6 часов; (в) 10 часов

#### 3.4 Влияние высокотемпературной обработки на фотокаталитические свойства образцов политриазинимида

Для подтверждения гипотезы о влиянии высокотемпературной обработки политриазинимида на его фотокаталитические свойства, проведены фотокаталитические реакции от той же методике. Результаты конверсии бензилового спирта показаны в таблице 3.7. Исходя из полученных данных, наблюдается значительное снижение фотокаталитической активности образцов, которые были подвергнуты длительной высокотемпературной обработке (8, 10 часов).

Таблица 3.7 – Показатели конверсии бензилового спирта у образцов

Название образца	Конверсия БС, %
ПТИ_2	79
ПТИ_4	77
ПТИ_6	77
ПТИ_8	74
ПТИ_10	49

### 3.5 Исследование физико-химических свойств композитных наноматериалов на основе диоксида титана и политриазинимида

В предыдущих пунктах установлено, что материалы на основе политриазинимида показывают лучшую фотокаталитическую активность, чем образцы с нитридом углерода. Однако, ни один образец политриазинимида не показал высокую селективность в реакции фотокаталитического окисления бензилового спирта. Как было описано в литобзоре, для смещения реакции в сторону образования целевого продукта, то есть увеличения селективности процесса, существует несколько способов. Наиболее приемлемым является синтез композитных материалов с другим полупроводником. Поэтому в рамках данной работы, получен композитный наноразмерный фотокаталитически активный материал на основе диоксида титана и политриазинимида.

Синтез политриазинимида осуществлен классическим путем с использованием меламин в качестве прекурсора. Это сделано по нескольким причинам. Во-первых, меламин является стандартным прекурсором для синтеза ПТИ. В отличие от мочевины и тиомочевины не содержит в своем составе серы и кислорода, которые могут внедряться в структуру материала.

Также образец из меламина показал наилучшую селективность при окислении бензилового спирта. Синтез композита описан в главе 2.

Сперва изучена морфология композитного фотокатализатора. Микрофотографии образца  $\text{TiO}_2$ /ПТИ представлены на рисунке 3.13. Полученный материал представляет собой наночастицы формы рисового зерна размером около 300 нм в длину и примерно 60 нм в ширину, которые обволакивают поверхность агрегатов политриазинимида.

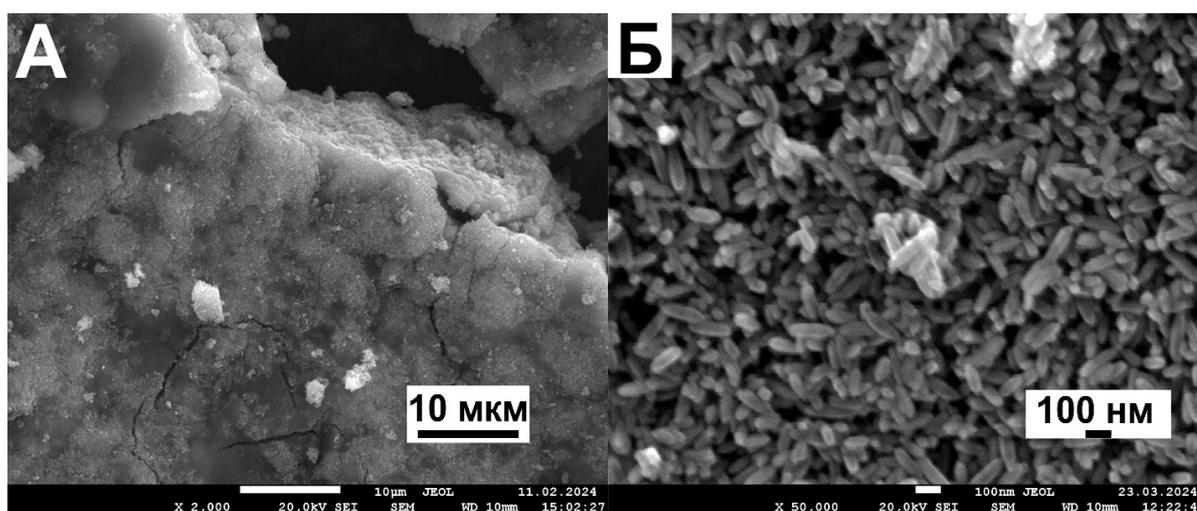


Рисунок 3.13 – Микрофотографии образцов композита  $\text{TiO}_2$ /ПТИ:

а)  $\times 2000$ ; б)  $\times 50000$

Сравнение морфологии композита и исходных фаз показало (рисунок 3.14), что исходные диоксид титана и ПТИ не имеют четко выраженных форм. Хотя и материалы с формой рисового зерна не являются чем-то новым, однако просто наличие такого аспекта может позитивно сказаться на фотокаталитических свойствах.

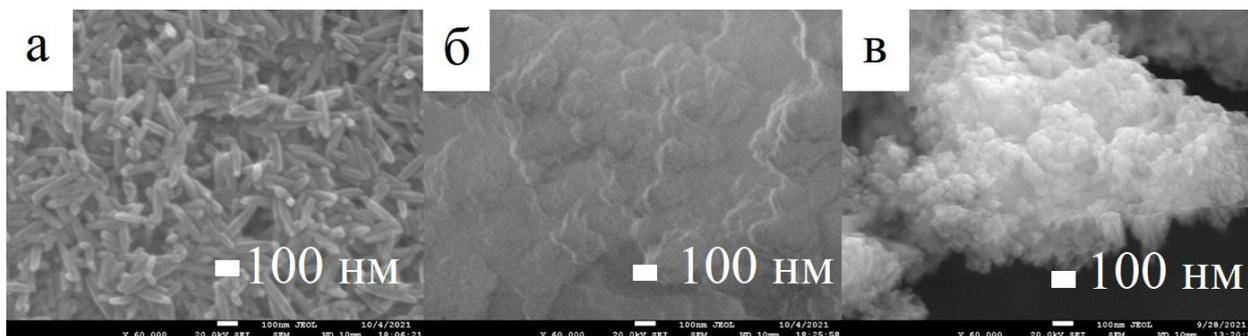


Рисунок 3.14 – Микрофотографии образцов: а) композита  $\text{TiO}_2$ /ПТИ; б) диоксида титана; в) ПТИ

Дополнительно рассчитано распределение частиц по размерам. Гистограммы на рисунке 3.15 демонстрируют узкое распределение частиц как по длине, так и по ширине. Средняя длина при количестве измерений  $n > 100$  составляет  $302 \pm 45$  нм, средняя ширина  $58 \pm 10$  нм.

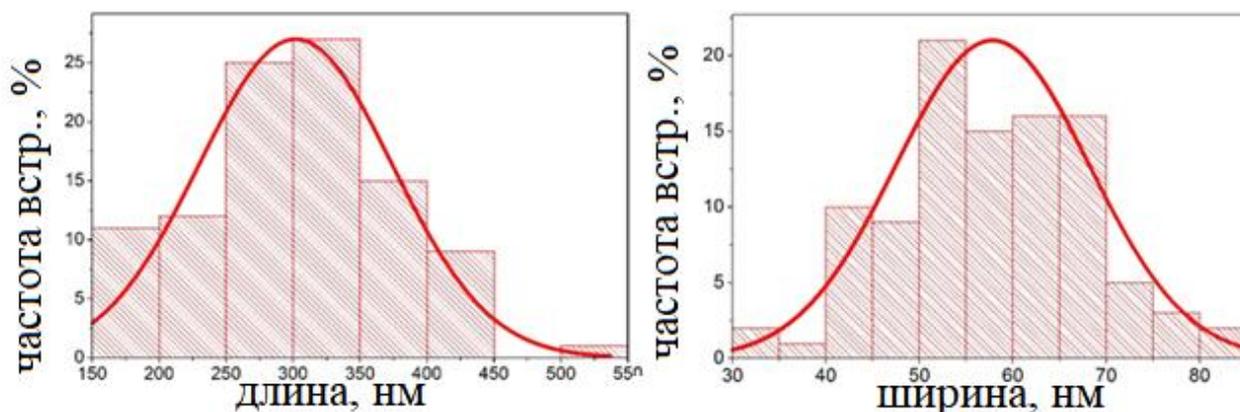


Рисунок 3.15 – Распределение частиц по размерам

Рентгено-фазовый анализ (рисунок 3.16) показал, что образец композита имеет 2 фазы. Фаза диоксида титана в форме анатаза (JCPDS Card no. 21-1272) с основными рефлексами, расположенными при  $25,2^\circ$ ,  $37,7^\circ$ ,  $47,9^\circ$ ,  $53,8^\circ$ ,  $54,9^\circ$ , соответствующих плоскостям (101), (004), (200), (105), (211) [176]. Фаза политриазинимида, которая представлена серией рефлексов при  $12,0^\circ$ ,  $20,9^\circ$  и  $32,1^\circ$ , соответствующих плоскостям (100), (110) и (210). У  $\text{TiO}_2$ /ПТИ наблюдается значительное изменение основных пиков фазы ПТИ. Наиболее

интенсивный рефлекс при  $26,5^\circ$  плоскости (002) у чистого ПТИ смещается на  $0,9^\circ$  в сторону больших углов. Это говорит о частичном внедрении частиц диоксида титана в матрицу ПТИ и образовании композита.

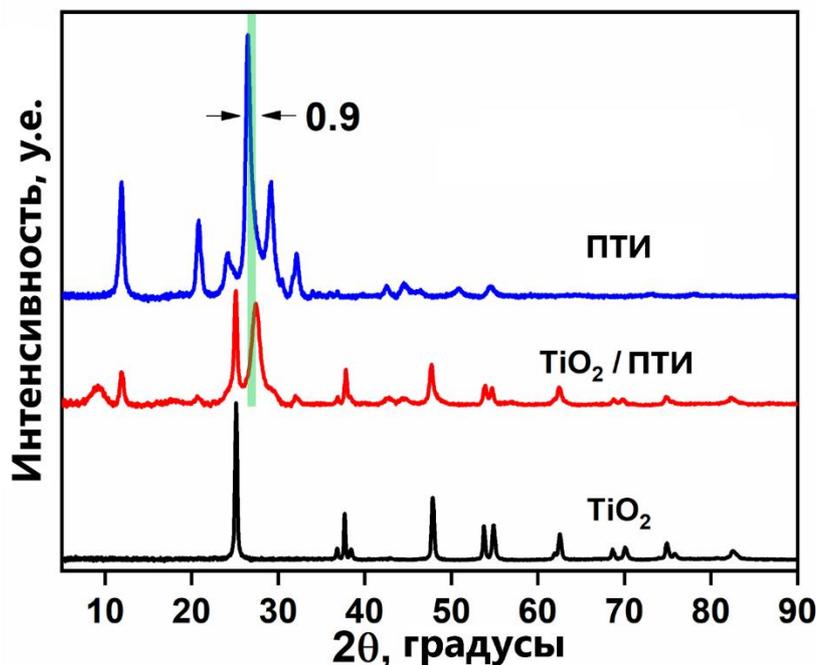


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы образцов чистого ПТИ,  $\text{TiO}_2$ , а также композита  $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$

ИК-спектры образцов представлены на рисунке 3.17. Спектры  $\text{TiO}_2$  демонстрируют широкие полосы поглощения в области  $3700 - 3400 \text{ см}^{-1}$ ,  $1800 - 1450 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям ОН групп и  $400 - 900 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим колебаниям решетки  $\text{Ti-O-Ti}$  [177]. В композитных материалах полос поглощения, относящихся к  $\text{TiO}_2$  не видно из-за их низкой интенсивности по сравнению с колебаниями органических фрагментов ПТИ. Положение полос поглощения политриазинимида и композитов в области отпечатков пальцев до  $1800 \text{ см}^{-1}$  одинаково. Различия в спектрах  $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$  и чистого ПТИ состоят в отсутствии пика на  $2170 \text{ см}^{-1}$ , связанного с асимметричными колебаниями растяжения цианогрупп, а также суженный набор полос при  $1800 - 1150 \text{ см}^{-1}$ . Одним из объяснений может быть их гидролиз цианофрагмента в щелочных условиях.

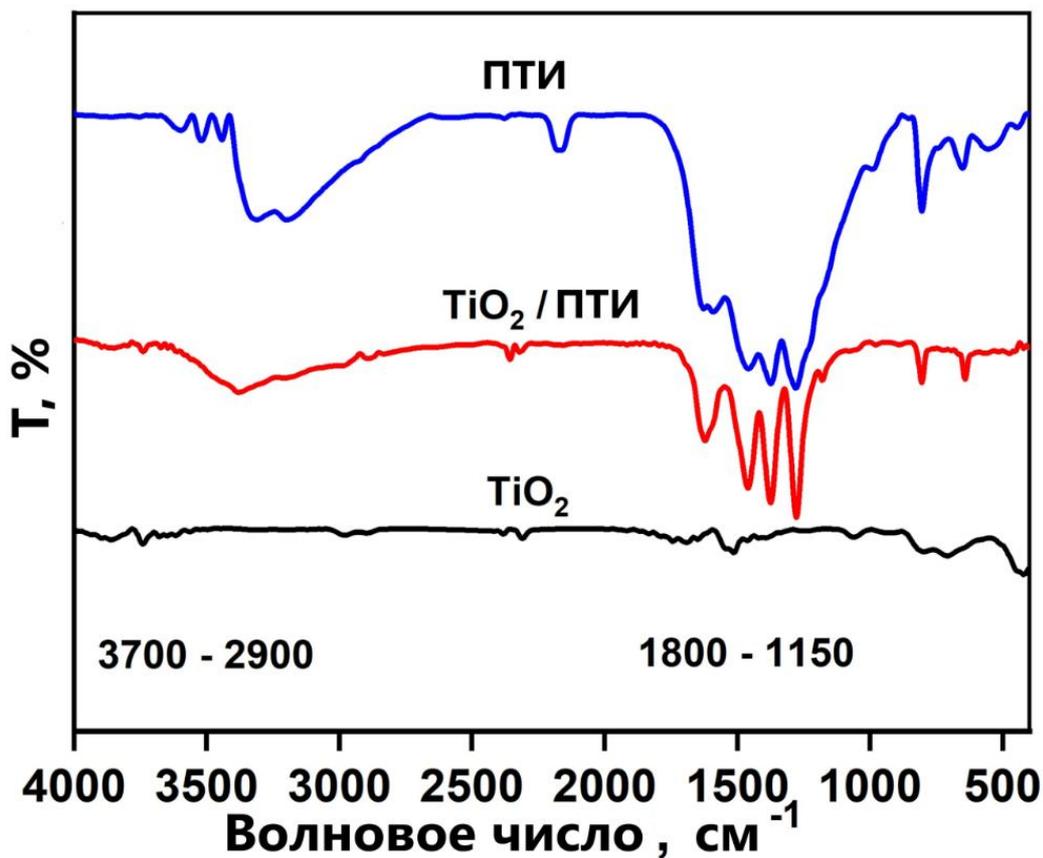


Рисунок 3.17 – ИК-спектры образцов

Термоаналитические исследования приведены на рисунке 3.18. На первом этапе до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  происходит удаление воды, причем у композита этот процесс происходит в 2 стадии: сначала при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  вода отделяется от частиц ПТИ, а затем, при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  – от частиц диоксида титана в композите. У чистого диоксида титана дегидратация протекает при более низкой температуре. Рост температуры удаления воды в  $\text{TiO}_2$ , по-видимому, связан с тем, что частицы анатаза находятся внутри композитных гранул. Второй этап – экзотермический, представляет собой горение ПТИ. В композите горение происходит при температуре, примерно на  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , меньшей, чем в чистом ПТИ. Это может быть связано с тем, что в индивидуальном ПТИ наночастицы агрегированы, а в композите разделены частицами  $\text{TiO}_2$ , которые фиксируют их, что облегчает нагрев и окисление наночастиц ПТИ.

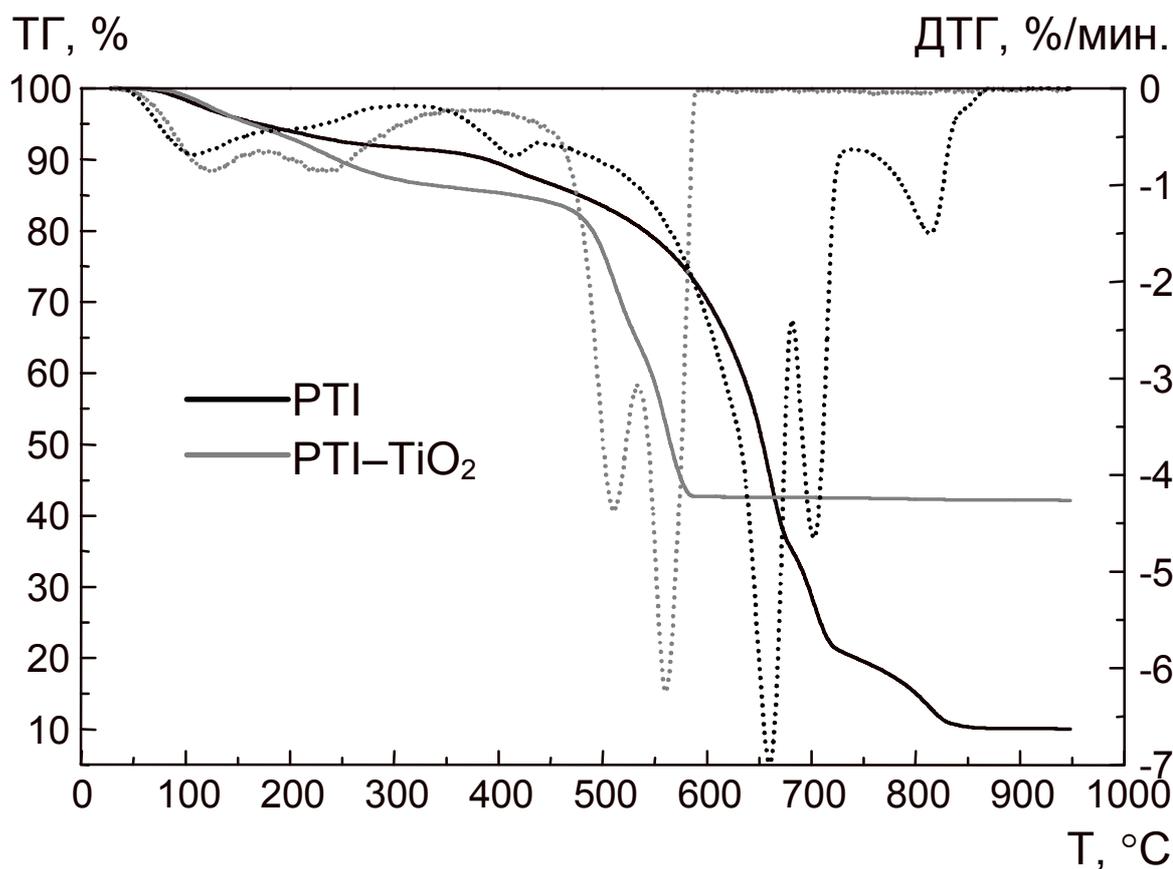


Рисунок 3.18 – Термический анализ образцов

Введение оксидной фазы расширило спектр адсорбции и сократило запрещенную зону (рис. 3.19). Образец показывает несколько границ поглощения, что типично для композитных материалов.

Ширина запрещенной зона рассчитана с использованием преобразования Кубелки-Мунка, как аппроксимация наибольшего линейного участка кривой на графике в координатах Тауца. Основная ширина запрещенной зоны составила 2,1 эВ, что значительно ниже исходных ПТИ (2,8 эВ) и TiO<sub>2</sub> (3,2 эВ). Улучшенное светопоглощение TiO<sub>2</sub>/ПТИ создает прочную основу для его применения в качестве фотокатализатора.

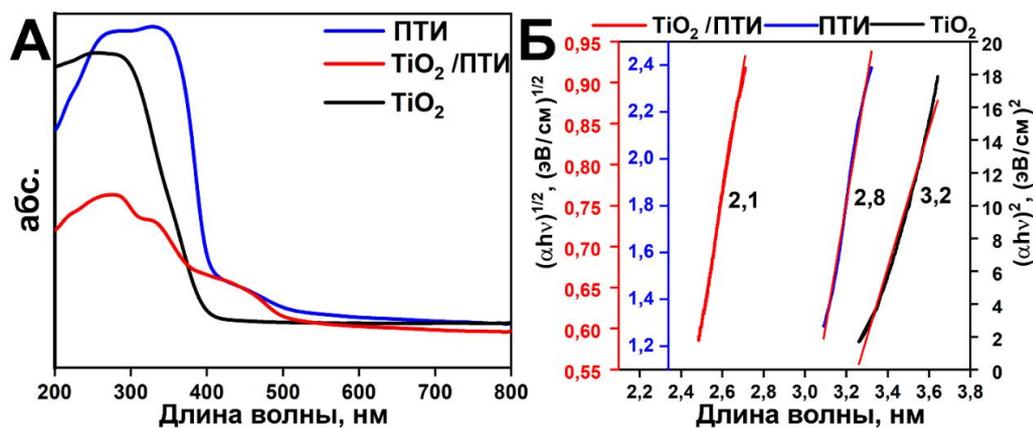


Рисунок 3.19 – а) УФ-спектры ПТИ, TiO<sub>2</sub>/ПТИ, TiO<sub>2</sub>; б) Оптическая ширина запрещенной зоны образцов

### 3.6 Изучение фотокаталитических свойств образцов композитных материалов на основе диоксида титана и политриазинимида

В поисках оптимального композитного фотокатализатора, рассмотрены различные параметры гидротермального синтеза, которые были поэтапно оптимизированы. Критерием эффективности был выход по бензальдегиду (также оценивалась селективность процесса) в стандартной одностадийной реакции фотокаталитического окисления бензилового спирта с использованием синтезированных композитов в качестве фотокатализаторов. Результаты по среднему значению из 3 параллелей показаны в таблице 3.8. Кроме того, перед каждым экспериментом фотокатализатор и реакционную смесь перемешивали в течение получаса в темноте для установления адсорбционного равновесия. Не было обнаружено существенных изменений в концентрации реагентов в смеси.

Для начала был использован ранее разработанный метод формирования композита, при котором пероксокомплекс титана с рН 9, подвергали гидротермальной обработке в присутствии 200 мг ПТИ в течение 3 дней. Во-первых, изучено влияние продолжительности гидротермальной обработки на фотокаталитические свойства образцов. Для этой цели были синтезированы образцы с различным интервалом длительности: 1, 3 и 5 дней. Полученная

серия композитов (пункт 1 – 3) продемонстрировала высокую селективность > 93 %. Образец, полученный после трехдневной гидротермальной обработки, показал самый высокий выход продукта – 56,4 %.

Затем изучено влияние рН исходного пероксокомплекса титана на функциональные свойства фотокатализатора. Были приготовлены образцы с рН пероксокомплекса титана = 3, 5, 7 и 9 (пункт 4 – 7) и использованы для фотокатализа. Согласно результатам, более высокий рН обеспечивал лучшую активность. рН > 9 растворяет ПТИ, поэтому дальнейшего увеличения не делали [178].

Следующим параметром оптимизации была температура гидротермального синтеза. Серия образцов, синтезированных при температурах 100 °С, 140 °С, 180 °С (пункты 8 – 10), показала, что более низкая температура синтеза обеспечивает улучшенную фотокаталитическую активность образцов. Вероятно, повышение температуры синтеза приводит к полному растворению политриазинимида, в результате чего получаемые материалы представляют собой чистый TiO<sub>2</sub>.

Также были проведены фотокаталитические испытания с серией образцов, которые были синтезированы с различными количествами ПТИ (50, 100, 200 и 400 мг) при фиксированном количестве пероксокомплекса титана, полученного из 400 мг оксисульфата титана (позиции 11 – 14). Теоретическое соотношение ПТИ/TiO<sub>2</sub> как 0,7, 1,4, 2,8, 5,6, соответственно. Увеличение содержания ПТИ в исходных смесях приводит к улучшению фотокаталитических характеристик. Выход продукта увеличился с 28,7 % до 71,5 %. Эти эксперименты подтверждают значительное влияние содержания ПТИ на эффективность реакции. При сравнении исходного ПТИ и лучшего образца TiO<sub>2</sub>/ПТИ (позиции 15, 16) ПТИ показал более низкую селективность, несмотря на чуть более высокую степень конверсии. Формирование композита значительно снизило побочные реакции, улучшив процесс получения более чистого продукта с добавленной стоимостью.

Таблица 3.8 – Эффективность фотоокисления бензилового спирта с использованием  $\text{TiO}_2$ /ПТИ

№.	Параметры состояния	Конверсия БС, %	Селект. БА, %	Конст. Скор., $\text{ч}^{-1}$	Квант. выход, %
Влияние продолжительности гидротермальной обработки					
1	1 день	50	100	0,138	0,170
2	3 дня	<b>56</b>	<b>100</b>	<b>0,166</b>	<b>0,197</b>
3	5 дней	48	94	0,132	0,150
Влияние pH на пероксокомплекс титана					
4	pH3	33	99	0,081	0,124
5	pH5	30	99	0,072	0,112
6	pH7	39	99	0,042	0,070
7	pH9	<b>56</b>	<b>100</b>	<b>0,166</b>	<b>0,197</b>
Влияние температуры синтеза					
8	100 °C	<b>56</b>	<b>100</b>	<b>0,166</b>	<b>0,197</b>
9	140 °C	9	20	0,019	0,007
10	180 °C	24	49	0,054	0,040
Влияние количества добавленного ПТИ в процессе синтеза					
11	50 мг	33	87	4,1	0,112
12	100 мг	30	95	1,3	0,103
13	200 мг	56	100	0	0,197
14	400 мг	<b>72</b>	<b>100</b>	<b>0,4</b>	<b>0,267</b>
Сравнение композита с образцами исходной фазы					
15	<b><math>\text{TiO}_2</math>/ПТИ</b>	<b>72</b>	<b>100</b>	<b>0,4</b>	<b>0,267</b>
16	$\text{TiO}_2$	38	100	0	0,145
17	ПТИ	77	87	9,8	0,251

### 3.6.1 Практическая применимость композитов

Практическая применимость оптимальных композитных фотокатализаторов  $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$  и была проверена при длительном облучении. Для образца  $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$  полное преобразование бензилового спирта в бензальдегид было достигнуто после 10 часов облучения. Селективность процесса составила 94 % (рис. 3.20). Реакция описывается моделью псевдо-первого порядка, как показано на рисунке 3.20 б.

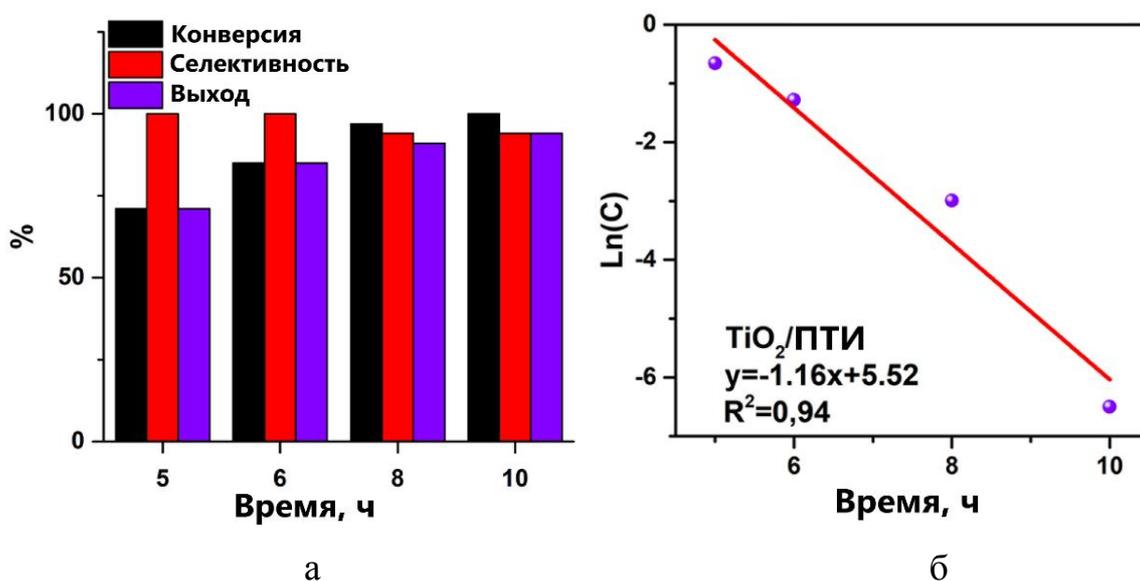


Рисунок 3.20 – а) Кинетика фотоокисления бензилового спирта с использованием  $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ ; б) Линейная зависимость кинетической модели реакции псевдопервого порядка

На рисунке 3.21 в показано сравнение хроматограмм коммерческого бензальдегида и реакционной смеси после фотокатализа (в течение 9,8 мин) с использованием композита  $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ . На хроматограмме реакционной смеси показана бензойная кислота (8,1 мин), но площадь пика незначительна по сравнению с пиком бензальдегида.

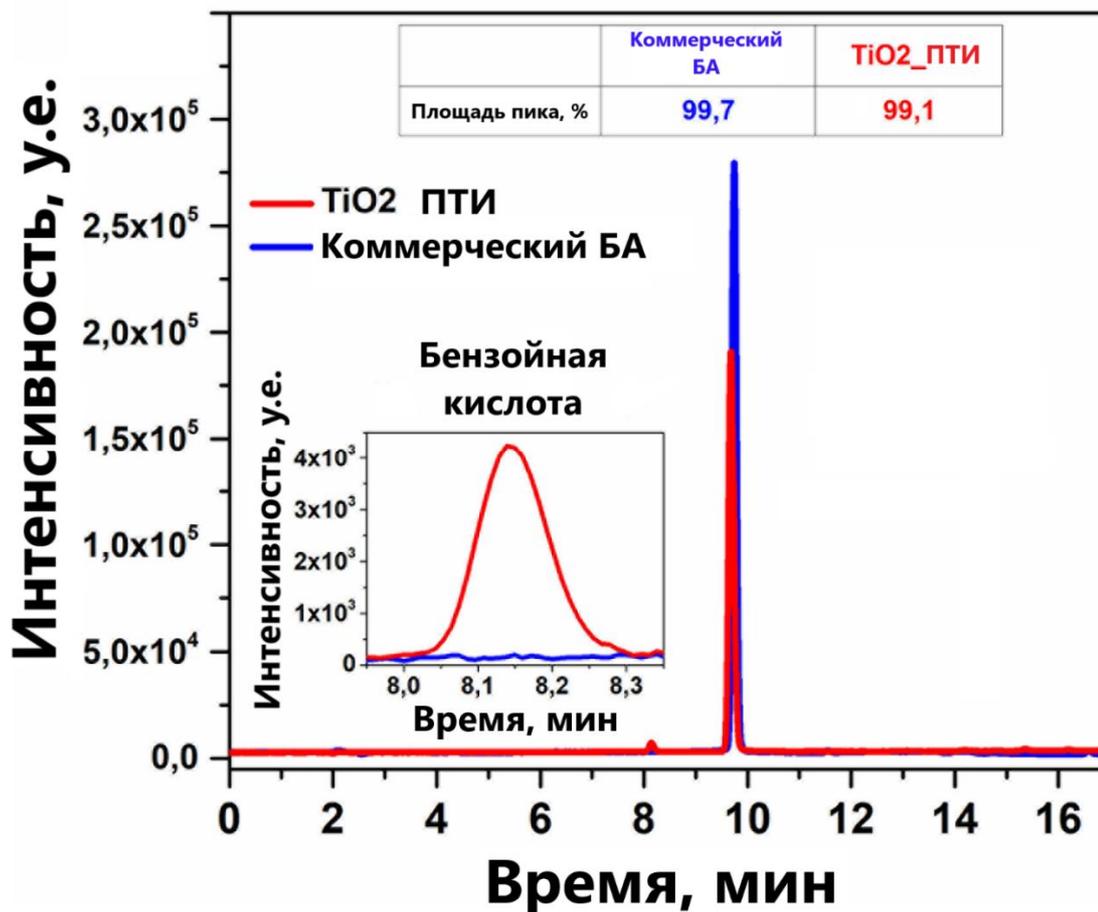


Рисунок 3.21 –Хроматограммы ВЭЖХ разбавленного коммерчески доступного бензальдегида и реакционной смеси образца TiO<sub>2</sub>/ПТИ в качестве фотокатализатора после 10 часов облучения

Для исследования возможности использования энергии солнца для проведения фотокаталитической реакции, образцы политриазинимида и композита TiO<sub>2</sub>/ПТИ проверяли под воздействием обычного солнечного света. Результаты приведены в таблице 3.9. Интересно, что композит показал не только активацию процесса, но и приемлемые результаты, что говорит возможности использования солнечного света для проведения реакции.

Таблица 3.9 – Показатели конверсии и селективности при обучении солнечным светом

Образец	Конверсия БС, %	Селективность БА, %
ПТИ	5	99
TiO <sub>2</sub> /ПТИ	24	99

### 3.6.2 Исследование механизма фотокатализатора и фотокаталитической реакции

Импедиметрическим методом с помощью метода Мотта-Шоттки установлено положение валентной зоны и зоны проводимости в композите. На основании полученных данных предложена схема работы фотокатализатора (рисунок 3.22). Валентная зона и зона проводимости диоксида титана находятся ниже соответствующих зон в ПТИ. Материал представляет собой композит с гетеропереходом II типа [179,180].

Механизм работы фотокатализатора следующий: под действием светового излучения энергией равной или выше ширины запрещенной зоны материалов происходит фотогенерация пары электрон – «дырка». Возбужденные носители зарядов мигрируют к разным составным частям фотокатализатора. Электроны мигрируют на диоксид титана, а «дырки» на ПТИ, тем самым происходит пространственное разделение зарядов, что уменьшает скорость рекомбинации зарядов и приводит к улучшению фотокаталитических свойств.

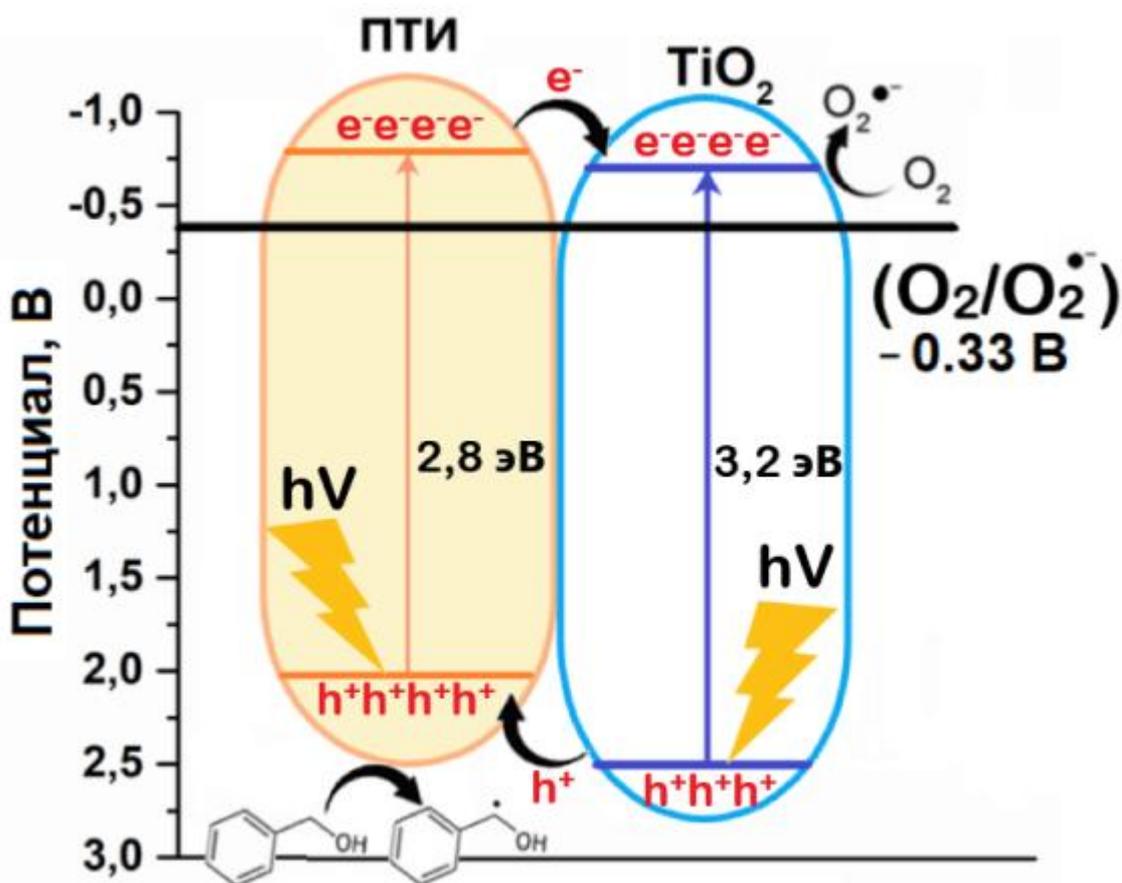


Рисунок 3.22 – Схема композитного фотокатализатора с гетеропереходом II типа

Для композита, показавшего лучшие результаты по фотоокислению бензилового спирта до бензальдегида проводились исследования с поглотителями радикалов для выяснения механизма реакции.

Тест с поглотителями радикалов (табл. 3.10) показал, что отсутствие кислорода оказывает незначительное влияние на реакцию. П-бензохинон незначительно снижает конверсию, подтверждая первое предположение, но пониженная селективность свидетельствует об участии активного радикала O<sub>2</sub><sup>•</sup> в селективном окислении. Применение метанола и изопропилового спирта, используемых для «улавливания» «дырок» и OH<sup>•</sup>, показало снижение конверсии по меньшей мере в 2 раза, что свидетельствует об их основной роли в реакции.

Таблица 3.10 – Влияние поглотителей и солнечного излучения на фотокаталитическое окисление бензилового спирта

Поглотитель	Конверсия БС, %	Селективность БА, %	Выход БА, %	Константа псевдопервого порядка, ч <sup>-1</sup>	Квантовый выход, %
TiO <sub>2</sub> /ПТИ (без поглотит.)	72	100	72	0,253	0,267
п- Бензохинон	62	81	50	0,193	0,186
MeOH	32	100	32	0,077	0,120
i-PrOH	35	100	35	0,087	0,132

Основываясь на полученных данных, сделано предположение, что реакция протекает по следующему механизму: воздействие света на материал TiO<sub>2</sub>/ПТИ приводит к образованию пары фотогенерированных зарядов (электрона и «дырки»). Электроны мигрируют на поверхность диоксида титана и, взаимодействуя с кислородом, образуют супероксидный радикал. Фотогенерированные «дырки» мигрируют на поверхность политриазинимида, реагируют с бензиловым спиртом, образуя радикал бензилового спирта. Далее, образующийся супероксидный радикал и радикал бензилового спирта вступают в реакцию с образованием бензальдегида [181,182]. Механизм протекания реакции продемонстрирован на рисунке 3.23.

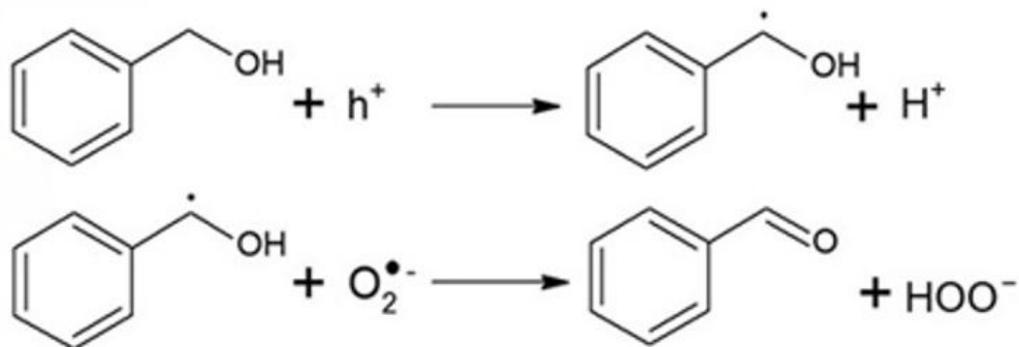


Рисунок 3.23 – Механизм фотоокисления бензилового спирта

#### Выводы по 3 главе

1) Физико-химические свойства ПТИ и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  значительно отличаются. Основные отличия состоят в разном дифракционном профиле кривых, положении зон, пониженной интенсивности фотолюминесценции ПТИ.

2) Образцы политриазинимида показали лучшую конверсию БС примерно в 1,5 раза при сопоставимой селективности БА по сравнению с  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в реакции фотоокисления бензилового спирта.

3) На основе политриазинимида и диоксида титана синтезирован композитный фотокатализатор, который показал улучшенную селективность процесса (до 100 %) по БА при сопоставимой конверсии БС по сравнению с исходным ПТИ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании спектров ИК, РФЭС, УФ-вид., ЭИС, люминесценции, а также РФА и низкотемпературной азотной порометрии установлено, что политриазинимид и графитированный нитрид углерода отличаются характерными полосами поглощения, интенсивностью фотолюминесценции, положением валентной зоны и зоны проводимости, а также профилем дифракционных кривых и удельной поверхностью.

2. Впервые получены наноразмерные зерноподобные композитные материалы на основе диоксида титана и политриазинимида с узким распределением по размерам. Методом РФА установлено, что частицы диоксида титана внедрены в матрицу ПТИ и искажают его кристаллическую решётку, что снижает ШЗЗ на 0,7 эВ относительно чистого ПТИ.

3. Композит, полученный при соотношении ПТИ / пероксокомплекс титана, равном 5,6, рН 9 и температуре синтеза 100 °С показал максимальный выход бензальдегида 72 % при селективности 99 %. Предложен механизм реакции фотокаталитического окисления бензилового спирта в бензальдегид, заключающийся в фотогенерации зарядов, их пространственном разделении за счет миграции в разные полупроводники композита, образовании радикала бензилового спирта при реакции с «дыркой», супероксидного радикала взаимодействием кислорода с электроном и формировании безальдегида реакцией двух образовавшихся радикалов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Mamaghani A. H., Haghghat F., Lee C. S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Т. 203. – С. 247-269.
- 2 Hoffmann N. Photocatalysis with TiO<sub>2</sub> Applied to Organic Synthesis // *Australian Journal of Chemistry*. – 2015. – Т. 68. – № 11. – С. 1621-1639.
- 3 Wu X., Chen Y., Cao W. Recent progress in 2D metal-organic framework photocatalysts: synthesis, photocatalytic mechanism and applications // *Journal of Physics: Energy*. – 2021. – Т. 3. – № 3. – С. 032010.
- 4 Belis C. A., Favez O., Diapouli E. European guide on air pollution source apportionment with receptor models / C. A. Belis, O. Favez, E. Diapouli. – Текст : электронный. – 2019. – URL: <https://ec.europa.eu/jrc> (дата обращения: 03.07.2024).
- 5 Serpone N., Emeline A. V., Horikoshi S. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2012. – Т. 11. – № 7. – С. 1121-1150.
- 6 Tanaka K. I., Blyholder G. Photocatalytic and thermal catalytic decomposition of nitrous oxide on zinc oxide // *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*. – 1970. – № 18. – С. 1130-1131.
- 7 Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Natur*. – 1972. – Т. 238. – № 5358. – С. 37-38.
- 8 Nozik A. J. Photochemical diodes // *ApPhL*. – 1977. – Т. 30. – № 11. – С. 567.
- 9 Sakata T., Kawai T. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water // *Chemical Physics Letters*. – 1981. – Т. 80. – № 2. – С. 341-344.
- 10 Wagner F. T., Somorjai G. A. Photocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Production on Strontium Titanate Single Crystals // *Journal of the*

American Chemical Society. – 1980. – T. 102. – № 17. – C. 5494-5502.

11 Rajeshwar K., Chenthamarakshan C. R., Goeringer S., Djukic M. Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation // Pure and Applied Chemistry. – 2001. – T. 73. – № 12. – C. 1849-1860.

12 Choi W. Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications // Catalysis Surveys from Asia. – 2006. – T. 10. – № 1. – C. 16-28.

13 Ng B.-J., Kurnianditia Putri L., Ying Kong X. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Solar Water Splitting // Advanced Science. – 2020. – T. 7. – № 7. – C. 1903171.

14 Song Z., Hisatomi T., Chen S. Visible-Light-Driven Photocatalytic Z-Scheme Overall Water Splitting in La<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>AgS<sub>5</sub>O<sub>7</sub>-based Powder-Suspension System // ChemSusChem. – 2019. – T. 12. – № 9. – C. 1906-1910.

15 Chang X., Wang T., Gong J. CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts // Energy & Environmental Science. – 2016. – T. 9. – № 7. – C. 2177-2196.

16 Ali M., Zhou F., Chen K. ARTICLE Nanostructured photoelectrochemical solar cell for nitrogen reduction using plasmon-enhanced black silicon // Nature Communications. – 2016.

17 Zou Y., Shi J., Ma D. Fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/C-TiO<sub>2</sub> Hollow Structures as Visible-Light-Driven Z-Scheme Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution // ChemCatChem. – 2017. – T. 9. – № 19. – C. 3752-3761.

18 Corrigan N., Shanmugam S., Xu J., Boyer C. Photocatalysis in organic and polymer synthesis. // Chemical Society Reviews. – 2016. – T. 45. – № 22. – C. 6165-6212.

19 Pieber B., Malik J. A., Cavedon C. Semi-heterogeneous Dual Nickel/Photocatalysis using Carbon Nitrides: Esterification of Carboxylic Acids with Aryl Halides // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58. –

№ 28. – C. 9575-9580.

20 Wang H., Jiang S., Chen S. Enhanced Singlet Oxygen Generation in Oxidized Graphitic Carbon Nitride for Organic Synthesis // *Advanced Materials*. – 2016. – Т. 28. – № 32. – C. 6940-6945.

21 Feng W., Wu G., Li L., Guan N. Solvent-free selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol over modified TiO<sub>2</sub> // *Green Chemistry*. – 2011. – Т. 13. – № 11. – C. 3265.

22 Saravanan R., Gracia F., Stephen A. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis / R. Saravanan, F. Gracia, A. Stephen. – Текст : электронный. – 2017. – С. 19-40. – URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-62446-4\\_2](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-62446-4_2) (дата обращения: 04.07.2024).

23 Wang L., Yu J. Principles of photocatalysis // *Interface Science and Technology*. – 2023. – Т. 35. – С. 1-52.

24 Wen J., Xie J., Chen X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts // *Applied Surface Science*. – 2017. – Т. 391. – С. 72-123.

25 Nguyen V. N. H., Beydoun D., Amal R. Photocatalytic reduction of selenite and selenate using TiO<sub>2</sub> photocatalyst // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2005. – Т. 171. – № 2. – С. 113-120.

26 Lee K. M., Lai C. W., Ngai K. S. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review // *Water Research*. – 2016. – Т. 88. – С. 428-448.

27 Maji S. K., Mukherjee N., Mondal A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles // *Polyhedron*. – 2012. – Т. 33. – № 1. – С. 145-149.

28 Chellia P., Wabaidur S. M., Sharma H. P. Photocatalytic Organic Contaminant Degradation of Green Synthesized ZrO<sub>2</sub> NPs and Their Antibacterial Activities // *Separations 2023*, Vol. 10, Page 156. – 2023. – Т. 10. – № 3. – С. 156.

29 Solis-Casados D. A., Escobar-Alarcon L., Infantes-Molina A. Synthesis and Characterization of Ag-Modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photocatalytic Materials // *Journal of*

Chemistry. – 2017. – T. 2017. – № 1. – C. 5849103.

30 Su K., Liu H., Gao Z. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Based Photocatalysts // *Advanced Science*. – 2021. – T. 8. – № 8. – C. 2003156.

31 Adhikari S., Sarath Chandra K., Kim D. H. Understanding the morphological effects of WO<sub>3</sub> photocatalysts for the degradation of organic pollutants // *Advanced Powder Technology*. – 2018. – T. 29. – № 7. – C. 1591-1600.

32 Sun X., Zhang X., Xie Y. Surface Defects in Two-Dimensional Photocatalysts for Efficient Organic Synthesis // *Matter*. – 2020. – T. 2. – № 4. – C. 842-861.

33 Zhou W., Fu H. Defect-mediated electron–hole separation in semiconductor photocatalysis // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2018. – T. 5. – № 6. – C. 1240-1254.

34 Bai S., Zhang N., Gao C. Defect engineering in photocatalytic materials // *Nano Energy*. – 2018. – T. 53. – C. 296-336.

35 Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides // *Science*. – 2001. – T. 293. – № 5528. – C. 269-271.

36 Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> Powders // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – T. 107. – № 23. – C. 5483-5486.

37 Lanterna A. E., Elhage A., Scaiano J. C. Heterogeneous photocatalytic C–C coupling: mechanism of plasmon-mediated reductive dimerization of benzyl bromides by supported gold nanoparticles // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – T. 5. – № 9. – C. 4336-4340.

38 Japa M., Tantraviwat D., Phasayavan W. Simple preparation of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> and its performance in selective oxidation of benzyl alcohol and benzylamine under visible light // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – T. 610. – C. 125743.

39 Shi Q., Zhang X., Liu X. In-situ exfoliation and assembly of 2D/2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(B) hierarchical microflower: Enhanced photo-oxidation of benzyl

alcohol under visible light // Carbon. – 2022. – T. 196. – C. 401-409.

40 Malathi A., Madhavan J., Ashokkumar M. A review on BiVO<sub>4</sub> photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications // Applied Catalysis A: General. – 2018. – T. 555. – C. 47-74.

41 Zhou L., Wang W., Liu S. A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO<sub>4</sub> photocatalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – T. 252. – № 1-2. – C. 120-124.

42 Zhang K., Guo L. Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production // Catalysis Science & Technology. – 2013. – T. 3. – № 7. – C. 1672-1690.

43 Muniyappa M., Kalegowda S. N., Shetty M. Cocatalyst free nickel sulphide nanostructure for enhanced photocatalytic hydrogen evolution // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – T. 47. – № 8. – C. 5307-5318.

44 Xiang Q., Yu J., Jaroniec M. Graphene-based semiconductor photocatalysts // Chemical Society Reviews. – 2012. – T. 41. – № 2. – C. 782-796.

45 Huang C., Li B., Tung C. H. Photocatalysis with Quantum Dots and Visible Light for Effective Organic Synthesis // Chemistry – A European Journal. – 2018. – T. 24. – № 45. – C. 11530-11534.

46 Yao S., Yuan X., Jiang L. Recent Progress on Fullerene-Based Materials: Synthesis, Properties, Modifications, and Photocatalytic Applications // Materials 2020, Vol. 13, Page 2924. – 2020. – T. 13. – № 13. – C. 2924.

47 Jitputti J., Suzuki Y., Yoshikawa S. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution // Catalysis Communications. – 2008. – T. 9. – № 6. – C. 1265-1271.

48 Hoang S., Gao P. X. Nanowire Array Structures for Photocatalytic Energy Conversion and Utilization: A Review of Design Concepts, Assembly and Integration, and Function Enabling // Advanced Energy Materials. – 2016. – T. 6. – № 23. – C. 1600683.

49 Ben-Shahar Y., Banin U. Hybrid Semiconductor–Metal Nanorods as Photocatalysts / Y. Ben-Shahar, U. Banin. – Текст : электронный. – 2017. –

C. 149-174. – URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-51192-4\\_7](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-51192-4_7) (дата обращения: 26.09.2024).

50 Wang S. H., Chen T. K., Rao K. K. Nanocolumnar titania thin films uniquely incorporated with carbon for visible light photocatalysis // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – Т. 76. – № 3-4. – С. 328-334.

51 Cao S., Yu J. Carbon-based H<sub>2</sub>-production photocatalytic materials // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2016. – Т. 27. – С. 72-99.

52 Lee K., Yoon H., Ahn C. Strategies to improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: 3D nanostructuring and heterostructuring with graphitic carbon nanomaterials // *Nanoscale*. – 2019. – Т. 11. – № 15. – С. 7025-7040.

53 Zhang J. H., Gong Y. N., Wang H. J. Ordered heterogeneity of molecular photosensitizer toward enhanced photocatalysis // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2022. – Т. 119. – № 11. – С. e2118278119.

54 Xu Z., Shi W., Shi Y. Carbon dots as solid-state electron mediator and electron acceptor in S-scheme heterojunction for boosted photocatalytic hydrogen evolution // *Applied Surface Science*. – 2022. – Т. 595. – С. 153482.

55 Pirsahab M., Asadi A., Sillanpää M. Application of carbon quantum dots to increase the activity of conventional photocatalysts: A systematic review // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – Т. 271. – С. 857-871.

56 Avouris P. Graphene: Electronic and photonic properties and devices // *Nano Letters*. – 2010. – Т. 10. – № 11. – С. 4285-4294. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl102824h> (дата обращения: 25.09.2024).

57 Pastrana-Martínez K. M., Morales-Torres S., Figueiredo J. L. Graphene photocatalysts // *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*. – 2018. – С. 79-101.

58 Lu G., Yu K., Wen Z. Semiconducting graphene: converting graphene from semimetal to semiconductor // *Nanoscale*. – 2013. – Т. 5. – № 4. – С. 1353-1368.

- 59 Zeng Q., Wang H., Fu W. Band Engineering for Novel Two-Dimensional Atomic Layers // *Small*. – 2015. – T. 11. – № 16. – C. 1868-1884.
- 60 Wang H. X., Wang Q., Zhou K. G. Graphene in Light: Design, Synthesis and Applications of Photo-active Graphene and Graphene-Like Materials // *Small*. – 2013. – T. 9. – № 8. – C. 1266-1283.
- 61 Ohta T., Bostwick A., Seyller T. Controlling the electronic structure of bilayer graphene // *Science*. – 2006. – T. 313. – № 5789. – C. 951-954..
- 62 Li X., Yu J., Wang S. Graphene in Photocatalysis: A Review // *Small*. – 2016. – T. 12. – № 48. – C. 6640-6696.
- 63 Novoselov K. S., Geim A .K., Morozov S. V. Electric field in atomically thin carbon films // *Science*. – 2004. – T. 306. – № 5696. – C. 666-669.
- 64 Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. L. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene // *Nature* 2005 438:7065. – 2005. – T. 438. – № 7065. – C. 201-204.
- 65 Novoselov K. S., McCann E., Morozov S. V. Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene // *Nature Physics* 2006 2:3. – 2006. – T. 2. – № 3. – C. 177-180.
- 66 Novoselov K. S., Jiang Z., Zhang Y. Room-temperature quantum Hall effect in graphene // *Science (New York, N.Y.)*. – 2007. – T. 315. – № 5817. – C. 1379.
- 67 Novoselov K. S., Geim A .K., Morozov S. V. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // *Nature*. – 2005. – T. 438. – № 7065. – C. 197-200.
- 68 Balandin A. A., Ghosh S., Bao W. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // *Nano Letters*. – 2008. – T. 8. – № 3. – C. 902-907.
- 69 Balandin A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials // *Nature Materials* 2011 10:8. – 2011. – T. 10. – № 8. – C. 569-581.
- 70 Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // *Science*. – 2008. – T. 320. – № 5881. – C. 1308.

71 Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // *Solid State Communications*. – 2008. – Т. 146. – № 9-10. – С. 351-355.

72 Du X., Skachko I., Barker A. Approaching ballistic transport in suspended graphene // *Nature Nanotechnology* 2008 3:8. – 2008. – Т. 3. – № 8. – С. 491-495.

73 Wu Z. S., Ren W., Gao L. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation // *ACS Nano*. – 2009. – Т. 3. – № 2. – С. 411-417.

74 Stoller M. D., Park S., Yanwu Z. Graphene-Based ultracapacitors // *Nano Letters*. – 2008. – Т. 8. – № 10. – С. 3498-3502.

75 Lee C., Wei X., Kysar J. W. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science*. – 2008. – Т. 321. – № 5887. – С. 385-388.

76 Graphene calling / Текст : электронный // *Nature Materials* 2007 6:3. – 2007. – Т. 6. – № 3. – С. 169-169. – URL: <https://www.nature.com/articles/nmat1858> (дата обращения: 25.09.2024).

77 Lazar P., Karlický F., Jurecka P. Adsorption of small organic molecules on graphene // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Т. 135. – № 16. – С. 6372-6377.

78 Chandra V., Park J., Chun Y. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal // *ACS Nano*. – 2010. – Т. 4. – № 7. – С. 3979-3986.

79 Nguyen D. D., Tai N. H., Lee S. B. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – Т. 5. – № 7. – С. 7908-7912.

80 Li X., Yu J., Wageh S. Graphene in Photocatalysis: A Review // *Small*. – 2016. – Т. 12. – № 48. – С. 6640-6696.

81 Krishnamoorthy K., Mohan R., Kim S. J. Graphene oxide as a

photocatalytic material // Applied Physics Letters. – 2011. – Т. 98. – № 24.

82 Suresh R., Mangalaraja R. V., Mansilla H. D. Reduced Graphene Oxide-Based Photocatalysis / R. Suresh, R. V. Mangalaraja, H. D. Mansilla [и др.]. – Текст : электронный. – 2020. – С. 145-166. – URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-15608-4\\_6](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-15608-4_6) (дата обращения: 26.09.2024).

83 Sajna M. S., Simon S. M., Unnikrishnan N. V. An Overview of Graphene-Based 2D/3D Nanostructures for Photocatalytic Applications // Topics in Catalysis 2021. – 2022. – Т. 1. – С. 1-25.

84 Kudin K. N., Ozbas B., Schniepp H. C. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets // Nano Letters. – 2008. – Т. 8. – № 1. – С. 36-41.

85 Lahaye R. J. W. E., Jeong H. K., Park C. Y. Density functional theory study of graphite oxide for different oxidation levels // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2009. – Т. 79. – № 12. – С. 125435.

86 Shen Y., Yang S., Zhou P. Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level // Carbon. – 2013. – Т. 62. – С. 157-164.

87 Mondal A., Prabhakaran A., Gupta S. Boosting Photocatalytic Activity Using Reduced Graphene Oxide (RGO)/Semiconductor Nanocomposites: Issues and Future Scope // ACS Omega. – 2021. – Т. 6. – № 13. – С. 8734-8743.

88 Low J., Yu J., Ho W. Graphene-Based Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction to Solar Fuel // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2015. – Т. 6. – № 21. – С. 4244-4251.

89 Ahmad H., Kamarudin S. K., Minggu L. J. Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Т. 43. – С. 599-610.

90 Mohd Shah N. R. A., Mohamad Yunus R., Rosman N. N. Current progress on 3D graphene-based photocatalysts: From synthesis to photocatalytic hydrogen production // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 46.

– № 14. – C. 9324-9340.

91 Kasap S., Kaya I. I., Repp S. Superbat: battery-like supercapacitor utilized by graphene foam and zinc oxide (ZnO) electrodes induced by structural defects // *Nanoscale Advances*. – 2019. – T. 1. – № 7. – C. 2586-2597.

92 Yang M. Q., Zhang N., Pagliaro M. Artificial photosynthesis over graphene–semiconductor composites. Are we getting better? // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43. – № 24. – C. 8240-8254.

93 Zhang N., Yang M. Q., Liu S. Waltzing with the Versatile Platform of Graphene to Synthesize Composite Photocatalysts // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115. – № 18. – C. 10307-10377.

94 Han C., Yang M. Q., Zhang N. Enhancing the visible light photocatalytic performance of ternary CdS–(graphene–Pd) nanocomposites via a facile interfacial mediator and co-catalyst strategy // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – T. 2. – № 45. – C. 19156-19166.

95 Xie X., Kretschmer K., Wang G. Advances in graphene-based semiconductor photocatalysts for solar energy conversion: fundamentals and materials engineering // *Nanoscale*. – 2015. – T. 7. – № 32. – C. 13278-13292.

96 Xie X., Zhang N., Tang Z. R. An adaptive geometry regulation strategy for 3D graphene materials: towards advanced hybrid photocatalysts // *Chemical Science*. – 2018. – T. 9. – № 47. – C. 8876-8882.

97 Wu G., Thind S. S., Wen J. A novel nanoporous  $\alpha$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with superior high visible light activity // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – T. 142-143. – C. 590-597.

98 Sciortino A., Mauro N., Buscarino G.  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocrystals: Carbon Dots with Extraordinary Morphological, Structural, and Optical Homogeneity // *Chemistry of Materials*. – 2018. – T. 30. – № 5. – C. 1695-1700.

99 Xu Y., Gao S. P. Band gap of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the GW approximation // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – T. 37. – № 15. – C. 11072-11080.

100 Lei X., Boukhvalov D. W., Zatsopin A. F. First-Principles Modeling of

Atomic Structure and Chemical and Optical Properties of  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // C 2019, Vol. 5, Page 58. – 2019. – T. 5. – № 4. – C. 58.

101 Venkatesh N., Murugadoss G., Mohamed A. A. A. A Novel Nanocomposite Based on Triazine Based Covalent Organic Polymer Blended with Porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Photo Catalytic Dye Degradation of Rose Bengal and Fast Green // Molecules 2022, Vol. 27, Page 7168. – 2022. – T. 27. – № 21. – C. 7168

102 Chouhan R. S., Jerman I., Heath D. Emerging tri-s-triazine-based graphitic carbon nitride: A potential signal-transducing nanostructured material for sensor applications // Nano Select. – 2021. – T. 2. – № 4. – C. 712-743.

103 Gracia J., Kroll P. Corrugated layered heptazine-based carbon nitride: the lowest energy modifications of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ground state // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – T. 19. – № 19. – C. 3013-3019.

104 Zambon A., Mouesca J. M., Gheorghiu C. s -Heptazine oligomers: promising structural models for graphitic carbon nitride // Chemical Science. – 2016. – T. 7. – № 2. – C. 945-950.

105 Zhao Y., Zhang J., Qu L. Graphitic Carbon Nitride/Graphene Hybrids as New Active Materials for Energy Conversion and Storage // ChemNanoMat. – 2015. – T. 1. – № 5. – C. 298-318.

106 Lv Q., Cao C., Li C. Formation of crystalline carbon nitride powder by a mild solvothermal method // Journal of Materials Chemistry. – 2003. – T. 13. – № 6. – C. 1241-1243.

107 Cao C. B., Lv Q., Zhu H. S. Carbon nitride prepared by solvothermal method // Diamond and Related Materials. – 2003. – T. 12. – № 3-7. – C. 1070-1074.

108 Guo J., Lin Y., Huang H. One-pot fabrication of fluorescent carbon nitride nanoparticles with high crystallinity as a highly selective and sensitive sensor for free chlorine// Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – T. 244. – C. 965-971.

109 Lu T. R., Kuo C. T., Yang J. R. High purity nano-crystalline carbon nitride films prepared at ambient temperature by ion beam sputtering // Surface and

Coatings Technology. – 1999. – Т. 115. – № 2-3. – С. 116-122.

110 Liu D. G., Bai W. Q., Pan Y. J. Crystalline carbon nitride film synthesized by ion beam assisted magnetron sputtering and thermal annealing in nitrogen gas // *Diamond and Related Materials*. – 2015. – Т. 55. – С. 102-107.

111 Kuo C. T., Wu J. Y., Lu T. R. Synthesizing crystalline carbon nitrides by using two different bio-molecular materials // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – Т. 72. – № 2. – С. 251-257.

112 Kuo C. T., Chen L. C., Chen K. H. Effect of target materials on crystalline carbon nitride film preparation by ion beam sputtering // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Т. 8. – № 8-9. – С. 1724-1729.

113 Yang L., May P. W., Yin L. Direct growth of highly organized crystalline carbon nitride from liquid-phase pulsed laser ablation // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Т. 18. – № 21. – С. 5058-5064.

114 Li D., Lopez S., Chung Y. W. Ionized magnetron sputter deposition of amorphous carbon nitride thin films // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1995. – Т. 13. – № 3. – С. 1063-1066.

115 Lu T. R., Kuo C. T., Chen T. M. Preparation of a novel target material for carbon nitride film deposition // *Thin Solid Films*. – 1997. – Т. 308-309. – № 1-4. – С. 126-129.

116 Cui Y., Zhang J., Zhang G. Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution / Y. Cui, J. Zhang, G. Zhang [и др.]. – Текст : электронный // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Т. 21. – № 34. – С. 13032-13039.

117 Su Q., Sun J., Wang J. Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO<sub>2</sub> conversion into cyclic carbonates // *Catalysis Science & Technology*. – 2014. – Т. 4. – № 6. – С. 1556-1562.

118 Guo Q., Xie Y., Wang X. Characterization of well-crystallized graphitic carbon nitride nanocrystallites via a benzene-thermal route at low temperatures // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Т. 380. – № 1-2. – С. 84-87.

119 Saman F. Review on synthesis and modification of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for

photocatalytic H<sub>2</sub> production // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Т. 77. – С. 1090-1116.

120 McDermott E. J. Band gap tuning in poly(triazine imide), a nonmetallic photocatalyst // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117. – № 17. – С. 8806-8812.

121 Fettkenhauer C. Novel carbon nitride composites with improved visible light absorption synthesized in ZnCl<sub>2</sub>-based salt melts // RSC Advances. – 2014. – Т. 4. – № 77. – С. 40803-40811.

122 Fettkenhauer C., Clavel G., Kailasam K. Facile synthesis of new, highly efficient SnO<sub>2</sub>/carbon nitride composite photocatalysts for the hydrogen evolution reaction // Green Chemistry. – 2015. – Т. 17. – № 6. – С. 3350-3361.

123 Fettkenhauer C., Wang X., Kailasam K. Synthesis of efficient photocatalysts for water oxidation and dye degradation reactions using CoCl<sub>2</sub> eutectics // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Т. 3. – № 42. – С. 21227-21232.

124 Bojdys M. J. Porous, Fluorescent, Covalent Triazine-Based Frameworks Via Room-Temperature and Microwave-Assisted Synthesis / M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak. – Текст : электронный. – URL: <https://www.researchgate.net/publication/223970189> (дата обращения: 25.09.2024).

125 Kessler F. K. Functional carbon nitride materials — design strategies for electrochemical devices // Nature Reviews Materials 2017 2:6. – 2017. – Т. 2. – № 6. – С. 1-17.

126 Liang X., Xue S., Yang C. The Directional Crystallization Process of Poly (triazine imide) Single Crystals in Molten Salts // Angewandte Chemie International Edition. – 2023. – Т. 62. – № 14. – С. e202216434.

127 Gong X. Q., Selloni A., Batzill M. Steps on anatase TiO<sub>2</sub>(101) // Nature Materials 2006 5:8. – 2006. – Т. 5. – № 8. – С. 665-670.

128 Nowotny M. K. Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts // Journal of Physical

Chemistry C. – 2008. – T. 112. – № 14. – C. 5275-5300.

129 Hong Z. Enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over nitrogen-deficient graphitic carbon nitride // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – T. 1. – № 38. – C. 11754-11761.

130 Lau V. W. H., Mesch M. B., Duppel V. Low-molecular-weight carbon nitrides for solar hydrogen evolution // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – № 3. – C. 1064-1072.

131 Chen C. C. Carbon Vacancy-Modified Carbon Nitride Allotropic Composite for Solar Hydrogen Generation Coupled with Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2023. – T. 11. – № 16. – C. 6435-6444.

132 Song H., Luo L., Wang S. Advances in poly(heptazine imide)/poly(triazine imide) photocatalyst // Chinese Chemical Letters. – 2024. – T. 35. – № 10. – C. 109347.

133 Lima M. J. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using metal-loaded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts // Catalysis Today. – 2017. – T. 287. – C. 70-77.

134 Bellardita M. Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in water by using P-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – T. 220. – C. 222-233.

135 Ding F., Chen P., Liu F. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> of 0D/2D heterostructure as efficient photocatalyst for selective oxidation of aromatic alkanes // Applied Surface Science. – 2019. – T. 490. – C. 102-108.

136 Juntrapirom S., Anuchai S., Thongsook O. Photocatalytic activity enhancement of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr in selective transformation of primary amines to imines and its reaction mechanism // Chemical Engineering Journal. – 2020. – T. 394. – C. 124934.

137 Shi Q., Zhang X., Li Z. Plasmonic Au Nanoparticle of a Au/TiO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction Boosts up Photooxidation of Benzyl Alcohol Using LED Light // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2023. – T. 15. – № 25. – C. 30161-30169.

138 Yu J., Yu J. C., Leung M. K. P. Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania / *Journal of Catalysis*. – 2003. – T. 217. – № 1. – C. 69-78.

139 Dai G., Yu J., Liu G. Synthesis and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of p - N junction BiOI/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – T. 115. – № 15. – C. 7339-7346.

140 Yu J., Low J., Xiao W. Enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-Reduction activity of anatase TiO<sub>2</sub> by Coexposed {001} and {101} facets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – T. 136. – № 25. – C. 8839-8842.

141 Li Q., Guo B., Yu J. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133. – № 28. – C. 10878-10884.

142 Qi K., Cheng B., Yu J. A review on TiO<sub>2</sub>-based Z-scheme photocatalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – T. 38. – № 12. – C. 1936-1955.

143 Huang H., Liu C., Ou H. Self-sacrifice transformation for fabrication of type-I and type-II heterojunctions in hierarchical Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient visible-light photocatalysis // *Applied Surface Science*. – 2019. – T. 470. – C. 1101-1110.

144 Li Y., Wang X., Huo H. A novel binary visible-light-driven photocatalyst type-I CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions coupling with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Synthesis, characterization, photocatalytic activity for Reactive Blue 19 degradation and mechanism analysis // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – T. 587. – C. 124322.

145 Paul T., Das D., Das B. K. CsPbBrCl<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> type II heterojunction as efficient visible range photocatalyst // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – T. 380. – C. 120855.

146 Humayun M., Ullah H., Hu C. Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution Performance of the Type-II FeTPPCl/Porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction: Experimental and Density Functional Theory Studies // *ACS Applied Materials and Interfaces*. –

2023.

147 Wang Q. Artificial photosynthesis of ethanol using type-II g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnTe heterojunction in photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction system // *Nano Energy*. – 2019. – T. 60. – C. 827-835.

148 Kormann C. Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1989. – T. 48. – № 1. – C. 161-169.

149 Vignesh S., Kim H. Interfacial coupling effects in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite magnetically separable heterojunction with upgraded Z-scheme photocatalytic performance of mixed organic pollutant degradation // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – T. 169. – C. 110869.

150 Bai J., Zhou B. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications // *Chemical Reviews*. – 2014. – T. 114. – № 19. – C. 10131-10176.

151 El-Akaad S., Morozov R., Golovin M. A novel electrochemical sensor for the detection of fipronil and its toxic metabolite fipronil sulfone using TiO<sub>2</sub>-polytriazine imide submicrostructured composite as an efficient electrocatalyst // *Talanta*. – 2022. – T. 238. – C. 123025.

152 Marci G. Polymeric carbon nitride (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as heterogeneous photocatalyst for selective oxidation of alcohols to aldehydes // *Catalysis Today*. – 2018. – T. 315. – C. 126-137.

153 Sharma M., Vaidya S., Ganguli A. K. Enhanced photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for degradation of Rhodamine B dye // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2017. – T. 335. – C. 287-293.

154 Jo W. K., Natarajan T. S. Influence of TiO<sub>2</sub> morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for isoniazid degradation // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – T. 281. – C. 549-565.

155 Li X., Lyu S., Lang X. Superoxide generated by blue light photocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> for selective conversion of amines // *Environmental*

Research. – 2021. – T. 195. – C. 110851.

156 Mohammadi M. Selective Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol at Ambient Conditions using Spray-Dried g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Granules // *Molecular Catalysis*. – 2020. – T. 490. – C. 110927.

157 Matias M. L. Microwave Synthesis of Visible-Light-Activated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts // *Nanomaterials*. – 2023. – T. 13. – № 6. – C. 1090.

158 Konstas P. S., Konstantinou I., Petrakis D. Synthesis, Characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterojunctions and Photocatalytic Activity for Organic Pollutants Degradation // *Catalysts* 2018, Vol. 8, Page 554. – 2018. – T. 8. – № 11. – C. 554.

159 Yuan X., Zhou C., Jing Q. Facile Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets/ZnO Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity in Reduction of Aqueous Chromium(VI) under Visible Light // *Nanomaterials* 2016, Vol. 6, Page 173. – 2016. – T. 6. – № 9. – C. 173.

160 Ismael M. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – T. 846. – C. 156446.

161 Qu A., Xu X., Xie H. Effects of calcining temperature on photocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites for hydrogen evolution from water // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – T. 80. – C. 167-176.

162 Li C., Sun Z., Xue Y. A facile synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalysts by sol-gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – T. 27. – № 2. – C. 330-337.

163 Wu Y., Meng D., Guo Q. Study on TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-Scheme heterojunction photocatalyst for enhanced formaldehyde decomposition // *Optical Materials*. – 2022. – T. 126. – C. 112213.

164 Li C., Sun Z., Zhang W. Highly efficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and *S. aureus* // *Applied Catalysis B*:

Environmental. – 2018. – T. 220. – C. 272-282.

165 Tian Y., Chang B., Lu J. Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activities // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2013. – T. 5. – № 15. – C. 7079-7085.

166 Chou S. Y., Chen C. C., Dai Y. M. Novel synthesis of bismuth oxyiodide/graphitic carbon nitride nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity // RSC Advances. – 2016. – T. 6. – № 40. – C. 33478-33491.

167 Zhu J., Zheng W., He B. Characterization of Fe–TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – T. 216. – № 1. – C. 35-43.

168 Vogel M., Kellner R., Mermet J.-M. Analytical Chemistry. A Modern Approach to Analytical Science // Analytical and Bioanalytical Chemistry 2006 385:6. – 2006. – T. 385. – № 6. – C. 1033-1034.

169 Galbavy E. S., Ram K., Anastasio C. 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2010. – T. 209. – № 2-3. – C. 186-192.

170 Willett K. L., Hites R. A. Chemical Actinometry: Using o-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments // Journal of Chemical Education. – 2000. – T. 77. – № 7. – C. 900-902.

171 Zhu Z., Pan H., Murugananthan M. Visible light-driven photocatalytically active g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material for enhanced generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – T. 232. – C. 19-25.

172 Yang J., Liang Y., Li K. One-step synthesis of novel K<sup>+</sup> and cyano groups decorated triazine-/heptazine-based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tubular homojunctions for boosting photocatalytic H<sub>2</sub> evolution // Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – T. 262. – C. 118252.

173 Hellgren N., Haasch R. T., Schmidt S. Interpretation of X-ray

photoelectron spectra of carbon-nitride thin films: New insights from in situ XPS // Carbon. – 2016. – Т. 108. – С. 242-252.

174 Hansen S. H., Sydnes L. K., Wiggen U. Photochemical Oxidation of Benzyl Alcohol. // Acta Chemica Scandinavica. – 1989. – Т. 43. – С. 395-398.

175 Cermenati L., Fagnoni M., Albini A. TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed reactions of some benzylic donors / L. Cermenati, M. Fagnoni, A. Albini. – Текст : электронный // <https://doi.org/10.1139/v03-048>. – 2011. – Т. 81. – № 6. – С. 560-566. – URL: <https://cdnsiencepub.com/doi/10.1139/v03-048> (дата обращения: 26.09.2024).

176 Theivasanthi T., Alagar M. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight / T. Theivasanthi, M. Alagar. – Текст : электронный. – 2013. – URL: <https://arxiv.org/abs/1307.1091v1> (дата обращения: 16.06.2024).

177 Zhang B., Wang Q., Zhuang J. Molten salt assisted in-situ synthesis of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and adsorption ability // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2018. – Т. 362. – С. 1-13.

178 Horvath-Bordon E., Kroke E., Svoboda I. Alkalicyamelurates {,} M<sub>3</sub>[C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>]·xH<sub>2</sub>O {,} M = Li {,} Na {,} K {,} Rb {,} Cs: UV-luminescent and thermally very stable ionic tri-s-triazine derivatives // Dalton Trans. – 2004. – № 22. – С. 3900-3908.

179 Wang Y., Fiaz M., Kim J. Kinetic Evidence for Type-II Heterojunction and Z-Scheme Interactions in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>Nanotube-Based Photocatalysts in Photocatalytic Hydrogen Evolution // ACS Applied Energy Materials. – 2023. – Т. 6. – № 10. – С. 5197-5206.

180 Wei S., Wang F., Yan P. Interfacial coupling promoting hydrogen sulfide splitting on the staggered type II g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/r-TiO<sub>2</sub> heterojunction // Journal of Catalysis. – 2019. – Т. 377. – С. 122-132.

181 Zhao L., Zhang B., Xiao X. Roles of the active species involved in the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde on TiO<sub>2</sub> under UV light: Experimental and DFT studies // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.

– 2016. – T. 420. – C. 82-87.

182 Giannakoudakis D. A., Qayyum A., Barczak M. Mechanistic and kinetic studies of benzyl alcohol photocatalytic oxidation by nanostructured titanium (hydro)oxides: Do we know the entire story? // *Applied Catalysis B: Environmental*.

– 2023. – T. 320. – C. 121939.