

УДК 546.28+544.77

СИНТЕЗ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ SiO₂@МЕЛАМИН ЦИАНУРАТА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

© 2024 г. М. Д. Лебедев^{а, *}, А. А. Гончаренко^а,
И. А. Скворцов^{а, **}, М. С. Кузьмиков^{а, b}, А. С. Вашурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

^bИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: MaximLebedev37@gmail.com

**e-mail: ivanskvortsov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Рассмотрено применение частиц кремнезема, полученных золь-гель методом, в качестве темплата для нанесения супрамолекулярных комплексов цианурата меламина. Для получения материала SiO₂@меламин цианурата (SiO₂@MCA) использован метод ковалентной модификации поверхности кремнезема молекулами меламина (SiO₂-mel) и предложен способ ее дальнейшей функционализации водородно-связанным органическим каркасом цианурата меламина (HOF, MCA). Одним из перспективных направлений использования SiO₂@меламин цианурата является получение на его основе материала SiO₂@g-C₃N₄. Контроль количества нанесенного цианурата меламина позволяет потенциально получать слои g-C₃N₄ различной толщины на поверхности кремнезема.

Ключевые слова: кремнезем, наночастицы, триазины

DOI: 10.31857/S0044457X24040038, EDN: ZYWGJM

ВВЕДЕНИЕ

Графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) – безметалльный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны порядка 2.7–2.9 эВ, поглощающий в области видимого света (в диапазоне 450–470 нм) [1]. Материалы такого типа получают термической поликонденсацией при температурах >400°C из легкодоступных органических предшественников: меламина, мочевины, тиомочевины, цианамиды, дицианамиды и др. [2–4].

Известно, что полупроводниковые свойства и фотокаталитическая активность нитрида углерода напрямую зависят от упорядоченности структуры [5, 6]. Разделяют методы предорганизации и постобработки нитрида углерода с целью контроля количества слоев материала и дефектов структуры.

Постобработка, а именно дополнительный отжиг [7] и разделение слоев g-C₃N₄ с использованием ультразвука и сильных кислот [8], имеет ряд недостатков: потерю части материала в ходе обработки, отсутствие возможности целенаправленного получения структур с заданным строением и свойствами.

Перспективным направлением получения материала с тонко настраиваемыми структурными и физико-химическими характеристиками является предорганизация. Известно несколько вариантов предорганизации, все они основаны на образовании супрамолекулярных комплексов меламина с циануровой, тритиоциануровой и барбитуровой кислотами, азотистыми основаниями [9].

Наиболее часто в качестве предорганизованной основы для получения нитрида углерода используют водородно-связанные супрамолекулярные комплексы циануровой кислоты и меламина [10–15]. В этой связи интерес представляют возможности контроля структуры цианурата меламина с целью варьирования свойств целевого графитоподобного нитрида углерода.

Добавление разного количества цианурата меламина позволяет контролировать толщину покрытия частиц кремнезема и, как следствие, толщину покрытия графитоподобного нитрида углерода. Возможность контроля толщины g-C₃N₄ позволяет влиять на удельную площадь поверхности нитрида

углерода, что в свою очередь влияет на количество активных центров и степень рекомбинации электронов. Наночастицы кремнезема, полученные золь-гель методом, являются перспективной основой для данных систем за счет возможности получения структур с различными значениями удельной площади поверхности и типом пор, а также за счет простоты ковалентной модификации поверхности различными функциональными группами [16–19].

Получение гибридных материалов наночастиц SiO_2 с графитоподобным нитридом углерода ранее обсуждалось в работах [20–24]. В настоящей работе мы предложили и апробировали метод нанесения триазинов на темплат оксида кремния с целью получения предорганизованных структур комплекса цианурата меламина как предшественников графитоподобного нитрида углерода. Ковалентная модификация поверхности кремнезема меламином позволяет сделать ее комплементарной к образованию водородных связей с циануровой кислотой и последующему нанесению супрамолекулярного комплекса цианурата меламина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС, х. ч., ЭКОС-1), 3-хлорпропилтриэтоксисилан (95%, Aldrich), меламин (99%, Aldrich), диметилсульфоксид (ДМСО, х. ч., ЭКОС-1), циануровую кислоту (98%, Aldrich), толуол (ч. д. а., ХимРеактив), воду бидистиллированную.

ИК-спектры исследуемых соединений регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре IRPrestige-21 Shimadzu, оснащенный приставкой для диффузного отражения DRS-8000. В качестве фонового

образца использовали зеркало оптической системы приставки DRS-8000. Все спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

Спектры КР регистрировали на рамановском конфокальном лазерном микроскопе Confotec NR500 Sol Instruments с использованием лазера 532 нм.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D2 PHASER Bruker при комнатной температуре и атмосферном давлении. Диапазон углов 2θ составлял $5^\circ\text{--}60^\circ$.

Термогравиметрический анализ выполняли на приборе TG 209 F1 Iris Netzsch при скорости нагрева 10 град/мин.

Сканирующий электронный микроскоп Quattro S Thermo Fisher Scientific использовали для получения микроизображений. Пробоподготовку материалов осуществляли путем нанесения коллоидного раствора частиц в этаноле на поверхность токопроводящего стекла и его полного высыхания.

Синтез наночастиц кремнезема SiO_2 проводили по классической методике Штобера [25, 26]. Смесь из 7.5 моль H_2O и 0.5 моль NH_3 в этаноле перемешивали в течение 15 мин. После добавления 0.25 моль ТЭОС раствор перемешивали в течение 24 ч. Осадок отделяли на центрифуге при 4000 об/мин, промывали этанолом 3 раза и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч. Средний размер частиц, согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), составлял 320 нм.

Модификация наночастиц кремнезема меламином была проведена по методикам [27, 28]. На первом

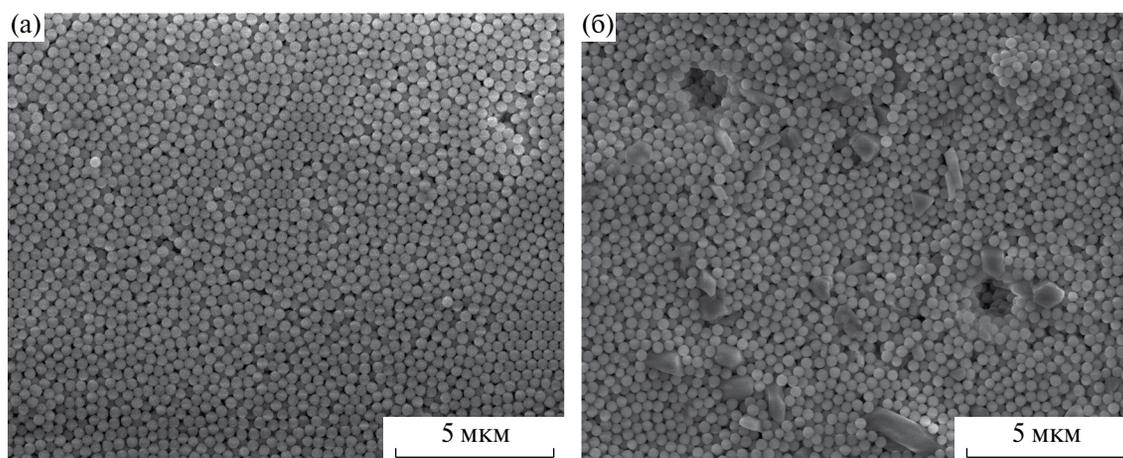


Рис. 1. СЭМ-изображения материалов: а – SiO_2 -MCA 25%; б – SiO_2 -MCA 50%.

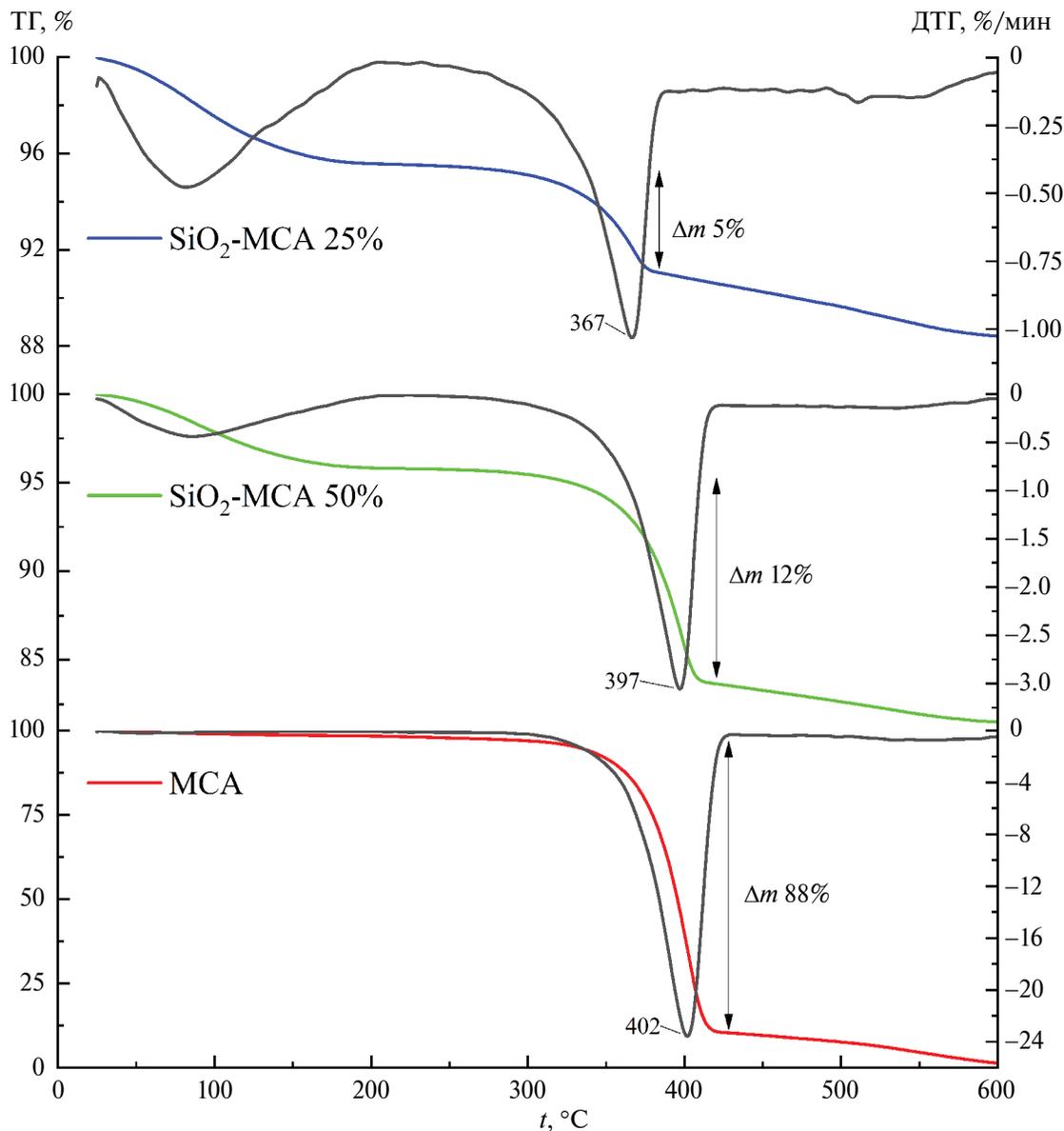


Рис. 2. Термограммы MCA, SiO₂-MCA 50% и SiO₂-MCA 25%.

этапе SiO₂ модифицировали хлорпропильными функциональными группами. Для этого к смеси 8 г наночастиц SiO₂ и 200 мл толуола медленно добавляли 8 мл 3-хлорпропилтриэтоксисилана.

Реакционную смесь перемешивали при 110 °С. Через 24 ч смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок выделяли на центрифуге при 4000 об/мин, дважды промывали толуолом, этанолом и дистиллированной водой для удаления непрореагировавшего 3-хлорпропилтриэтоксисилана. Осадок высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80 °С и давлении 0.6 бар в течение 2 ч.

Далее к суспензии, содержащей 7 г SiO₂Cl и 200 мл толуола, добавляли 7 г меламина. Затем при перемешивании по каплям добавляли 7 мл триэтиламина. Смесь перемешивали при 110 °С в течение 24 ч. Полученный осадок выделяли на центрифуге при 4000 об/мин и промывали толуолом и горячей водой для удаления избытка меламина. Осадок (SiO₂-mel) высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80 °С и давлении 0.6 бар в течение 2 ч.

Модификация частиц SiO₂-mel циануратом меламина. Для модификации 1 г частиц SiO₂-mel диспергировали в 30 мл ДМСО и добавляли 9.3 мл

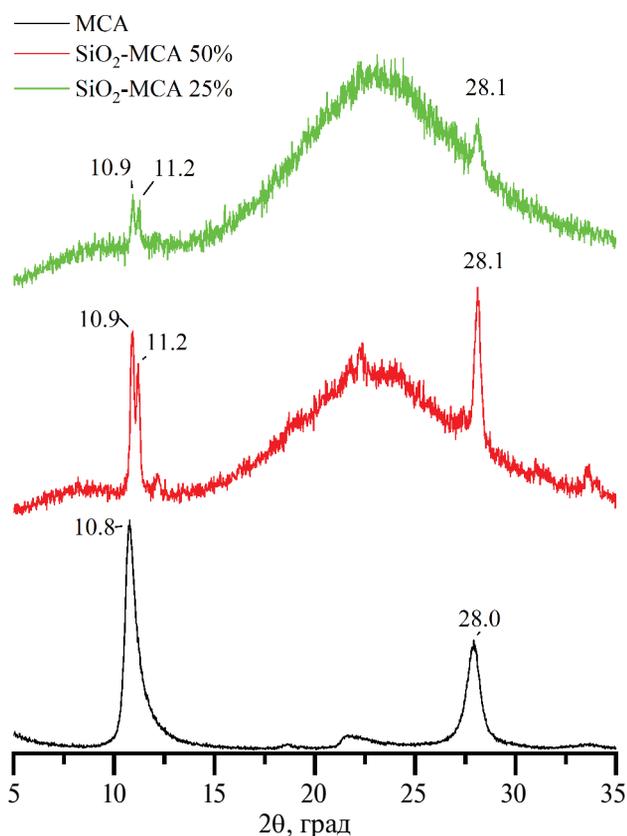


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы MCA, SiO₂-MCA 50% и SiO₂-MCA 25%.

0.1 М раствора циануровой кислоты в ДМСО и 9.5 мл 0.1 М раствора меламина в ДМСО для получения 25%-ной массовой доли цианурата меламина. Для получения 50%-ной массовой доли цианурата меламина 1 г частиц диспергировали в 20 мл ДМСО и добавляли 18.6 мл 0.1 М раствора циануровой кислоты и 19 мл 0.1 М раствора меламина. Смесь перемешивали в течение 2 ч при 90°C. Далее горячий раствор центрифугировали при 4000 об/мин, осадок промывали 3 раза этиловым спиртом и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 80°C и 0.6 бар в течение 2 ч. Полученные продукты далее обозначены как SiO₂-MCA 25% и SiO₂-MCA 50% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По методу Штобера [25, 26] были получены наночастицы SiO₂, средний размер которых составляет 320 нм, это подтверждают данные СЭМ. Указанные материалы считаются не пористыми, и удельная площадь поверхности в основном зависит от среднего размера частиц. Для частиц

размером 320 нм удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, составляет порядка 20–30 м²/г [29, 30].

Далее была проведена последовательная модификация частиц с помощью 3-хлорпропилтриэтоксисилана и меламина. При этом не было обнаружено изменений в размерах частиц.

При дальнейшей модификации материала супрамолекулярным комплексом цианурата меламина, составляющим 25% от массы, размер и морфология частиц оставались неизменными. Однако при увеличении количества нанесенного комплекса до 50 мас. % было обнаружено образование кристаллитов цианурата меламина, что свидетельствует о получении механической смеси частиц кремнезема и супрамолекулярного комплекса цианурата меламина (рис. 1).

Для подтверждения этого предположения было проведено термогравиметрическое исследование образцов материала, которое показало, что температура основного пика убыли массы для SiO₂-MCA 50% смещается на 5°C по отношению к чистому комплексу цианурата меламина (MCA) и составляет 397°C. В случае SiO₂-MCA 25% температура убыли массы смещается на 35°C по отношению к чистому комплексу и составляет 367°C (рис. 2).

Такое изменение обусловлено тем, что в случае гибридного материала основная убыль массы происходит за счет послойного разложения нанесенного тонкого слоя супрамолекулярного комплекса, в то время как в случае механической смеси основная убыль массы происходит за счет разложения объемных кристаллитов цианурата меламина, что требует большей температуры.

Согласно изменению убыли массы, реальное количество закрепленного цианурата меламина в образцах составляет 5 и 12% для SiO₂-MCA 25% и SiO₂-MCA 50% соответственно. Это происходит за счет частичного растворения цианурата меламина в ДМСО в ходе синтеза.

Для изучения кристаллической структуры супрамолекулярного комплекса цианурата меламина и полученных материалов был выполнен рентгенофазовый анализ. Результаты анализа представлены на рис. 3. Дифракционные пики для цианурата меламина обнаружены при углах 10.8° и 28°. При термической обработке при 90°C в случае нанесения цианурата меламина на кремнезем пик при 10.8° разрешается на два пика при 10.9° и 11.2°, вероятно, вследствие образования более упорядоченной структуры. Пик при 28° остается неизменным

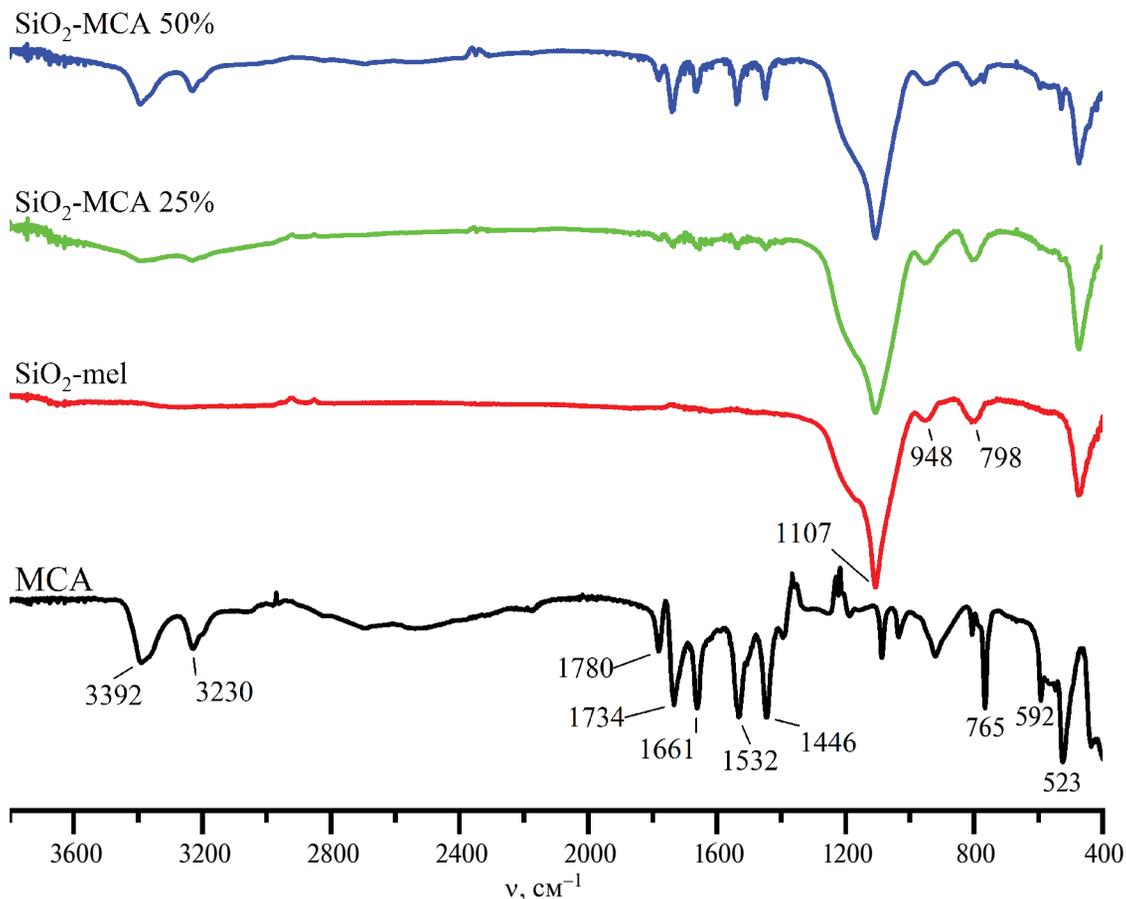


Рис. 4. ИК-спектры MCA, SiO₂-mel, SiO₂-MCA 25% и SiO₂-MCA 50%.

и проявляется в обоих образцах. Полученные значения согласуются с данными [31].

Был проведен ИК-спектральный анализ, результаты которого представлены на рис. 4. Полная расшифровка спектров цианурата меламина приведена в работе [32]. Для SiO₂-mel интенсивный пик при 1107 см⁻¹ отвечает колебаниям Si–O–Si, пики при 948 и 798 см⁻¹ – колебаниям Si–OH и Si–O соответственно. В случае SiO₂-MCA 50% пики комплекса при 3390 и 3230 см⁻¹ хорошо выражены и могут быть отнесены к сигналам симметричных и несимметричных колебаний NH. Пики поглощения при 1780, 1733, 1661, 1532 и 1445 см⁻¹ характеризуют колебания связи C=O циануратного комплекса меламина. Пики при 766 и 593 см⁻¹ соответствуют колебаниям ароматического кольца, а пик при 525 см⁻¹ – колебаниям боковых цепей ароматического кольца [32].

В случае SiO₂-MCA 25% наблюдаются слабовыраженные колебания супрамолекулярного комплекса при 764, 593 и 532 см⁻¹, а также ряд

пиков в диапазоне 1800–1400 см⁻¹. Вероятно, различие в спектрах связано в первом случае с формированием кристаллитов цианурата меламина при механическом смешивании кремнезема с супрамолекулярным комплексом, а во втором – с образованием тонкого слоя комплекса на поверхности частиц кремнезема.

В спектрах КР (рис. 5) наблюдается отсутствие заметных различий между исследуемыми материалами. Оба спектра характеризуются наличием пика с частотой 691 см⁻¹, который связан с колебаниями триазиновых колец циануровой кислоты и меламина [33]. Таким образом, можно заключить, что в обоих случаях получен гибридный материал – цианурат меламина, нанесенный на поверхность наночастиц SiO₂.

Однако в случае SiO₂-MCA 50% побочным продуктом являются кристаллиты цианурата меламина. Их КР-спектр был также зарегистрирован и совпал со спектром цианурата меламина, что подтверждает состав кристаллитов.

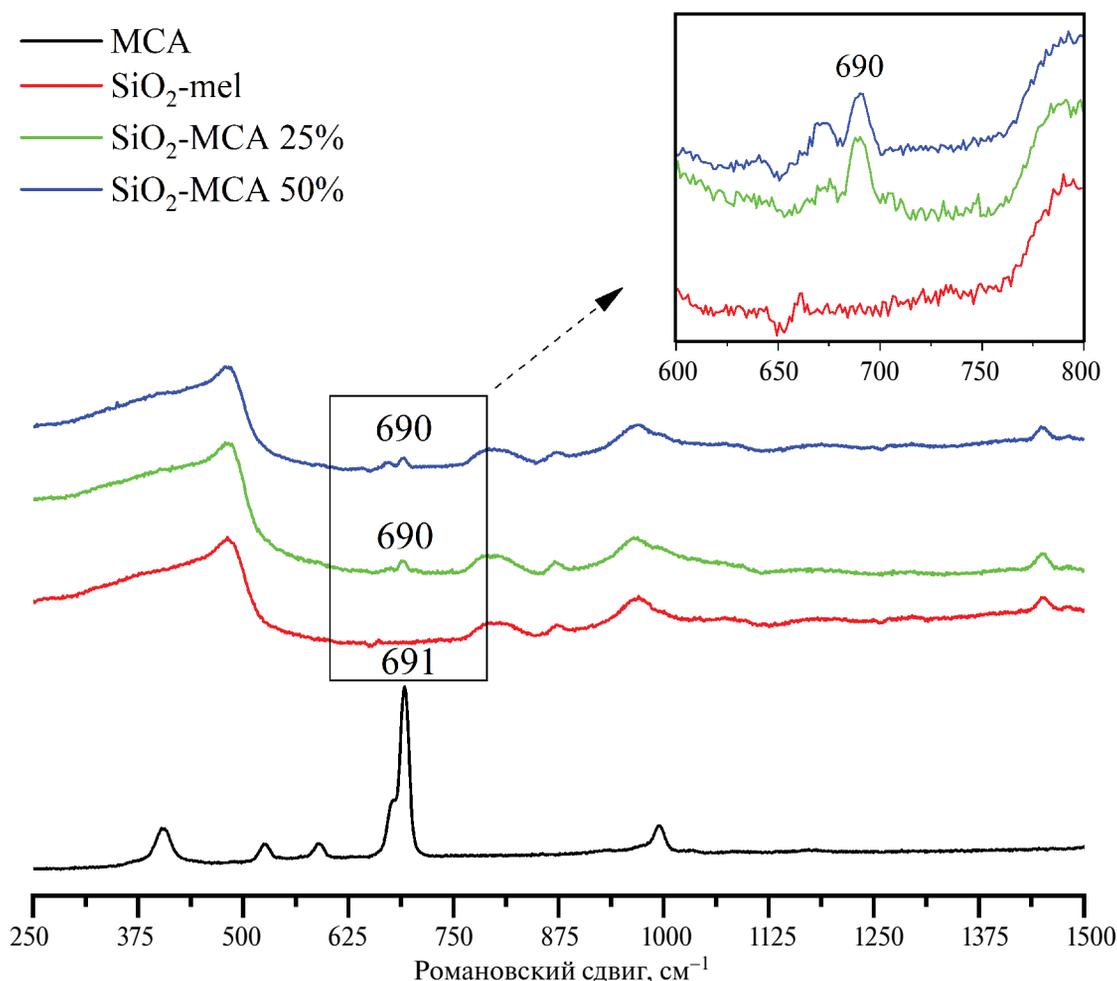


Рис. 5. КР-спектры MCA, SiO₂-mel, SiO₂-MCA 25% и SiO₂-MCA 50%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы гибридные материалы на основе цианурата меламина, нанесенного на подложку наночастиц оксида кремния. Варьируя массовое соотношение между супрамолекулярным комплексом и SiO₂, удалось получить как гибридные материалы в случае SiO₂-MCA 25%, так и механическую смесь гибридного материала с кристаллитами цианурата меламина. Полученные гибридные материалы могут служить в качестве предшественников для получения графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄), нанесенного на поверхность кремнезема.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Сканирующую электронную микроскопию, термогравиметрический анализ, рамановскую спектроскопию и рентгенофазовый анализ

проводили на оборудовании Центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” (Центр коллективного пользования создан Институтом химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, <http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01234), а также с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В данной работе отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murugan Arunachalapandi, Selvaraj Mohana Roopan* // High Energ. Chem. 2022. V. 56. № 2. P. 73.
<https://doi.org/10.1134/S0018143922020102>
2. *Raaja Rajeshwari M., Kokilavani S., Sudheer Khan S.* // Chemosphere. 2022. V. 291. P. 132735.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132735>
3. *Cao L., Li Y., Zheng Z.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 1112.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050193>
4. *Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 157.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.004>
5. *Nemiwal M., Zhang T.C., Kumar D.* // Sci. Total Environ. 2021. V. 767. P. 144896.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144896>
6. *Sohail M., Anwar U., Taha T.A. et al.* // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 9. P. 104070.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104070>
7. *Mohamed N.A., Safaei J., Ismail A.F. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 489. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.312>
8. *Zhao X., Liu Q., Li X. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2023. V. 34. № 11. P. 108306.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.108306>
9. *Dolai S., Bhunia S.K., Kluson P. et al.* // Chem-CatChem. 2022. V. 14. № 4. P. E202101299.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202101299>
10. *Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 1. P. 346.
<https://doi.org/10.3390/ijms24010346>
11. *Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136721.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136721>
12. *Jun Y.-S., Lee E.Z., Wang X. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. № 29. P. 3661.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201203732>
13. *Niu H., Zhao W., Lv H. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 411. P. 128400.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128400>
14. *Shalom M., Inal S., Fettkenhauer C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 19. P. 7118.
<https://doi.org/10.1021/ja402521s>
15. *Vu N.-N., Nguyen C.-C., Kaliaguine S. et al.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 1. P. 291.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201802394>
16. *Lisichkin G.V., Olenin A.Yu.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 5. P. 870.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221050182>
17. *Zuo B., Li W., Wu X. et al.* // Chem. Asian J. 2020. V. 15. № 8. P. 1248.
<https://doi.org/10.1002/asia.202000045>
18. *Vashurin A.S., Boborov A.V., Botnar A.A. et al.* // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 7. P. 76.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236607.6840j>
19. *Goncharenko A.A., Tarasyuk I.A., Marfin Y.S. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 17. P. 3802.
<https://doi.org/10.3390/molecules25173802>
20. *Lin B., Xue C., Yan X. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 357. P. 346.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.041>
21. *Sun S., Li C., Sun Z. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 416. P. 129107.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129107>
22. *Peng L., Li Z., Zheng R. et al.* // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 10. P. 1785.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.113>
23. *Wang W., Fang J., Chen H.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 819. P. 153064.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153064>
24. *Wang X., Wang S., Hu W. et al.* // Mater. Lett. 2014. V. 115. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.016>
25. *Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F.* // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 104. № 1. P. 95.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1)
26. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 1. P. 62.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
27. *Appaturi J.N., Jothi Ramalingam R., Al-Lohedan H.A.* // J. Porous Mater. 2018. V. 25. № 2. P. 629.
<https://doi.org/10.1007/s10934-017-0481-3>
28. *Adam F., Hello K.M., Osman H.* // Appl. Catal., A. 2010. V. 382. № 1. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.040>
29. *Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. № 1. P. 328.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.068>
30. *Szekeres M., Tóth J., Dékány I.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 7. P. 2678.
<https://doi.org/10.1021/la011370j>
31. *Xu J., Li K., Deng H. et al.* // Fibers Polym. 2019. V. 20. № 1. P. 120.
<https://doi.org/10.1007/s12221-019-8284-6>
32. *Sangeetha V., Kanagathara N., Sumathi R. et al.* // J. Mater. 2013. V. 2013. P. E262094.
<https://doi.org/10.1155/2013/262094>
33. *He L., Liu Y., Lin M. et al.* // Sens. & Instrumen. Food Qual. 2008. V. 2. № 1. P. 66.
<https://doi.org/10.1007/s11694-008-9038-0>

**PREPARATION OF NEW HYBRID MATERIALS
SiO₂@MELAMINE-CYANURATE AS PRECURSORS OF GRAPHITE-LIKE
CARBON NITRIDE**

**M. D. Lebedev^{a, *}, A. A. Goncharenko^a,
I. A. Skvortsov^{a, **}, M. S. Kuzmikov^{a, b}, A. S. Vashurin^a**

^a*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

^b*Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

**e-mail: MaximLebedev37@gmail.com*

***e-mail: ivanskvortsov@mail.ru*

This work describes the use of silica particles obtained by sol-gel method as a template for deposition of supramolecular complexes of melamine cyanurate. To obtain SiO₂@melamine-cyanurate (SiO₂@MCA) material, the method of covalent modification of silica surface by melamine molecules (SiO₂-mel) was applied and the method of its further functionalization by hydrogen-bonded organic framework of melamine-cyanurate (HOF, MCA) was proposed. One of the promising directions of using SiO₂@melamine-cyanurate is obtaining SiO₂@g-C₃N₄ material on its basis. Control of the amount of applied melamine-cyanurate allows to potentially obtain g-C₃N₄ layers of different thicknesses on the silica surface.

Keywords: silica, nanoparticles, triazines