

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Козлов Даниил Андреевич

**Композитные материалы на основе оксида вольфрама и
графитоподобного нитрида углерода для применения в фотокатализе**

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на Факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова и в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научные руководители: **Гаршев Алексей Викторович**

кандидат химических наук

Иванов Владимир Константинович

доктор химических наук, академик РАН

Официальные

оппоненты:

Белкова Наталия Викторовна

доктор химических наук,

главный научный сотрудник

ФГБУН Института элементоорганических

соединений им. А.Н. Несмеянова Российской

академии наук

Попков Вадим Игоревич

кандидат химических наук,

ведущий научный сотрудник

ФГБУН Физико-технического института

им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии растворов

им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «9» октября 2025 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета 01.4.015.94 при ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д.31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://igic.ras.ru/>

Автореферат разослан «28» августа 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 01.4.015.94,

кандидат химических наук



Рюмин М.А.

Общая характеристика работы

Актуальность

Исследование фотокаталитически активных материалов представляет значительный научный и практический интерес для решения глобальных экологических и энергетических задач. К числу ключевых технологических процессов, требующих разработки эффективных фотокатализаторов, относят очистку воздуха и воды от органических загрязнений, а также генерацию экологически чистого топлива в результате фотокаталитического расщепления воды и восстановления диоксида углерода. На протяжении последних десятилетий основное внимание исследователей было сосредоточено на оксидных фотокатализаторах, таких как оксиды титана и цинка, что обусловлено их высокой химической стабильностью в агрессивных средах. Тем не менее, такие материалы обладают относительно низкой фотокаталитической активностью, в особенности при облучении светом видимого диапазона.

Одним из наиболее перспективных альтернативных фотокатализаторов считают графитоподобный нитрид углерода¹ (g-C₃N₄) и композиты на его основе. Графитоподобный нитрид углерода представляет собой слоистый полупроводниковый материал n-типа, который характеризуется узкой запрещенной зоной (менее 2,7 эВ), что обеспечивает необходимое для инициирования фотокаталитических процессов поглощение электромагнитного излучения видимого диапазона. Край зоны проводимости графитоподобного нитрида углерода обладает высоким отрицательным потенциалом относительно стандартного водородного электрода, благодаря чему данный материал рассматривается как эффективный фотокатализатор в реакциях фотокаталитического восстановления углекислого газа до углеводородов, выделения водорода из воды и синтеза пероксида водорода. Немаловажными преимуществами использования графитоподобного нитрида углерода являются простота синтеза этого материала, низкая стоимость и отсутствие в его составе редких элементов. Тем не менее, за счет низкой проводимости как внутри индивидуального слоя g-C₃N₄, так и между слоями, а также высокой скорости рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар, фотокаталитическая активность немодифицированного графитоподобного нитрида углерода невысока.

Существует ряд подходов, направленных на увеличение фотокаталитической активности материалов на основе g-C₃N₄, среди которых можно особо выделить допирование различными катионами, а также формирование композитов с полупроводниковыми или металлическими наночастицами.

¹ В большинстве работ, в которых структура и состав нитридов углерода исследуются комплексно, установлено образование мелона (C₆N₉H₃), а не двумерного нитрида углерода (C₃N₄). Тем не менее, учитывая распространённость термина «графитоподобный нитрид углерода» и сокращения g-C₃N₄, в данной работе использована эта терминология.

В результате допирования графитоподобного нитрида углерода катионами щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+) формируются схожие с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ структуры – политриазинимиды и полигептазинимиды щелочных металлов, в которых триазиновые и гептазиновые циклы образуют двумерные слои. Установлено, что полигептазинимиды щелочных металлов демонстрируют значительно большие величины фотокаталитической активности по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и политриазинимидами, что вызвано присутствием катионов, увеличивающих проводимость между слоями. Несмотря на то, что для этих соединений продемонстрированы высокие значения фотокаталитической активности, зачастую они формируются в виде неоднородных продуктов в смеси с политриазинимидами, что обуславливает необходимость разработки методов синтеза однофазных полигептазинимидов и политриазинимидов щелочных металлов.

При создании композитных фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в качестве перспективных компонентов могут выступать оксиды вольфрама. В отличие от графитоподобного нитрида углерода, края валентной зоны и зоны проводимости оксидов вольфрама характеризуются высоким положительным потенциалом, вследствие чего эти материалы являются эффективными фотокатализаторами в реакциях окисления. Значительная разница в положении зон $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и WO_3 способствует разделению фотогенерированных носителей заряда вблизи контакта этих полупроводниковых фаз благодаря образованию гетероперехода II-типа или формированию S-схемы, что обеспечивает высокие значения фотокаталитической активности композитов $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Целью настоящей работы является создание новых фотокаталитически активных материалов на основе графитоподобного нитрида углерода, полигептазинимидов щелочных металлов, а также композитов $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$, анализ закономерностей их формирования и изучение физико-химических свойств полученных материалов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Установление влияния параметров синтеза графитоподобного нитрида углерода (состав прекурсора, атмосфера, температура и продолжительность термолиза) на выход реакции, а также микроструктуру, состав и фотокаталитическую активность получаемого графитоподобного нитрида углерода.
2. Установление закономерностей формирования полигептазинимидов и политриазинимидов щелочных металлов в результате термолиза меламина в расплавах LiCl , LiCl-KCl , а также разработка метода получения однофазных полигептазинимидов щелочных металлов (Li , Na , K) и оценка их фотокаталитической активности.
3. Изучение особенностей синтеза наночастиц оксида вольфрама в водных растворах в зависимости от величины pH, исследование фазового состава, микроструктуры, фотокаталитической активности и фотохромных свойств полученных продуктов.

4. Разработка одностадийного метода получения композитов $WO_3/g-C_3N_4$, заключающегося в совместном термолизе соответствующих прекурсоров, определение влияния параметров термолиза и состава реакционной смеси на фазовый состав, микроструктуру и фотокаталитическую активность получаемых композитов.

5. Установление закономерностей гидролиза графитоподобного нитрида углерода и определение условий осаждения на его поверхности наночастиц оксида вольфрама в гидротермальных условиях для формирования композитов $WO_3/g-C_3N_4$, исследование фазового состава, микроструктуры и фотокаталитической активности полученных композитов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются графитоподобный нитрид углерода; полигептазинимиды щелочных металлов (Li, Na, K) и политриазинимид лития; образцы оксида вольфрама, синтезированные в гидротермальных условиях, а также разложением метавольфрамата аммония; стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП) золи оксида вольфрама; композиты состава оксид вольфрама/графитоподобный нитрид углерода, синтезированные совместным термолизом прекурсоров, либо осаждением наночастиц оксида вольфрама на поверхность $g-C_3N_4$ в гидротермальных условиях.

Для определения состава и структуры образцов графитоподобного нитрида углерода, полигептазинимидов щелочных металлов (Li, Na, K) и политриазинимида лития, оксидов вольфрама, а также композитов $WO_3/g-C_3N_4$ и $WO_3 \cdot 0,33H_2O/g-C_3N_4$ использовали рентгенофазовый анализ (РФА), растровую (РЭМ) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ, ПРЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), инфракрасную (ИК) спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), метод динамического рассеяния света (ДРС), термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА), элементный (СННО) анализ, низкотемпературную адсорбцию азота, спектроскопию оптического поглощения. Для анализа функциональных свойств полученных образцов проводили измерения фотохромного отклика и фотокаталитической активности (ФКА) в реакциях разложения модельных органических красителей (метилловый оранжевый и метиленовый синий), а также в реакции восстановления кислорода до пероксида водорода.

Научная новизна

1. Впервые показано, что увеличение степени поликонденсации графитоподобного нитрида углерода, достигаемое увеличением температуры и продолжительности термолиза меламина, мочевины или тиомочевины, повышает активность получаемых материалов в реакциях фотокаталитического разложения метиленового синего и фотокаталитического восстановления кислорода до пероксида водорода.

2. Впервые установлено, что в результате термолиза меламина в расплаве хлоридов лития и калия не могут быть получены однофазные образцы

полигептазинимидов щелочных металлов, так как в качестве сопутствующего продукта реакции формируется фаза политриазинимида лития. Показано, что фотокаталитическая активность получаемых термолизом меламина в расплаве хлоридов лития и калия двухфазных образцов монотонно возрастает с увеличением содержания полигептазинимида калия в их составе.

3. Впервые изучена взаимосвязь между фотохромными свойствами наночастиц оксида вольфрама, стабилизированных поливинилпирролидоном, и их фотокаталитической активностью в реакциях обесцвечивания органических красителей (метилового оранжевого и метиленового синего) и восстановления кислорода до пероксида водорода. Доказано, что обесцвечивание органических красителей (метилового оранжевого и метиленового синего) проходит по восстановительному механизму.

4. Впервые установлено, что необходимым условием формирования композитов $WO_3/g-C_3N_4$ в результате совместного термолиза меламина и метавольфрамата аммония является проведение реакции в окислительных условиях в открытом тигле. Показано, что при проведении реакции в условиях недостатка кислорода в закрытом тигле вместо образования композитов $WO_3/g-C_3N_4$ наблюдается частичное восстановление вольфрама в структуре оксида, сопровождаемое допированием материала азотом и углеродом.

5. Впервые изучена эволюция состава и структуры графитоподобного нитрида углерода в ходе его гидролиза в гидротермальных условиях. Определены режимы гидротермальной обработки графитоподобного нитрида углерода в растворе вольфрамата натрия, приводящие к осаждению на его поверхность наночастиц оксида вольфрама, и обеспечивающие формирование композитов $WO_3/g-C_3N_4$.

Практическая значимость работы

1. Разработан оригинальный метод получения однофазных образцов полигептазинимидов щелочных металлов (Li, Na, K), заключающийся в термолизе графитоподобного нитрида углерода в расплавах LiCl, LiCl-NaCl или LiCl-KCl. Показано, что однофазный полигептазинимид калия характеризуется наибольшей фотокаталитической активностью, которая в реакции восстановления кислорода до пероксида водорода достигает $19,2 \text{ ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$, что соответствует квантовой эффективности 62%.

2. Установлены условия формирования стабилизированных поливинилпирролидоном наночастиц оксида вольфрама, а также предложен метод повышения величины фотохромного отклика и фотокаталитической активности полученных образцов, заключающийся в увеличении концентрации катионов натрия в растворе до 1 М.

3. Установлены условия совместного термолиза меламина с метавольфраматом аммония и условия гидротермальной обработки графитоподобного нитрида углерода в водном растворе вольфрамата натрия для получения композитных фотокатализаторов $WO_3/g-C_3N_4$, фотокаталитическая активность которых более чем в 3 раза превосходит

активность однофазных образцов графитоподобного нитрида углерода и оксида вольфрама, полученных в аналогичных условиях.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Зависимость фазового состава, содержания функциональных групп и фотокаталитической активности графитоподобного нитрида углерода, полученного термолизом меламина, мочевины или тиомочевины, от условий синтеза (атмосфера, температура и продолжительность термолиза).
2. Способ и условия синтеза однофазных полигептазинимидов щелочных металлов (Li, Na, K) с использованием графитоподобного нитрида углерода в качестве прекурсора; фотокаталитические свойства полученных однофазных полигептазинимидов щелочных металлов (Li, Na, K).
3. Способ получения стабилизированных поливинилпирролидоном фотохромных золь-оксидов вольфрама; механизмы их фотокаталитической активности и фотохромного отклика.
4. Условия формирования композитов $WO_3/g-C_3N_4$ в ходе совместного термолиза меламина и метавольфрамата аммония, а также в результате осаждения оксида вольфрама на поверхность графитоподобного нитрида углерода в гидротермальных условиях; зависимость фотокаталитической активности полученных композитных фотокатализаторов $WO_3/g-C_3N_4$ от содержания оксида вольфрама в составе.

Апробация работы

Основные результаты были представлены на конференции «9th International Colloids Conference» (Испания, Сиджес, 2019), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», «Ломоносов-2021», «Ломоносов-2022», «Ломоносов-2023» (Москва, 2019, 2021-2023), X-XIII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020-2023), XI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2021), 4-ой Международной онлайн-конференции по наноматериалам IOCN-2023 (дистанционный формат, 2023), Форуме «LUPANSHAN FORUM, advanced energy and nanomaterials» (Гуянь, Китай, 2024). Часть результатов была получена при выполнении проекта РФФИ 20-33-90333.

Личный вклад автора

Основой диссертационной работы стали результаты научных исследований, выполненных автором в 2018-2025 гг. на Факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова и в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных, разработке и реализации всех методов синтеза, включая разработку стратегий получения однофазных образцов графитоподобного нитрида углерода и полигептазинимидов щелочных металлов, композитов $WO_3/g-C_3N_4$ и $WO_3@ПВП$. Автором самостоятельно проведены исследования методами качественного и количественного рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной

микроскопии, ИК-спектроскопии, спектроскопии поглощения в УФ и видимой области. Автором самостоятельно или при его непосредственном руководстве были отработаны методики исследования и проведены измерения фотохромных свойств и фотокаталитической активности образцов в реакциях фотокаталитического разложения модельных органических красителей и фотокаталитического образования пероксида водорода. Детально проанализированы, обработаны и систематизированы полученные результаты; написаны публикации по теме диссертационной работы. Часть работ была выполнена в рамках подготовки выпускных квалификационных работ студентов ФНМ МГУ К.М. Хазовой, К.А. Артамонова и Е.Д. Костиковой, у которых автор являлся научным руководителем. Ряд измерений был проведен совместно с коллегами из других организаций: ИК-спектроскопия (к.х.н. Колесник И.В., ФНМ МГУ), термогравиметрический анализ (к.х.н. Евдокимов П.В., ХФ МГУ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (к.ф.-м.н. Чумаков Р.Г., НИЦ КИ; Садовников А.А., ИНХС РАН), СНН-анализ (к.х.н., Соболев Н.А., ХФ МГУ; к.т.н. Фатюшина Е.В., ИОНХ РАН), малоугловое рентгеновское рассеяние (Копица Г.П., ПИЯФ НИЦ КИ).

Достоверность

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием взаимодополняющих методов физико-химического анализа и воспроизводимостью экспериментальных данных, а также их согласованностью с литературными данными.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 17 научных работах автора, в том числе в 5 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 184 страницах машинописного текста, включая список литературы (361 наименование), 84 рисунка и 13 таблиц.

Основное содержание работы

Текст диссертации состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложения.

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, представлены объекты и методы исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту, приведен список конференций, на которых была проведена апробация работы, и описаны личный вклад автора, достоверность представленных результатов, указаны структура и объем работы.

2. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из 5 разделов. В **первом разделе** приведены основные сведения о гетерогенном фотокатализе. Во **втором разделе** представлены сведения о структуре, физико-химических свойствах, методах получения графитоподобного нитрида углерода, а также о подходах к увеличению его фотокаталитической активности. **Третий раздел** посвящен производным графитоподобного нитрида углерода – полигептазинимидам щелочных металлов и политриазинимида лития, их структуре, методам получения и основным физико-химическим свойствам, в особенности фотокаталитическим. В **четвертом разделе** представлены сведения о физико-химических свойствах оксидов вольфрама, методах их синтеза и фотокаталитической активности, а также их композитов с графитоподобным нитридом углерода. **Пятый раздел** представляет собой краткое заключение из обзора литературы.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части, состоящей из 2 разделов, описаны методы синтеза и анализа материалов, а также представлены методики проведения экспериментов. В **первом разделе** приведено описание способов получения графитоподобного нитрида углерода; полигептазинимидов щелочных металлов (Li, Na, K) и политриазинимида лития; синтеза оксида вольфрама в гидротермальных условиях, а также разложением метавольфрамата аммония; получения стабилизированных поливинилпирролидоном зольей оксида вольфрама; синтеза композитов состава $WO_3/g-C_3N_4$ совместным термолизом прекурсоров, либо осаждением наночастиц оксида вольфрама на поверхность графитоподобного нитрида углерода в гидротермальных условиях. Во **втором разделе** описаны аналитические методы, использованные для исследования состава, структуры и свойств полученных материалов, включающие порошковую рентгеновскую дифракцию, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, термогравиметрический анализ, инфракрасную спектроскопию, комбинационное рассеяние, динамическое рассеяние света, элементный (CHNO) анализ и другие. Также в этом разделе приведены методики измерения фотохромного отклика, фотокаталитической активности в реакции разложения модельных органических красителей и фотокаталитического получения пероксида водорода.

4. Результаты и их обсуждение

Данная глава включает в себя 4 раздела. **Первый раздел** посвящен синтезу графитоподобного нитрида углерода и определению влияния параметров синтеза (тип прекурсора, атмосфера, температура и продолжительность термолиза) на структуру и фотокаталитическую активность получаемого материала. Во **втором разделе** представлены результаты исследования влияния параметров термолиза меламина в

расплаве LiCl-KCl на фазовый состав и фотокаталитическую активность получаемых продуктов синтеза. Здесь же представлена методика получения однофазных образцов полигептазинимидов щелочных металлов (Li, Na, K), результаты исследования их состава, структуры и фотокаталитической активности. **Третий раздел** посвящен получению стабилизированных поливинилпирролидоном наночастиц оксида вольфрама, исследованию их фотохромных и фотокаталитических свойств. В **четвертом разделе** представлены результаты исследования состава, структуры и фотокаталитической активности композитов $WO_3/g-C_3N_4$, полученных совместным термолизом меламина и метавольфрамата аммония, а также композитов $WO_3/g-C_3N_4$ и $WO_3 \cdot 0,33H_2O/g-C_3N_4$, синтезированных осаждением наночастиц оксида вольфрама на поверхность графитоподобного нитрида углерода в гидротермальных условиях.

4.1. Получение, исследование физико-химических и фотокаталитических свойств графитоподобного нитрида углерода

Образцы графитоподобного нитрида углерода получали термолизом меламина, мочевины или тиомочевины при 500-600°C в течение 1-4 ч на воздухе или в потоке азота. Образцы обозначали как $g-C_3N_4(P_T_t_Atm)$, где P – наименование прекурсора (M – меламин, U – мочевина, TU – тиомочевина), T – температура изотермической выдержки (°C), t – продолжительность изотермической выдержки (ч), Atm – атмосфера синтеза (в – воздух, N₂ – азот). Выход реакции образования $g-C_3N_4$ монотонно снижается при росте температуры и продолжительности термообработки, что вызвано термическим разложением $g-C_3N_4$ при температурах синтеза (500-600°C) и подтверждается данными ТГА. По результатам ТГА фиксируется сдвиг в область больших температур степени разложения $g-C_3N_4$, синтезированного термолизом меламина, по сравнению с образцами $g-C_3N_4$, синтезированными термолизом мочевины или тиомочевины. Это может быть вызвано их меньшей степенью поликонденсации. Данные ТГА также указывают на предположительно меньшую степень поликонденсации образцов $g-C_3N_4$, синтезированных термолизом в азоте.

Методами РФА и ИК-спектроскопии полученных образцов было подтверждено формирование структуры графитоподобного нитрида углерода в интервале температур 500-600°C при термолизе на воздухе (рис. 1). При термолизе в атмосфере азота однофазный $g-C_3N_4$ конденсируется при температурах термолиза 550-600°C. Полученные в атмосфере азота образцы характеризуются более уширенными полосами в ИК-спектрах, а также меньшим значением области когерентного рассеяния (ОКР) что свидетельствует о большей разупорядоченности их структуры.

По результатам СНН-анализа образцы, полученные термолизом меламина, мочевины и тиомочевины, содержат существенное количество водорода, а мольное соотношение N/C (1,35-1,53) значительно больше соответствующего стехиометрическому составу C_3N_4 (N/C=1,33).

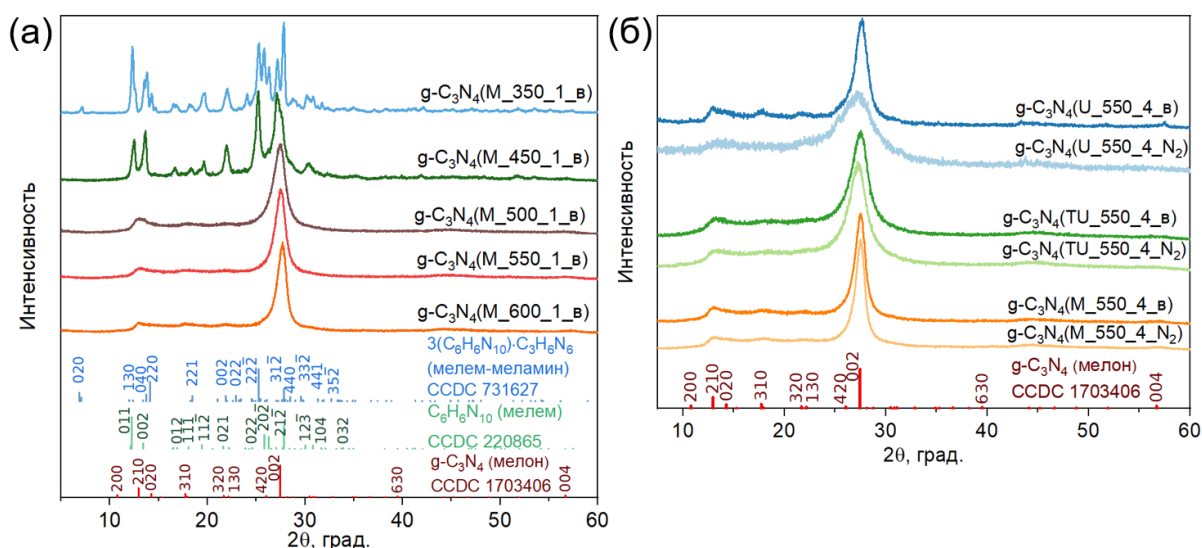


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (а) полученных термолизом меламина на воздухе в течение 1 ч, (б) термолизом меламина, мочевины и тиомочевины при 550°C в течение 4 ч.

Найденный по результатам СНН-анализа состав близок к мелону $\text{C}_3\text{N}_{4,5}\text{H}_{1,5}$, что, как и результаты ИК-спектроскопии, указывает на неполное протекание процесса поликонденсации при термолизе органических прекурсоров. Результаты РФЭС подтверждают высокое содержание аминогрупп на поверхности, равно как и неполную поликонденсацию гептазиновых звеньев. Анализ микроструктуры методом РЭМ показал, что размеры агрегатов в образцах $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных термолизом меламина, много больше размеров агрегатов в образцах $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных термолизом мочевины и тиомочевины. Результаты оценки размеров ОКР и измерения удельной площади поверхности образцов подтверждают меньшую площадь поверхности образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных термолизом меламина.

Таким образом, совокупность данных РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа указывает на то, что основным продуктом термолиза меламина, мочевины и тиомочевины в диапазоне температур $500\text{-}600^\circ\text{C}$ является $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Использование меламина в качестве прекурсора приводит к существенно большим выходам реакции, большим значениям ОКР и меньшему содержанию аминогрупп на поверхности полученного графитоподобного нитрида углерода, однако полученные образцы характеризуются меньшей удельной площадью поверхности. При термолизе прекурсоров в атмосфере азота формируется более разупорядоченная структура с повышенным содержанием аминогрупп на поверхности графитоподобного нитрида углерода, что соответствует меньшей степени поликонденсации гептазиновых колец.

Ширина запрещенной зоны графитоподобного нитрида углерода, полученного термолизом меламина, уменьшается с ростом температуры и продолжительности термолиза и составляет 2,61-2,78 эВ. Образцы $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученные термолизом мочевины и тиомочевины, характеризуются

значениями ширины запрещенной зоны в диапазоне 2,60-2,76 эВ и 2,54-2,66 эВ, соответственно.

Исследование фотокаталитического разложения красителя метиленового синего (рис. 2а) показало, что полученные в атмосфере азота образцы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ характеризуются большими значениями ФКА по сравнению с образцами, полученными термолизом на воздухе. Исследование фотокаталитического восстановления кислорода до пероксида водорода (рис. 2б) показало увеличение ФКА с ростом продолжительности термолиза для всех исследуемых составов, что связано с увеличением степени поликонденсации $g\text{-C}_3\text{N}_4$ этих образцов. В случае образцов, полученных термолизом меламина, наблюдается монотонный рост ФКА (до $740 \text{ мкмоль } \Gamma_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$) при увеличении температуры термолиза как в азоте, так и на воздухе.

При получении $g\text{-C}_3\text{N}_4$ термолизом мочевины и тиомочевины максимальные значения ФКА демонстрировали образцы, синтезированные при 550°C . Для образцов графитоподобного нитрида углерода, полученных термолизом мочевины, более высокие значения ФКА наблюдались при синтезе в атмосфере азота (до $1,1 \text{ ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$). Образцы, полученные термолизом тиомочевины, напротив, имели большую активность при синтезе на воздухе (до $2,9 \text{ ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$). Это может быть обусловлено тем, что образцы $g\text{-C}_3\text{N}_4$, синтезированные из тиомочевины в атмосфере азота, имеют в составе значительно больше аминогрупп и характеризуются меньшей степенью поликонденсации по сравнению с образцами, полученными термолизом тиомочевины на воздухе, что подтверждается результатами РФЭС. В случае образцов графитоподобного нитрида углерода, полученных термолизом меламина, квантовая эффективность (КЭ) не превышала 1,6%, тогда как для образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, синтезированных термолизом мочевины и тиомочевины, она достигала 2,5% и 6,0%, соответственно.

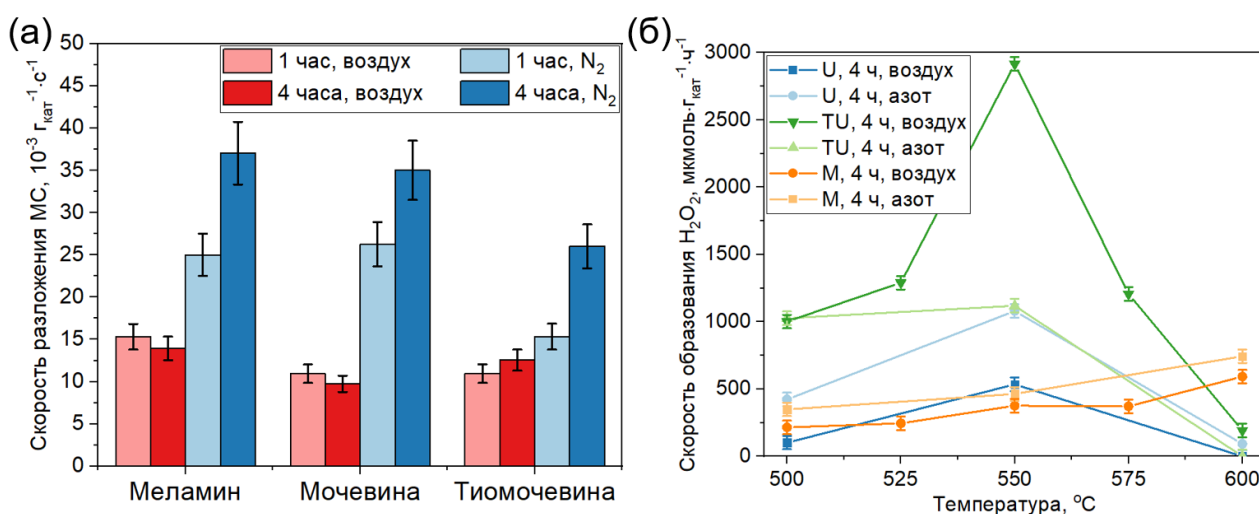


Рис. 2. (а) Константы скоростей фотокаталитического разложения метиленового синего в присутствии фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, синтезированных при 550°C . (б) Скорости реакции фотокаталитического образования H_2O_2 в присутствии фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных при различных температурах.

4.2. Синтез полигептазинимидов и политриазинимидов щелочных металлов, исследование их структуры и физико-химических свойств

Синтез полигептазинимидов щелочных металлов и политриазинимид лития проводили термолизом меламина в эвтектическом расплаве LiCl-KCl при температурах 500-600°C и продолжительности 1-8 ч. Образцы обозначали как ПГИ/ПТИ(n_T_t), где n – мольное содержание меламина в реакционной смеси (мольн. %), T – температура изотермической выдержки (°C), t – продолжительность изотермической выдержки (ч). В результате термолиза меламина в эвтектической смеси хлоридов калия и лития при 550°C в течение 1-8 ч формировался либо однофазный политриазинимид лития ((C₃N₃)₂(NLi)₃·LiCl), либо двухфазные образцы, содержащие политриазинимид лития и полигептазинимид калия ((C₆N₇)₂(NK)₃) (рис. 3а). По результатам РФА можно заключить, что увеличение содержания меламина в реакционной смеси, а также увеличение продолжительности или температуры синтеза, приводят к росту содержания полигептазинимид калия в продуктах реакции (рис. 3б).

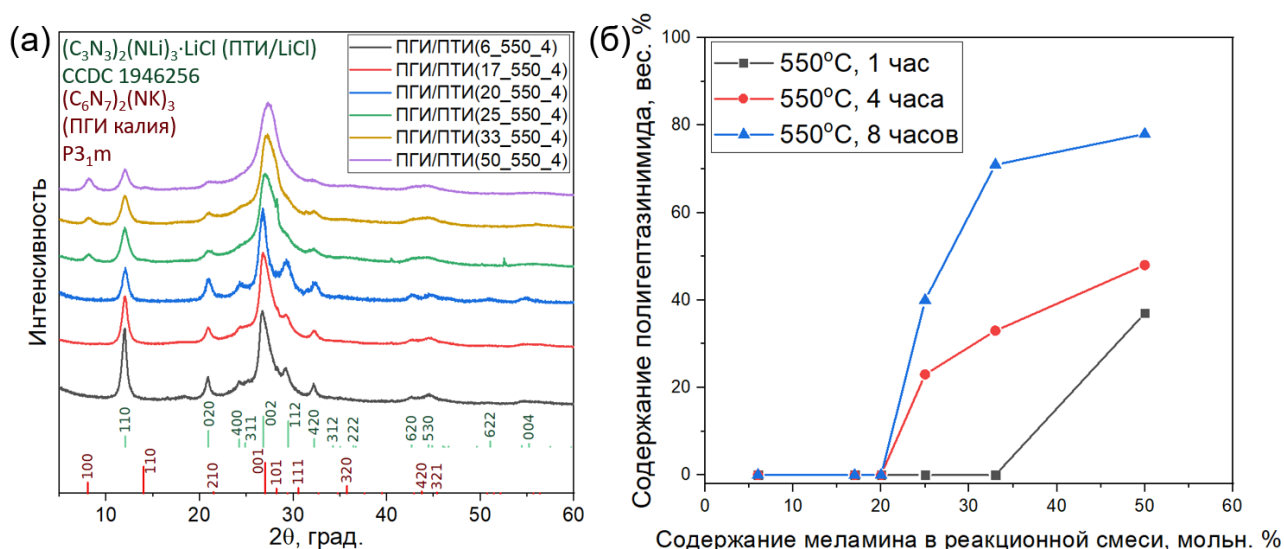


Рис. 3 (а) Диффрактограммы продуктов термолиза меламина в эвтектической смеси KCl-LiCl при 550°C в атмосфере азота в течение 4 ч. (б) Зависимость содержания полигептазинимид калия от состава исходной реакционной смеси.

Методом ТГА было показано, что при термолизе меламина в смеси с хлоридами калия и лития политриазинимид лития формируется при меньших температурах, чем образуется расплав LiCl-KCl. Формирование структуры полигептазинимид калия наблюдается при дальнейшем нагреве реакционной смеси до температур, превышающих температуру плавления эвтектической смеси LiCl-KCl. По этой причине получить однофазный полигептазинимид калия данным способом невозможно. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами РФА.

Для получения однофазных образцов полигептазинимидов щелочных металлов (Li, Na, K) было решено использовать в качестве прекурсора предварительно синтезированный графитоподобный нитрид углерода, а

термолиз проводить в расплавах LiCl, NaCl-LiCl и KCl-LiCl. Полученные образцы обозначали как ПГИ-M(n_T), где M – катион щелочного металла, n – мольное содержание g-C₃N₄ в реакционной смеси (мольн. %), T – температура изотермической выдержки (°C). По результатам РФА (рис. 4а) продукты синтеза представляли собой однофазные полигептазинимиды лития, натрия и калия, что подтверждает сохранение гептазиновой структуры g-C₃N₄ в процессе синтеза. Формирование структуры однофазных полигептазинимидов, а также имидных связей M-NC₂ (M=Li, Na, K) дополнительно было подтверждено методами КР-спектроскопии (рис. 4б) и РФЭС. Однофазные образцы полигептазинимидов щелочных металлов обладали близкой шириной запрещенной зоны - около 2,60±0,02 эВ.

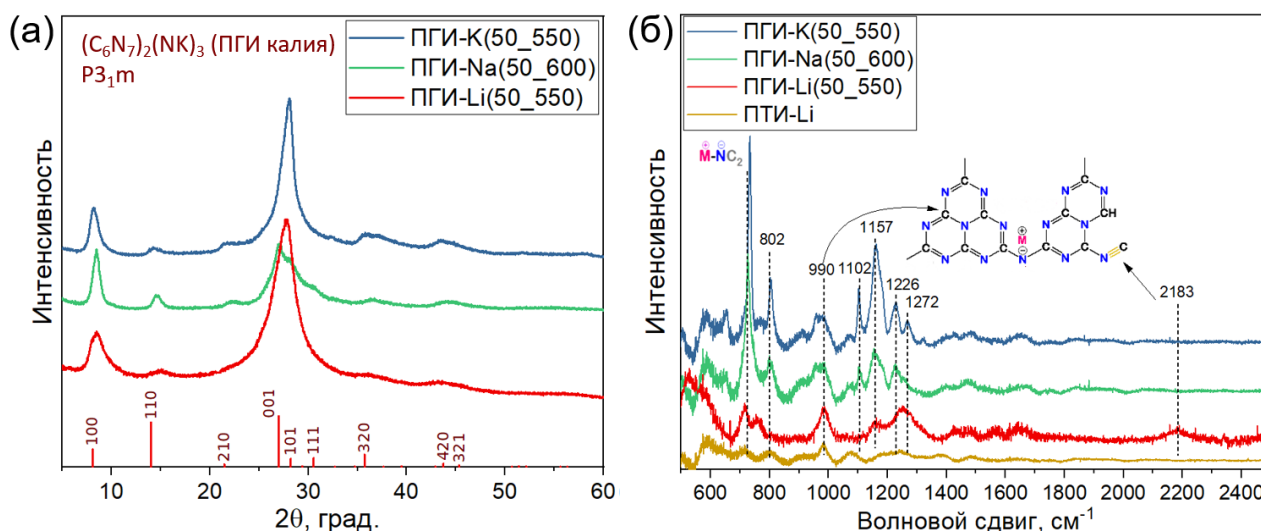


Рис. 4. (а) Диффрактограммы продуктов синтеза однофазных образцов полигептазинимидов лития, калия и натрия. (б) КР-спектры однофазных образцов политриазинимида лития и полигептазинимидов лития, натрия, калия.

Исследование образцов в реакции разложения метиленового синего (рис. 5а) показало, что ФКА политриазинимида лития незначительно превосходит активность образца g-C₃N₄, полученного термолизом меламина на воздухе в течение 4 ч при 550°C, и составляет 1,5·10⁻² Г_{кат}⁻¹с⁻¹. ФКА однофазных полигептазинимидов лития, натрия и калия составляет 5,1-5,5·10⁻² Г_{кат}⁻¹с⁻¹, при этом разница не превышала погрешности измерения. Образец ПГИ/ПТИ(50_550_8), характеризующийся максимальным содержанием полигептазинимида калия из всех рассматриваемых в работе образцов, полученных термолизом меламина в расплаве хлоридов калия и лития, продемонстрировал сопоставимую ФКА, равную 4,9·10⁻² Г_{кат}⁻¹с⁻¹.

Исследование фотокаталитического восстановления кислорода до пероксида водорода двухфазными образцами, полученными термолизом меламина в расплаве смеси хлоридов калия и лития, показало монотонное увеличение ФКА с ростом содержания полигептазинимида калия (рис. 5б). При увеличении содержания полигептазинимида калия до 78% в образце ПГИ/ПТИ(50_550_8) ФКА возросла до 18,8 ммоль·Г_{кат}⁻¹ч⁻¹ (КЭ=48%).

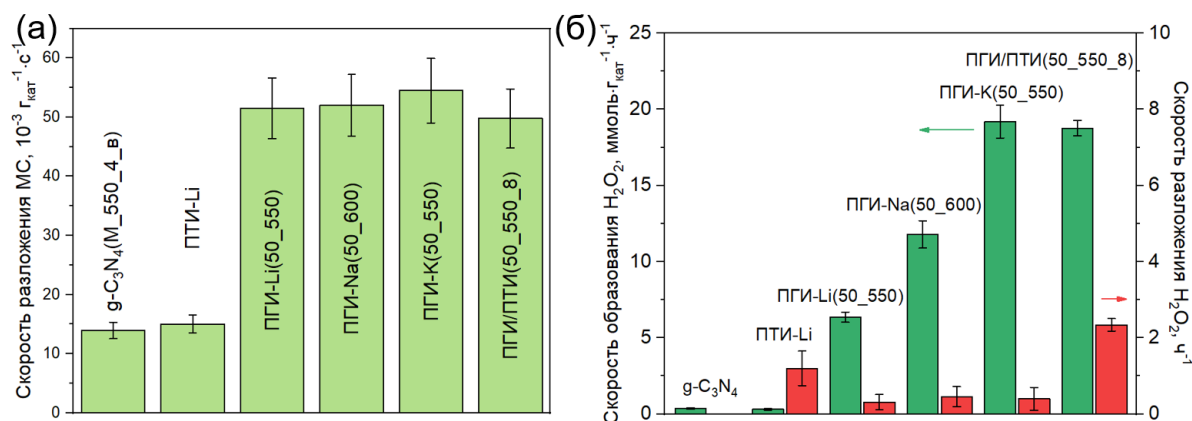


Рис. 5. Значения (а) скоростей фотокаталитического разложения метиленового синего и (б) скоростей образования и разложения H_2O_2 в присутствии политриазинимида лития, образцов полигептазинимидов щелочных металлов, а также образца сравнения $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Сравнение констант образования и разложения пероксида водорода при использовании различных образцов однофазных полигептазинимидов указывает на возрастание ФКА полигептазинимидов щелочных металлов в ряду литий-натрий-калий. ФКА однофазного полигептазинимида калия достигает $19,2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (КЭ=62%), что сопоставимо с ФКА образца ПГИ/ПТИ(50_550_8). При этом образцы однофазных полигептазинимидов щелочных металлов демонстрируют сравнительно низкие константы скоростей разложения H_2O_2 (менее $0,4 \text{ ч}^{-1}$). Скорость разложения пероксида водорода в присутствии образца ПГИ/ПТИ(50_550_8) оказалась выше из-за содержания в составе политриазинимида лития и составила $2,3 \text{ ч}^{-1}$.

4.3. Получение фотокаталитически активных золь гидратированного оксида вольфрама, стабилизированного поливинилпирролидоном

Аморфный гидратированный оксид вольфрама, стабилизированный поливинилпирролидоном (ПВП), получали подкислением раствора вольфрамата натрия в присутствии ПВП. Подкисление проводили ионным обменом с использованием протонированной ионообменной смолы катионитного типа (образцы обозначали как $\text{WO}_3@ \text{ПВП}_1:m$, где m – масса поливинилпирролидона) или добавлением раствора соляной кислоты (образцы обозначали как $\text{WO}_3@ \text{ПВП}_p\text{H}_x$, где x – значение pH полученного золь). Методом МУРР были подтверждены коллоидная стабильность покрытых ПВП частиц оксида вольфрама, полученных методом ионного обмена, и отсутствие крупных агрегатов. Размеры наночастиц по данным МУРР составили около 2,5-10 нм, что подтверждается результатами ДРС. На дифрактограммах высушенных золь $\text{WO}_3@ \text{ПВП}$ наблюдается интенсивный пик в диапазоне углов $3-7^\circ 2\theta$, который соответствует рассеянию на наночастицах WO_3 . Результаты ПЭМ и ДРС подтверждают формирование аморфных наночастиц оксида вольфрама и указывают на уменьшение их размера при росте концентрации ПВП (рис. 6а,б).

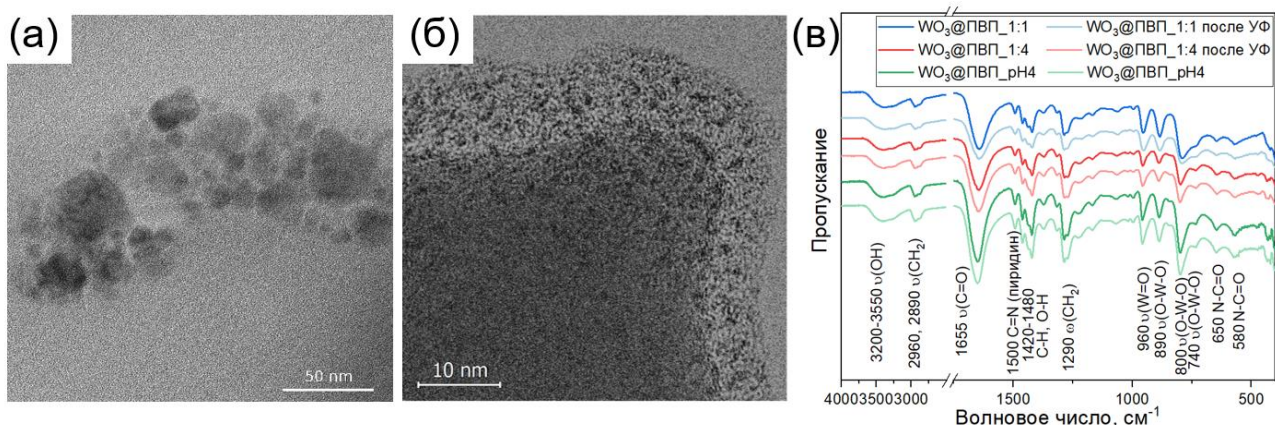


Рис. 6. ПЭМ-изображения образцов (а) $\text{WO}_3@\text{ПВП}_1:1$ и (б) $\text{WO}_3@\text{ПВП}_1:4$. (в) ИК-спектры высушенных золей $\text{WO}_3@\text{ПВП}$, полученных ионным обменом, зарегистрированные до и после УФ-облучения.

В ИК-спектрах высушенных золей WO_3 (рис. 6в) регистрируются полосы колебаний, характерные для ПВП, а в диапазонах $795\text{--}995\text{ см}^{-1}$ и $420\text{--}435\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям связей в структуре оксида вольфрама, что подтверждает формирование наночастиц $\text{WO}_3@\text{ПВП}$.

При анализе оптических спектров поглощения наночастиц $\text{WO}_3@\text{ПВП}$, полученных прямым подкислением раствора вольфрамата натрия, при УФ-облучении отмечается значительный фотохромный эффект при pH 4. Полученные с использованием ионообменной смолы золи, pH которых близок к 4, также обладали фотохромным эффектом. После прекращения УФ-облучения поглощение в видимом диапазоне уменьшается, а спектры поглощения совпадают со спектрами золей до УФ-облучения. Сравнение кинетических зависимостей фотохромного отклика для золей $\text{WO}_3@\text{ПВП}$, полученных методом ионного обмена, показало, что с увеличением содержания ПВП фотохромный эффект становится более выраженным, что проявляется в большей скорости окрашивания и более быстром обесцвечивании после прекращения УФ-облучения.

Сравнение характеристик золей $\text{WO}_3@\text{ПВП}$, полученных разными методами, показывает, что при одинаковой концентрации оксида вольфрама фотохромный отклик выше у образца, полученного прямым подкислением раствора вольфрамата натрия (рис. 7а). При этом, в водных растворах хлорида натрия различной концентрации наблюдается рост фотохромного отклика полученного методом ионного обмена золя $\text{WO}_3@\text{ПВП}$ с ростом концентрации NaCl . Такая зависимость может быть обусловлена интеркаляцией катионов натрия в структуру аморфного оксида вольфрама с образованием вольфрамовых бронз $\text{Na}_x\text{W}_{1-x}^{6+}\text{W}_x^{5+}\text{O}_3$, что сопровождается частичным восстановлением W^{6+} до W^{5+} . Обратное окисление вольфрамовых бронз до оксида вольфрама может сопровождаться как восстановлением поливинилпирролидона до исходного состояния, так и восстановлением растворенного кислорода с образованием супероксид радикала.

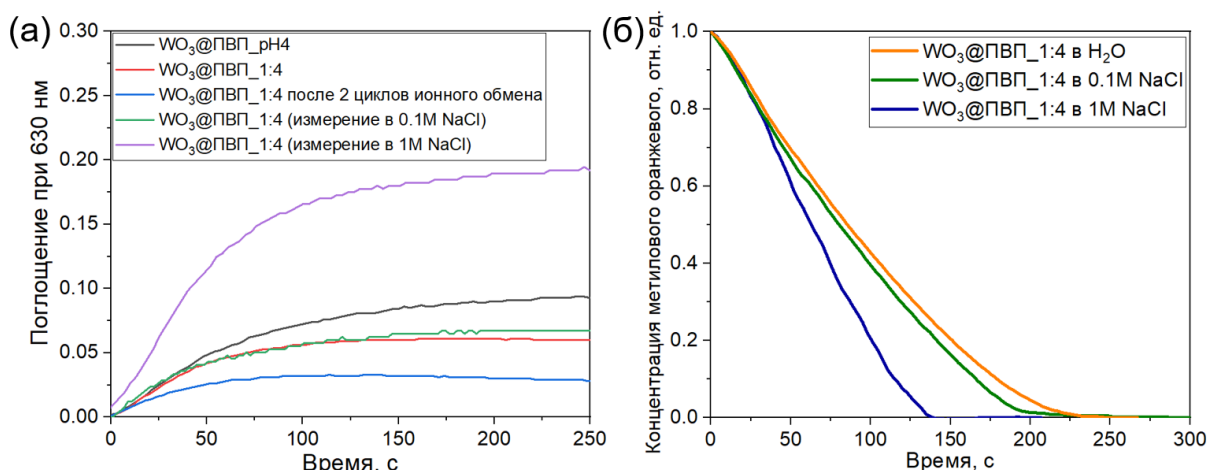


Рис. 7. Временные зависимости (а) интенсивности поглощения при 630 нм золей WO₃@ПВП, полученных различными методами, и (б) фотокаталитического обесцвечивания метилового оранжевого в растворах NaCl различных концентраций.

Анализ изменения спектров метилового оранжевого и метиленового синего при фотокаталитическом обесцвечивании в присутствии золей WO₃@ПВП указывает на разложение красителей по восстановительному механизму, что дополнительно подтверждается отсутствием влияния изопропилового спирта на скорость фотодеградации. Анализ кинетических кривых фотокаталитического обесцвечивания метилового оранжевого (рис. 7б) также показал увеличение скорости реакции с увеличением концентрации NaCl. Это согласуется со сделанным ранее выводом о том, что увеличение концентрации натрия в растворе приводит к повышению содержания восстановленной формы вольфрама (W⁵⁺) при УФ-облучении, и, как следствие, к повышению скорости восстановительного фотокаталитического обесцвечивания метилового оранжевого.

Помимо высокой ФКА в реакциях восстановления модельных органических красителей, образцы WO₃@ПВП проявляют высокую активность и в реакции восстановления кислорода до пероксида водорода. Полученный методом ионного обмена золь WO₃@ПВП демонстрирует скорости фотокаталитического образования и разложения H₂O₂ равные 8,5 ммоль·г_{кат}⁻¹ч⁻¹ (КЭ достигает 14%) и 6,2 ч⁻¹, соответственно.

4.4. Синтез и исследование физико-химических свойств композитов WO₃/g-C₃N₄

4.4.1. Синтез композитов WO₃/g-C₃N₄ в результате совместного термолиза прекурсоров

Совместный термолиз меламина с вольфрамсодержащим прекурсором (метавольфрамат аммония, оксид вольфрама) проводили в открытом или закрытом тигле на воздухе или в атмосфере азота (550°C, 4 ч). Полученные образцы обозначали как WO₃/g-C₃N₄_Atm(p_n), где Atm – указание на атмосферу синтеза (в – воздух, N₂ – азот), p – прекурсор оксида вольфрама

(WO_3 или АМВ – метавольфрамат аммония), n – номинальное содержание оксида вольфрама (масс. %). Совместный термолиз меламина с метавольфраматом аммония и оксидом вольфрама в атмосфере азота привел к получению рентгеноаморфного продукта и нитрида вольфрама, соответственно. При проведении термолиза на воздухе с использованием в качестве прекурсоров меламина и предварительно синтезированного оксида вольфрама в составе продуктов реакции содержится только оксид вольфрама γ - WO_3 . Полное разложение меламина без образования графитоподобного нитрида углерода указывает на ускорение его разложения в присутствии WO_3 , что подтверждается результатами ТГА.

Методами РФА и КР-спектроскопии показано, что термолиз меламина с метавольфраматом аммония в открытом тигле приводит к получению композитов $WO_3/g-C_3N_4$ при номинальном содержании оксида вольфрама не более 15% (рис. 8а). Результаты РФЭС также подтверждают формирование композитов и указывают на то, что вольфрам остается в степени окисления +6. В результате термолиза меламина с метавольфраматом аммония в закрытом тигле формируется однофазный γ - WO_3 , кристаллическая решетка которого значительно искажается при содержании меламина в реакционной смеси более 90% (рис. 8б). Результаты РФЭС указывают на то, что такое искажение структуры γ - WO_3 вызвано гетеровалентным допированием азотом и углеродом.

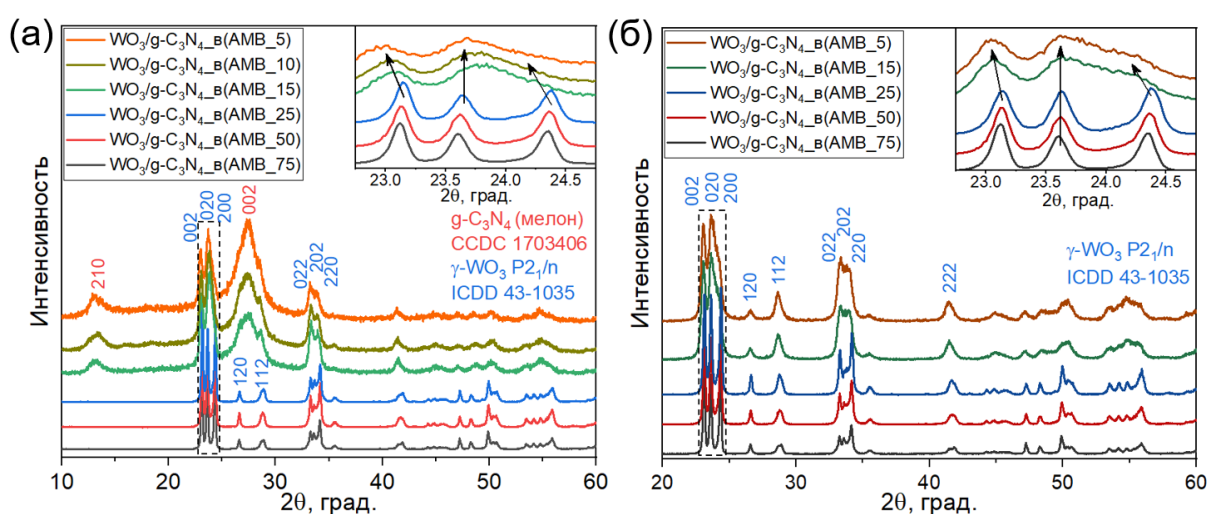


Рис. 8. Дифрактограммы образцов, полученных совместным термолизом меламина и метавольфрамата аммония на воздухе (а) в открытом тигле и (б) в закрытом тигле.

По результатам ПРЭМ (рис. 9) композиты $WO_3/g-C_3N_4$ состоят из отдельных пластинчатых частиц графитоподобного нитрида углерода с осажденными на их поверхность наночастицами оксида вольфрама. Уменьшение номинального содержания оксида вольфрама в составе композитов приводит к неравномерности заполнения поверхности графитоподобного нитрида углерода и к уменьшению размеров наночастиц оксида вольфрама.

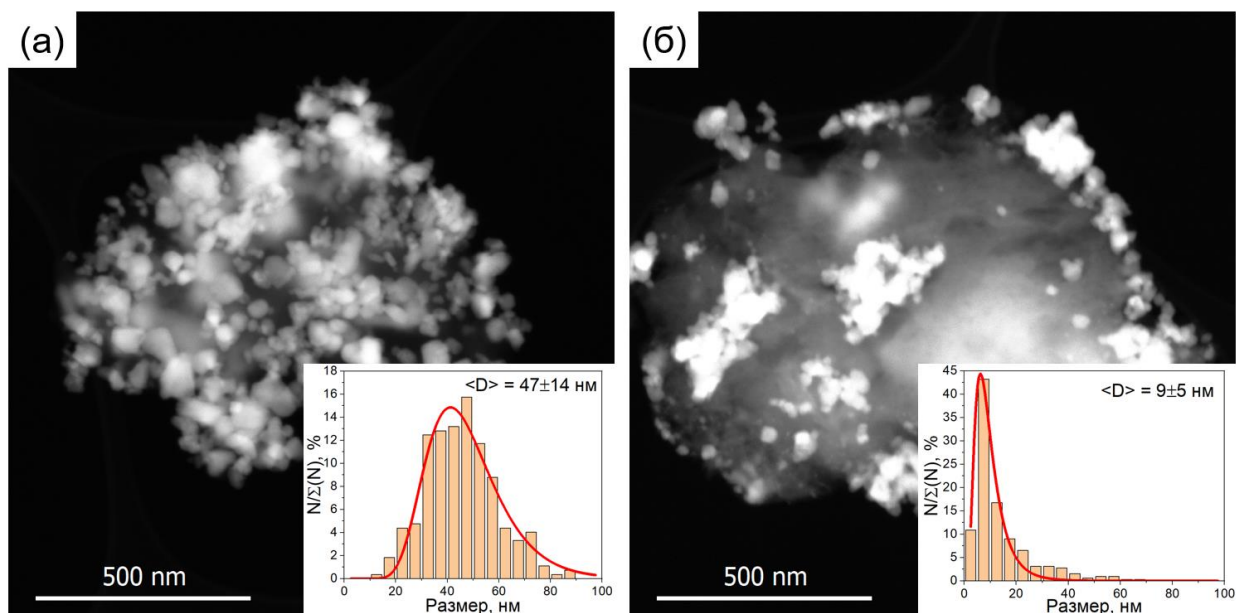


Рис. 9. ПРЭМ-изображения в режиме темного поля и распределение по размерам наночастиц WO_3 образцах (а) $WO_3/g-C_3N_4$ _в(AMB_15) и (б) $WO_3/g-C_3N_4$ _в(AMB_5).

Композиты $WO_3/g-C_3N_4$ с фактическим содержанием WO_3 5-30% продемонстрировали ФКА, значительно превышающую ФКА индивидуальных полупроводниковых фотокатализаторов (WO_3 и $g-C_3N_4$), синтезированных в аналогичных условиях (рис. 10а). Так, максимальное значение скорости образования пероксида водорода в случае композита $WO_3/g-C_3N_4$ _в(AMB_5) достигало $1,6 \text{ ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$, что более чем в 4 раза превышает активность образца графитоподобного нитрида углерода $g-C_3N_4$. В реакции разложения метиленового синего композиты демонстрируют близкие значения ФКА ($10-12 \cdot 10^{-3} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$), превышающие активность полученного в аналогичных условиях немодифицированного образца $g-C_3N_4$ более чем в 2,5 раза.

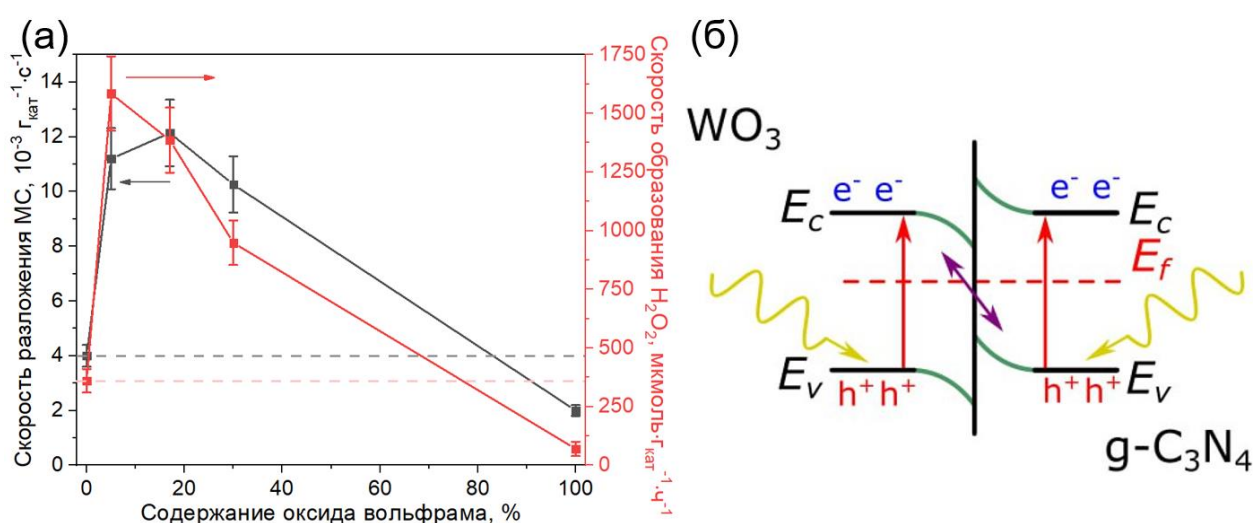


Рис. 10. (а) Скорости фотокаталитического разложения метиленового синего и образования пероксида водорода в присутствии образцов $WO_3/g-C_3N_4$ (пунктирные линии соответствуют активности $g-C_3N_4$ (M_550_4_в)). (б) Схема зонной структуры контакта $WO_3/g-C_3N_4$.

Наблюдаемое увеличение фотокаталитической активности как в реакции разложения метиленового синего, так и в реакции образования пероксида водорода объясняется формированием S-схемы в области контакта полупроводниковых частиц (рис. 10б).

4.4.2. Получение композитов $WO_3/g-C_3N_4$ в гидротермальных условиях

Осаждение наночастиц оксида вольфрама в гидротермальных условиях оказалось перспективным подходом для формирования композитов $WO_3/g-C_3N_4$. На основании исследования поведения графитоподобного нитрида углерода в гидротермальных условиях при $180^\circ C$ было показано монотонное уменьшение массы навески $g-C_3N_4$ в процессе гидролиза при увеличении продолжительности ГТ обработки. Результаты РФА, элементного (CHNO) анализа и ИК-спектроскопии (рис. 11а) указывают на формирование цианурата меламина при продолжительности ГТ обработки более 4 ч. При меньшей продолжительности ГТ обработки гидролиз $g-C_3N_4$ не наблюдается.

Для установления условий осаждения оксида вольфрама на поверхность $g-C_3N_4$ оксид вольфрама получали ГТ обработкой раствора вольфрамата натрия с серной или соляной кислотами при pH от 0,5 до 2,0 при $180^\circ C$ (рис. 11б). При pH=2 образцы представляют собой однофазный оксид вольфрама гексагональной модификации ($h-WO_3$). При уменьшении pH до 1,0 в продуктах синтеза дополнительно кристаллизуется $WO_3 \cdot 0,33 \cdot H_2O$, а при уменьшении pH до 0,5 кристаллизуется смесь $WO_3 \cdot 0,33 \cdot H_2O$ и $\gamma-WO_3$. При этом использование серной кислоты позволяет расширить диапазон pH, в котором кристаллизуется однофазный оксид вольфрама гексагональной модификации, до 1,5-2,0.

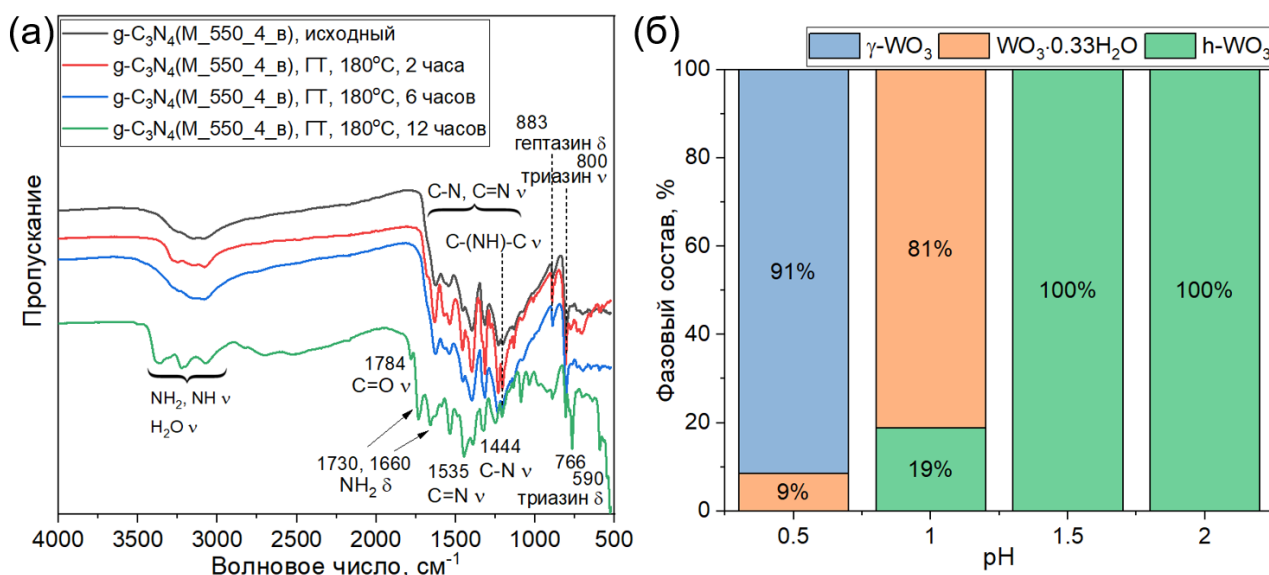


Рис. 11. (а) ИК-спектры продуктов ГТ обработки $g-C_3N_4(M_550_4_v)$ при pH 2. (б) Фазовый состав образцов оксида вольфрама, полученных гидротермальной обработкой при $180^\circ C$ в течение 4 ч раствора вольфрамата натрия, подкисленного серной кислотой.

Осаждение WO_3 на поверхность $g-C_3N_4$ проводили ГТ обработкой вольфрамата натрия при pH 2,0 в растворе серной кислоты при $180^\circ C$ в течение 4 ч. Несмотря на то, что в отсутствие графитоподобного нитрида углерода условия синтеза обеспечивают формирование однофазного оксида вольфрама с гексагональной структурой, в присутствии $g-C_3N_4$ в полученных композитах наблюдали одновременно несколько фаз оксида вольфрама (рис. 12а). По результатам РФА был рассчитан фазовый состав оксида вольфрама, а методом гравиметрии определено содержание $g-C_3N_4$. При низких содержаниях оксида вольфрама (менее 8%) в составе композитов присутствует $WO_3 \cdot 0,33 \cdot H_2O$, что обусловлено повышением концентрации ионов аммония в реакционной смеси из-за частичного гидролиза $g-C_3N_4$. При повышении содержания оксида вольфрама (4-33%) кристаллизуется $\gamma-WO_3$, а при содержании оксида вольфрама более 53% – оксид вольфрама гексагональной модификации. Результаты ПРЭМ и РСМА картирования подтверждают осаждение наночастиц оксида вольфрама на поверхность графитоподобного нитрида углерода. Полученные в гидротермальных условиях композиты дополнительно отжигали при $350^\circ C$. По данным РФА, такой отжиг не приводит к термическому разложению $g-C_3N_4$ в составе композитов, тогда как гидратированный оксид вольфрама $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ преимущественно переходит в гексагональную модификацию WO_3 (рис. 12б). Таким образом, в составе композитов $WO_3/g-C_3N_4$ после отжига присутствуют как моноклинная, так и гексагональная модификации оксида вольфрама.

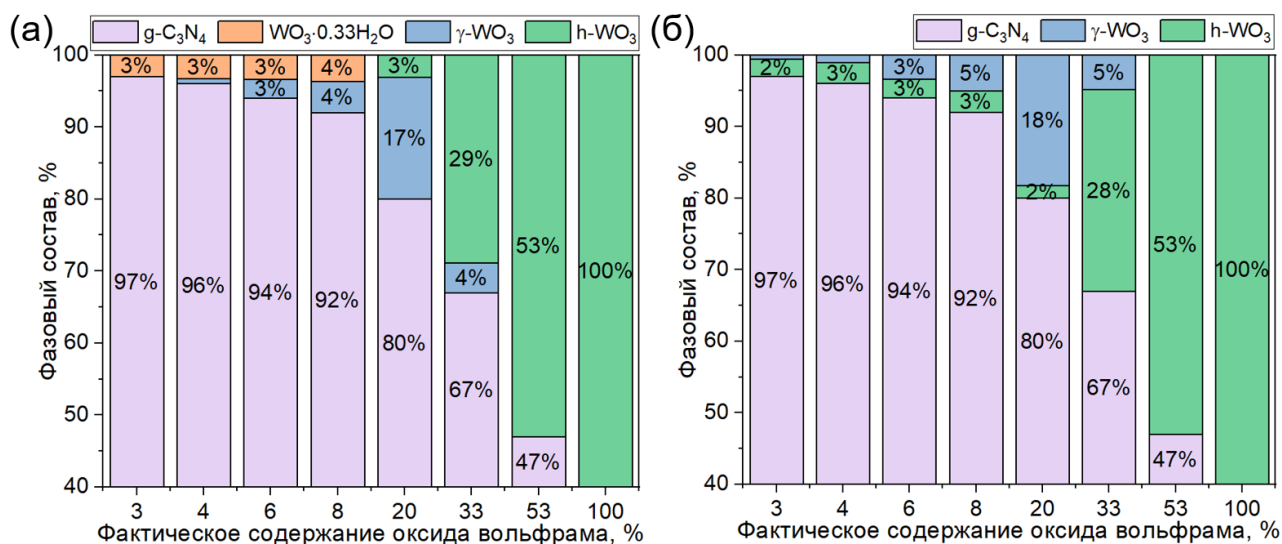


Рис. 12. Рассчитанный фазовый состав композитов $WO_3/g-C_3N_4$, полученных (а) в гидротермальных условиях и (б) при последующем отжиге.

Максимальная ФКА композитов как до, так и после отжига превышала активность индивидуальных образцов $g-C_3N_4$ и оксида вольфрама (рис. 13а). В реакции разложения метиленового синего ФКА композитов $WO_3/g-C_3N_4$ и $WO_3 \cdot 0,33H_2O/g-C_3N_4$, полученных в ГТ условиях, увеличивалась с ростом содержания оксида вольфрама и достигала максимального значения $10^{-2} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при фактическом содержании оксида вольфрама 8%. Отжиг

полученных композитов при 350°C приводил к снижению их активности: максимальная ФКА после отжига достигала $7 \cdot 10^{-3} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при содержании WO_3 6%.

В реакции восстановления кислорода до пероксида водорода под воздействием УФ-облучения также наблюдалось увеличение ФКА полученных композитов по сравнению с индивидуальными компонентами (рис. 13б). В случае композитов, полученных в ГТ условиях, максимальная ФКА достигала $2,0 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при фактическом содержании оксида вольфрама 8%. Последующий отжиг композитов приводил к падению их ФКА: максимальное значение ФКА составляло $1,3 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и наблюдалось при содержании WO_3 20%, незначительно отличаясь от активности образцов с содержанием WO_3 6-8%. Учитывая ФКА исходного образца $\text{g-C}_3\text{N}_4$, можно заключить, что осаждение оксида вольфрама на поверхность графитоподобного нитрида углерода в ГТ условиях приводит более чем к пятикратному повышению активности $\text{g-C}_3\text{N}_4$. В результате последующего отжига ФКА композита $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ с максимальной активностью также превышает активность исходного $\text{g-C}_3\text{N}_4$ более чем в 3 раза.

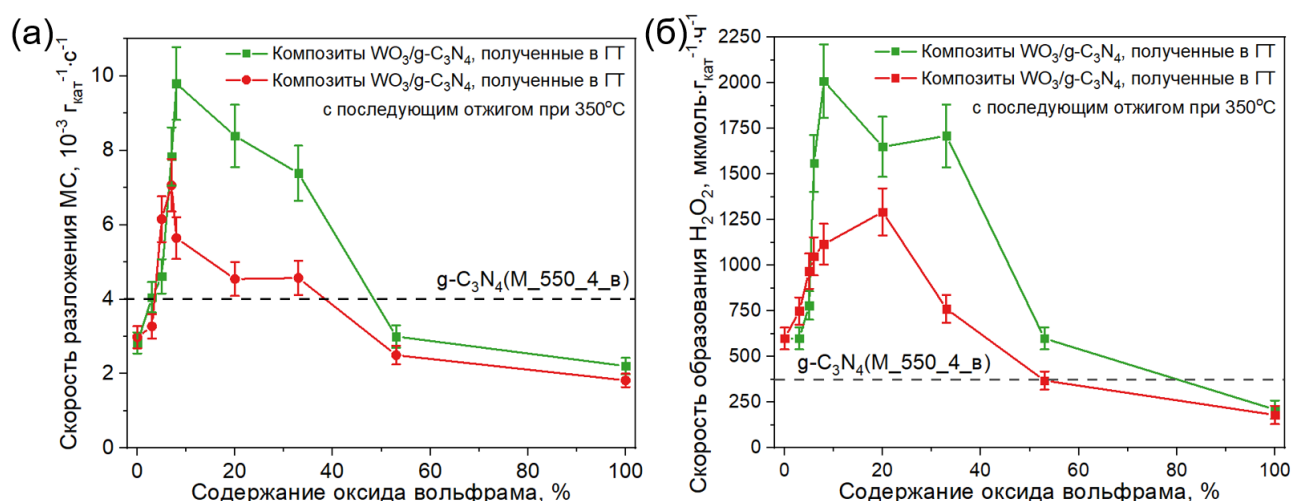


Рис. 13. Значения скоростей (а) фотокаталитического разложения метиленового синего и (б) фотокаталитического образования пероксида водорода в присутствии композитов $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, полученных в гидротермальных условиях.

Симбатное возрастание фотокаталитической активности композитов в реакциях разложения метиленового синего и восстановления кислорода до пероксида водорода подтверждает реализацию S-схемы на границе контактов $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ и $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Снижение фотокаталитической активности композитов при возрастании содержания оксида вольфрама (более 10-20%), как в реакции разложения метиленового синего, так и при восстановлении кислорода до пероксида водорода, вероятно, вызвано экранированием поверхности $\text{g-C}_3\text{N}_4$ частицами WO_3 , в результате чего ФКА композитов снижается до значений, характерных для индивидуального оксида вольфрама.

5. Заключение

В рамках настоящей кандидатской диссертационной работы были получены новые высокоэффективные фотокатализаторы на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, его производных – полигептазинимидов щелочных металлов (Li, Na, K), а также стабилизированных поливинилпирролидоном наночастиц аморфного гидратированного оксида вольфрама, композитов $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$. Особое внимание было уделено комплексному физико-химическому анализу синтезированных продуктов, установлению корреляций между их составом, структурой и ФКА, что позволило получить материалы, обладающие наиболее высокими характеристиками.

По результатам работы сделаны следующие **выводы**:

1. Выявлено положительное влияние увеличения степени поликонденсации на фотокаталитическую активность графитоподобного нитрида углерода, полученного термолизом меламина, мочевины или тиомочевины как на воздухе, так и в атмосфере азота ($500\text{-}600^\circ\text{C}$, 1-4 ч).
2. Установлена стадийность термолиза меламина в смесях с хлоридами калия и лития ($500\text{-}600^\circ\text{C}$, 1-8 ч, атмосфера азота) и показано первоочередное формирование политриазинимида лития в присутствии LiCl в составе реакционной смеси. Выявлено, что увеличение содержания полигептазинимида калия достигается повышением содержания меламина в смеси с LiCl-KCl и длительности термообработки.
3. Разработана методика синтеза однофазных полигептазинимидов лития, натрия или калия, состоящая в термообработке ($550\text{-}600^\circ\text{C}$, 4 ч, атмосфера азота) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в расплавах LiCl, LiCl-NaCl, LiCl-KCl, соответственно. Максимальными величинами фотокаталитической активности в реакции разложения метиленового синего ($5,5 \cdot 10^{-2} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ с}^{-1}$) и квантовой эффективности фотокаталитического образования пероксида водорода (62%) характеризовался однофазный полигептазинимид калия.
4. Установлено, что фотохромные и фотокаталитические свойства золь аморфного гидратированного WO_3 определяются концентрацией катионов натрия в растворе и содержанием стабилизатора – поливинилпирролидона. Показано, что скорость реакции фотокаталитического разложения метилового оранжевого и квантовая эффективность фотокаталитического образования пероксида водорода для золя $\text{WO}_3@ \text{ПВП}$, полученного прямым подкислением вольфрамата натрия при четырехкратном избытке стабилизатора, составили $0,46 \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и 14%, соответственно.
5. Показано, что в результате совместного термолиза меламина с метавольфраматом аммония композиты $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ с содержанием оксида вольфрама ($\gamma\text{-WO}_3$) 5-30% формируются исключительно в окислительных условиях (на воздухе в открытом тигле). Впервые выявлено ускорение термического разложения меламина и графитоподобного нитрида углерода в присутствии WO_3 .

6. Разработан метод получения композитных материалов состава $WO_3/g-C_3N_4$, основанный на гидротермальной обработке ($180^\circ C$, 4 ч) $g-C_3N_4$ в растворе вольфрамата натрия при $pH=2$. В зависимости от содержания вольфрамата натрия в исходной смеси были получены композиты, включающие различные модификации оксида вольфрама ($WO_3 \cdot 0,33H_2O$, $\gamma-WO_3$ или $h-WO_3$), с содержанием от 3 до 53%. Выявлено, что в процессе отжига композитов $WO_3/g-C_3N_4$ при $350^\circ C$ происходит изменение фазового состава оксида вольфрама, в результате которого $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ переходит в $h-WO_3$.

7. Показано, что полученные композитные материалы $WO_3/g-C_3N_4$ демонстрируют фотокаталитическую активность, в 3-5 раз превосходящую активность индивидуальных соединений, синтезированных в аналогичных условиях. В случае композитов, полученных термолизом меламина с метавольфраматом аммония, максимальные значения ФКА в реакциях разложения метиленового синего ($1,2 \cdot 10^{-2} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ с}^{-1}$) и образования пероксида водорода ($1,6 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) были зафиксированы для образца с содержанием оксида вольфрама около 5%. В то же время, максимальные значения ФКА для этих реакций в случае композитов, полученных гидротермальной обработкой, составили $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $2,0 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ для образца с содержанием оксида вольфрама 8%.

6. Список публикаций по теме работы

Статьи

1. **Козлов Д.А.**, Артамонов К.А., Ревенко А.О., Хазова К.М., Чумаков Р.Г., Гаршев А.В. Влияние атмосферы синтеза графитоподобного нитрида углерода на его активность при фотокаталитическом получении пероксида водорода // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 5. – С. 646-652.
2. **Kozlov D.A.**, Shcherbakov A.B., Kozlova T.O., Angelov, B., Kopitsa, G.P., Garshev, A.V., Baranchikov, A.E., Ivanova, O.S., Ivanov, V.K. Photochromic and Photocatalytic Properties of Ultra-Small PVP-Stabilized WO_3 Nanoparticles // Molecules. – 2020. – V. 25. – № 154.
3. **Козлов Д.А.**, Козлова Т.О., Щербakov А.Б., Анохин Е.О., Иванова О.С., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. УФ-индуцированное фотокаталитическое восстановление красителя метиленового синего в присутствии фотохромных зольей оксида вольфрама // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 1003-1008.
4. Popov A.L., Han B., Ermakov A.M., Savintseva I.V., Ermakova O.N., Popova N.R., Shcherbakov A.B., Shekunova T.O., Ivanova O.S., **Kozlov D.A.**, Baranchikov A.E., Ivanov V.K. PVP-stabilized tungsten oxide nanoparticles: pH sensitive anti-cancer platform with high cytotoxicity // Materials Science and Engineering C. – 2020. – V. 108. – № 110494.
5. Popov A.L., Savintseva I.V., Popova N.R., Shekunova T.O., Ivanova O.S., Shcherbakov A.B., **Kozlov D.A.**, Ivanov V.K. PVP-stabilized tungsten oxide nanoparticles (WO_3) nanoparticles cause hemolysis of human erythrocytes in a

dose-dependent manner // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2019. – V. 10. – № 2. – P. 199-205.

Тезисы докладов

1. Medvedeva E.D., **Kozlov D.A.**, Revenko A.O., Garshev A.V. Synthesis of g-C₃N₄/WO₃ Composites under Hydrothermal Conditions and Study of Their Photocatalytic Properties // *Materials Proceedings*. – 2023. – V. 14. – № 1. – P. 17.
2. Артамонов К.А., **Козлов Д.А.**, Гаршев А.В. Синтез фотокаталитически активных полигептазинимидов щелочных металлов // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2023, 3-7 апреля 2023, с. 164.
3. Медведева Е.Д., **Козлов Д.А.**, Гаршев А.В. Гидротермальный синтез композитов состава WO₃/g-C₃N₄ и изучение их фотокаталитических свойств // XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2023": Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2023, Москва, 2023, 10-21 апреля 2023.
4. **Козлов Д.А.**, Артамонов К.А., Ревенко А.О., Гаршев А.В. Фотокаталитическая и пероксидазоподобная активность нитридов углерода с гептазиновой и триазиновой структурой. // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2022, 5-8 апреля 2022, с. 128.
5. Медведева Е.Д., **Козлов Д.А.**, Гаршев А.В. Синтез композитов WO₃/C₃N₄ и изучение зависимости фазового состава и фотокаталитических свойств продуктов от условий их получения // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2022, 5-8 апреля 2022, с. 210.
6. Артамонов К.А., **Козлов Д.А.**, Гаршев А.В. Получение фотокаталитически активных материалов на основе нитрида углерода с гептазиновой структурой // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2022, 5-8 апреля 2022, с. 82.
7. Артамонов К.А., **Козлов Д.А.**, Гаршев А.В. Синтез материалов с гептазиновой структурой нитрида углерода и исследование их фотокаталитической активности // XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022": Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2022, Москва, 2022, 11-22 апреля 2022.
8. **Козлов Д.А.**, Артамонов К.А., Ревенко А.О., Гаршев А.В. Образование кристаллических структур при интеркалировании графитоподобного нитрида углерода в расплаве хлоридов щелочных металлов. // XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». Иваново, 2021, 20-24 сентября 2021, с. 142
9. Артамонов К.А., **Козлов Д.А.**, Гаршев А.В. Синтез и исследование нитридов углерода с триазиновой и гептазиновой структурой // XI Конференция молодых

ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2021, 6-9 апреля 2021, с. 108.

10. Артамонов К.А., **Козлов Д.А.**, Гаршев А.В. Синтез и исследование политриазиновой и полигептазиновой структур графитоподобного нитрида углерода // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021": Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2021, Москва, 2021, 12-23 апреля 2021.

11. Артамонов К.А., **Козлов Д.А.**, Гаршев А.В. Синтез и исследование графитоподобного нитрида углерода, допированного ионами щелочных металлов // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2020, 6-10 апреля 2020, с. 230.

12. Хазова К.М., **Козлов Д.А.** Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе C_3N_4 // Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2019, сборник тезисов, Москва, Россия, 8-12 апреля 2019.

7. Благодарности

Автор искренне благодарит научных руководителей к.х.н. Гаршева Алексея Викторовича и д.х.н., академика РАН Иванова Владимира Константиновича за долговременное и плодотворное научное руководство, наставничество, советы и помощь в научных изысканиях.

Автор крайне признателен студентам и аспирантам за помощь в работе, а именно Хазовой К.М., Ревенко А.О., Артамонову К.А., Костиковой Е.Д., Моторину Е.А. За помощь в проведении экспериментов и исследований автор выражает благодарность Филипповой Т.В., Колесник И.В., Евдокимову П.В., Чумакову Р.Г., Соболеву Н.А., Фатюшиной Е.В., Садовникову А.А., Копице Г.П., Попкову М.А. За консультацию и плодотворные дискуссии по теме работы автор благодарит Баранчикова А.Е., Щербакова А.Б., Елисеева А.А., Веселову И.А. и Лебедева В.А.

Автор признателен коллективам, в которых работал в период выполнения работы, а именно сотрудникам кафедры наноматериалов ФНМ МГУ, группы электронной микроскопии (МГУ), Лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний (ИОНХ РАН), Лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья (ИОНХ РАН).

За неоценимую поддержку, терпение и понимание автор безмерно благодарит друзей и семью, особенно жену и дочек.