CC BY

http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-3-5-11

Оригинальная статья Original paper

УДК 547-304.9+54.057+546.62

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА СИНТЕЗ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА ИЗ ТИОМОЧЕВИНЫ

С. Е. МАКСИМОВ¹, Е. Б. ЧУБЕНКО¹, В. Е. БОРИСЕНКО¹, А. И. КУЛАК²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (г. Минск, Республика Беларусь) ²Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 18.11.2022

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2023 Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2023

Аннотация. Исследован процесс формирования композитного материала на основе графитоподобного нитрида углерода путем пиролитического разложения при 550 °C смеси тиомочевины с добавлением алюминиевой пудры в количестве 5–30 масс.%. Анализ методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии позволил установить, что синтезированный материал состоит из нитрида углерода, сульфида алюминия, остаточного металлического алюминия и его гидроокиси. Избыток металлического алюминия обусловлен частичным взаимодействием с серосодержащими летучими веществами, образующимися при термическом разложении тиомочевины. Показано, что интенсивность и ширина спектров фотолюминесценции синтезированных композитов определяется концентрацией алюминия в исходной смеси. Максимум интенсивности фотолюминесценции при увеличении концентрации алюминия от 5 до 30 масс.% смещается в длинноволновую область с 534 на 560 нм. Это может быть использовано при создании оптоэлектронных устройств на основе графитоподобного нитрида углерода.

Ключевые слова: графитоподобный нитрид углерода, алюминий, сульфид алюминия, растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, фотолюминесценция.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность. Работа выполнена в рамках ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», задание 1.4, ГПНИ «Конвергенция», задание 3.03.4, и гранта БРФФИ Ф22-114. Авторы выражают благодарность Д. В. Жигулину за анализ образцов методом растровой электронной микроскопии.

Для цитирования. Влияние алюминия на синтез графитоподобного нитрида углерода из тиомочевины / С. Е. Максимов [и др.] // Доклады БГУИР. 2023. Т. 21, № 3. С. 5–11. http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-3-5-11.

THE ROLE OF ALUMINUM IN GRAPHITIC CARBON NITRIDE SYNTHESIS FROM TIOUREA

SERGEY E. MAKSIMOV¹, EUGENY B. CHUBENKO¹, VICTOR E. BORISENKO¹, ANATOLY I. KULAK²

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus) ²Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 18.11.2022

Abstract. The synthesis of a composite material based on graphitic carbon nitride by pyrolytic decomposition at 550 °C of a mechanical mixture of thiourea with the addition of aluminum powder in the amount of 5–30 wt.% has been studied. According to the scanning results by means of electron microscopy, energy dispersive X-ray spec-

troscopy, and X-ray diffractometry the synthesized material consists of carbon nitride, aluminum sulfide, residual metallic aluminum and aluminum hydroxide. The excess of metallic aluminum is due to the partial interaction with sulfur-containing volatile substances formed during the thermal decomposition of thiourea. It is shown that the intensity and width of the photoluminescence spectra of the synthesized composites are determined by the aluminum concentration in the initial mixture. As the aluminum concentration increases from 5 to 30 wt.%, the photoluminescence intensity maximum shifts to the long wavelength region from 534 to 560 nm. This can be used to create optoelectronic devices based on the graphitic carbon nitride.

Keywords: graphitic carbon nitride, aluminum, aluminum sulfide, scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, photoluminescence.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Gratitude. The work is supported by the SPSI "Materials science, new materials and technologies", project 1.4, SPSI "Convergence", project 3.03.4, and grant F22-114 of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research. We are grateful to D. V. Zhygulin for analysis of the samples with scanning electron microscopy.

For citation. Maksimov S. E., Chubenko E. B., Borisenko V. E., Kulak A. I. (2023) The Role of Aluminum in Graphitic Carbon Nitride Synthesis from Tiourea. *Doklady BGUIR*. 21 (3), 5–11. http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-3-5-11 (in Russian).

Введение

Графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) – полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 2,7$ эВ (при 300 K) [1], привлекающий внимание исследователей благодаря выраженным фотокаталитическим и люминесцентным свойствам [1, 2]. Обычно для синтеза g-C₃N₄ используется метод термической обработки органических соединений с высоким содержанием азота, например, тиомочевины, меламина, цианамида и дициандиамида [3–6]. Известно, что g-C₃N₄ проявляет высокую фотокаталитическую активность при облучении светом видимого диапазона, что позволяет применять его для фотокаталитического разложения воды, ее очистки от органических загрязнителей и восстановления CO₂ [2, 3, 5].

Улучшения фотокаталитических и изменения фотолюминесцентных свойств можно добиться модуляцией ширины запрещенной зоны путем модификации материала различными примесями, например, кислородом [7] или двуокисью титана (TiO₂) [5, 8]. В связи с этим повышенным интересом пользуются структуры, легированные атомами других элементов – металлов и неметаллов [5, 8]. Ранее в [9, 10] была продемонстрирована возможность получения композитных материалов на основе g-C₃N₄, включающих оксид и сульфид цинка, путем пиролитического разложения смеси тиомочевины и ацетата цинка. Образованию частиц широкозонных полупроводниковых соединений в такой системе способствовало одновременное протекание химических реакций и взаимодействие их продуктов в условиях повышенной температуры. Для практического применения g-C₃N₄ в электронных приборах большое значение имеет уменьшение его удельного электрического сопротивления, которое для нелегированного материала может превышать 109 Ом см [3]. Для улучшения электропроводности в g-C₃N₄ могут быть введены различные металлические примеси, которые будут оказывать различное влияние на оптические свойства материала. Поэтому целью исследований являлось экспериментальное изучение процессов, протекающих при пиролитическом разложении тиомочевины и синтезе g-C₃N₄ в присутствии порошкообразного алюминия в различной концентрации при температуре синтеза 550 °C, а также изучение состава, структуры и оптических свойств образующегося в таких условиях композита.

Методика проведения эксперимента

Для синтеза композитного материала в керамическом тигле объемом 20 см³ смешивали тиомочевину с алюминиевой пудрой в определенной пропорции. Затем тигель механически герметизировали алюминиевой фольгой, что позволяло создать барьер, препятствующий попаданию атмосферного воздуха внутрь, но практически не препятствовало истечению газообразных продуктов реакции в окружающую среду. Затем тигель помещали в муфельную печь при комнатной температуре. Выход на температуру синтеза производили равномерно в течение 90 мин со средней скоростью нагрева 5,88 °С/с и по достижении 550 °С выдерживали 30 мин [4, 7]. После этого печь с тиглем остывала естественным путем до комнатной температуры в течение 16 ч. Таким способом были синтезированы образцы с содержанием алюминиевой пудры от 0 до 30 масс.% от общей массы смеси исходных веществ. Общая масса исходной смеси составляла 2 г в каждом эксперименте.

Морфологию полученных материалов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi S-4200. Элементный состав образцов анализировали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на спектрометре Bruker QUANTAX 200. Кристаллическую структуру и фазовый состав изучали с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА) на дифрактометре ДРОН-4 с использованием в качестве зондирующего излучения СиКа ($\lambda = 0,154184$ нм). Фотолюминесценцию исследовали при комнатной температуре в условиях возбуждения монохроматическим светом с длиной волны 345 нм, который выделяли из спектра излучения ксеноновой лампы мощностью 1 кВт с использованием монохроматора Solar TII DM 160. Спектр излучения регистрировался монохроматором-спектрографом Solar TII MS 7504i, оснащенным в качестве детектора цифровой камерой с кремниевой ПЗС-матрицей (ПЗС – микросхема, использующая технологию приборов с зарядовой связью).

Результаты исследований и их обсуждение

c

Синтезированные материалы представляли собой твердые агломераты серого или черного цвета. С повышением содержания алюминия в исходной смеси увеличивалась их механическая прочность. Электронно-микроскопический анализ экспериментальных образцов, результаты которого иллюстрирует рис. 1, показывает, что морфология синтезированных материалов меняется вместе с увеличением содержания алюминия в исходной смеси с пластинчатой на губчатую.





Рис. 1. Электронные фотографии поверхности образцов с различным содержанием алюминия в исходной смеси, масс.%: a - 5; b - 10; c - 19; d - 30Fig. 1. Scanning electron images of the surface of the samples with different aluminum concentration, wt.%: a - 5; b - 10; c - 19; d - 30

d

Методом EDX в составе полученных образцов было обнаружено наличие углерода (С), азота (N), кислорода (О), серы (S) и алюминия (Al), содержание и соотношение концентраций которых менялись с увеличением доли алюминия в исходной смеси. Результаты EDX-анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав образцов, синтезированных из смесей с различным содержанием алюминия Table 1. Element composition of the samples, synthesized from the mixtures with different aluminum content

Элемент / Element	Атомный номер элемента / Element atomic number	Maccoвaя концентрация Al в исходной смеси, мacc.%, при атомной концентрации Al, % / Mass concentration of Al in the initial mixture, wt.%, at atomic concentration of Al, %					
0	0	52.24	10	54.92	41.24		
0	0	33,24	4/,8/	34,83	41,24		
С	12	17,20	18,72	20,57	23,60		
Ν	7	17,19	17,98	15,61	18,14		
Al	13	11,00	14,44	8,07	14,81		
S	16	1,37	1,00	0,92	2,22		

В стехиометрическом g-C₃N₄ отношение концентраций С и N равно 0,75 [11]. Однако в полученных образцах оно во всех случаях превысило стехиометрическое значение и изменялось с увеличением содержания алюминия в исходной смеси от 1,0005 при концентрации алюминия в исходной смеси 5 масс.% до 1,31 при концентрации алюминия в исходной смеси 19 масс.%, что указывает на избыток углерода в синтезированном композите. Далее отношение концентраций С и N в образце с содержанием алюминия в исходной смеси 30 масс.% немного уменьшилось до 1,301. Однако можно утверждать о стабилизации состава композита при достижении массовой доли алюминия 19 масс.%, соответствующей по расчетам получению стехиометрического соединения Al и S – Al₂S₃, на присутствие которого указывают и результаты рентгеновского анализа. В то же время в стехиометрическом Al₂S₃ отношение концентраций входящих в него элементов составляет 0,66. В полученных образцах композита данное отношение находится в диапазоне от 6,671 (30 масс.% Al) до 14,44 (10 масс.% Al), т. е. в конечном продукте металлический Al остается в существенном избытке по отношению к S. Прямой зависимости между содержанием алюминия в исходной смеси и составом итогового композита не наблюдается.

Результаты исследования синтезированных композитов методом РДА представлены на рис. 2. Широкая полоса в диапазоне $17^{\circ}-27^{\circ}$ охватывает рентгеновские пики, типичные для $g-C_3N_4$ (27,65°–27,80°) и для Al_2S_3 (23,8°), что может служить свидетельством их присутствия в синтезированном композите. Рентгеновский анализ зафиксировал присутствие кристаллической фазы металлического Al, что подтверждается данными EDX-анализа.



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы материалов, синтезированных при различном содержании алюминия в исходной смесиFig. 2. X-ray diffractograms of materials, synthesized from the mixtures with different aluminum content

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции синтезированных материалов. Максимум интенсивности фотолюминесценции при увеличении массовой доли алюминия смещается в область больших длин волн – с 534 на 560 нм. Максимум интенсивности фотолюминесценции объемного g-C₃N₄, полученного методом пиролитического разложения, находится на длине волны 468 нм (рис. 3). Значения ширины полосы фотолюминесценции для образцов с различным содержанием Al приведены в табл. 2. Ширина пиков остается практически неизменной, однако при этом интенсивность фотолюминесценции снижается при росте концентрации алюминия (рис. 3, вставка).



Рис. 3. Нормированные по интенсивности спектры фотолюминесценции при комнатной температуре материалов, синтезированных с различным содержанием алюминия в исходной смеси: вставка – зависимость интенсивности фотолюминесценции от массовой доли Al в исходной смеси Fig. 3. Intensity normalized room temperature photoluminescence of materials, synthesized from the mixtures with different aluminum content: photoluminescence intensity

vs. aluminum mass content are presented in the insert

Таблица 2. Спектральная ширина полосы фотолюминесценции материалов, синтезированных с различным содержанием алюминия в исходной смеси Table 2. Photoluminescence spectral band width of materials, synthesized from the mixtures with different aluminum content

Содержание Al, масс.% / Al content, wt.%	5	10	15	30
Спектральная ширина, нм / Spectral width, nm	222,408	221,160	218,960	223,534

Известно, что в процессе термического разложения тиомочевины сначала происходит образование тиоциановой кислоты с выделением аммиака [12], а затем образуются серосодержащие летучие соединения – дисульфид углерода (CS₂) и сульфид водорода (H₂S) [12]. Далее происходит образование меламина, который через цепочку химических реакций преобразуется в мелам, мелем и мелон. Полимеризация молекул мелона приводит к формированию g-C₃N₄ [11]. Принимая это во внимание, целесообразно предположить, что выделяющийся H₂S в поставленных экспериментах реагировал с металлическим порошком. Отмечено, что герметизирующая тигель алюминиевая фольга при малых концентрациях порошка алюминия в исходной смеси подвергалась интенсивной коррозии – очевидно, под воздействием H₂S. По мере роста содержания алюминиевой пудры в исходной смеси воздействие H₂S на алюминиевую фольгу уменьшалось, что говорит о протекании реакции с алюминием в исходной смеси.

Результаты EDX- (табл. 1) и PЭМ-анализа (рис. 1) указывают на отсутствие высоких концентраций стехиометрического g-C₃N₄ в составе полученных композитов, что также подтверждается длинноволновым сдвигом характерного пика интенсивности на спектрах фотолюминесценции (рис. 3). Широкий же рентгеновский пик в окрестности угла 23,8° свидетельствует о том, что, помимо возможной суперпозиции сигналов от g-C₃N₄ и Al₂S₃, кристаллическая структура этих материалов в значительной степени дефектна. Хотя РДА указывает на образование некоторого количества аморфного Al_2S_3 в синтезированном композите, однако только небольшая часть серы, образующейся при разложении тиомочевины, прореагировала с алюминием, на что также указывают результаты EDX-анализа. Известно, что Al_2S_3 – неустойчивое соединение, и в присутствии влаги происходит его гидролиз, продуктами которого являются $Al(OH)_3$ и H_2S . В пользу данного предположения говорят обнаружение большого количества сероводорода при измельчении полученных композитов, а также высокая концентрация кислорода в композитах, выявленная в процессе EDX-анализа.

Присутствие большой концентрации металлического алюминия также может являться причиной сдвига положения максимума интенсивности фотолюминесценции. При содержании алюминия в исходной смеси от 5 до 15 масс.% смещение пика фотолюминесценции сопровождается заметным снижением его интенсивности. Поскольку эти изменения практически исчезают при более высоких концентрациях алюминия, можно заключить, что при таких концентрационных соотношениях контролируемое алюминием образование химических соединений прекратилось. Это качественно подтверждают результаты РДА.

Выводы

1. Сравнивая полученные результаты со свойствами g- C_3N_4 , синтезированного ранее из тиомочевины без каких-либо добавок [1, 4], можно заключить, что присутствие в исходной смеси алюминия, по крайней мере при концентрациях 5 масс.% и более, влияет на процесс полимеризации молекул мелона. Вследствие этого образующийся g- C_3N_4 имеет дефектную кристаллическую структуру и демонстрирует при комнатной температуре фотолюминесценцию, более широкополосную, чем у нелегированного алюминием материала. При этом изменением концентрации алюминия можно контролировать интенсивность свечения и его распределение по спектру, т. е. управлять спектральной шириной полосы фотолюминесценции.

2. Установлено, что выделяющаяся при разложении тиомочевины сера ограниченно взаимодействует с алюминием, образуя Al₂S₃. Значительная же доля алюминия остается непрореагировавшей с продуктами разложения тиомочевины.

3. Легирование алюминием g- C_3N_4 в процессе его синтеза можно рассматривать как с точки зрения повышения электропроводности данных композитов, так и изменения их люминесцентных свойств. Это может быть использовано для разработки подходов к созданию оптоэлектронных устройств на основе g- C_3N_4 .

Список литературы / References

- Baglov A. V., Chubenko E. B., Hnitsko A. A., Borisenko V. E., Malashevich A. A., Uglov V. V. (2020) Structural and Photoluminescence Properties of Graphite-Like Carbon Nitride. *Semiconductors*. (54), 226–230. DOI: 10.1134/S1063782620020049.
- 2. Wu Y., Wang Y., Li M. (2021) Progress in Photocatalysis of g-C₃N₄ and its Modified Compounds. *E3S Web* of Conferences. (233), 01114. DOI: 10.1051/e3sconf/202123301114.
- 3. Wen J., Xie J., Chen X., Li X. (2017) A Review on g-C₃N₄-Based Photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* (391), 72–123. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.07.030.
- 4. Denisov N. M., Chubenko E. B., Bondarenko V. P., Borisenko V. E. (2019) Synthesis of Oxygen-Doped Graphitic Carbon Nitride from Thiourea. *Tech. Phys. Lett.* (45), 108–110. DOI: 10.1134/S1063785019020068.
- Sudhaik A., Raizada P., Shandilya P., Jeong D.-Y., Lim J.-H., Singh P. (2018) Review on Fabrication of Graphitic Carbon Nitride Based Efficient Nanocomposites for Photodegradation of Aqueous Phase Organic Pollutants. J. Ind. Eng. Chem. (67), 28–51. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.07.007.
- 6. Zhu J., Xiao P., Li H., Carabineiro S. A. C. (2014) Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Appl. Mater. Interface*. (6), 16449–16465. DOI: 10.1021/am502925j.
- Chubenko E. B., Baglov A. V., Leonenya M. S., Yablonskii G. P., Borisenko V. E. (2020) Structure of Photoluminescence Spectra of Oxygen-Doped Graphitic Carbon Nitride. J. Appl. Spectr. (87), 9–14. DOI: 10.1007/s10812-020-00954-y.
- Zhao Z., Sun Y., Dong F. (2015) Graphitic Carbon Nitride Based Nanocomposites: a Review. Nanoscale. (7), 15–37. DOI: 10.1039/C4NR03008G.
- Chubenko E. B., Baglov A. V., Borisenko V. E. (2020) One-Step Synthesis of Visible Range Luminescent Multicomponent Semiconductor Composites Based on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Photonics Research*. (1), 2000004. DOI: 10.1002/adpr.202000004.

- Chubenko E. B., Baglov A. V., Leanenia M. S., Urmanov B. D., Borisenko V. E. (2021) Broad Band Photoluminescence of g-C₃N₄/ZnO/ZnS Composite Towards White Light Source. *Mater. Sci. Eng.*, B. (267), 115109. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115109.
- Thomas A., Fischer A., Goettmann F., Antonietti M., Muller J.-O., Schlogl R., Carlsson J. M. (2008) Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and their Use as Metal-Free Catalysts. *J. Mater. Chem.* (18), 4893–4908. DOI: 10.1039/B800274F.
- 12. Moldoveanu S. C. (2019) Pyrolysis of Organic Molecules. Amsterdam, Elsevier Science Publ.

Вклад авторов

Максимов С. Е. выполнил синтез образцов, первичную обработку данных, подготовил материалы статьи.

Чубенко Е. Б. отвечал за обработку и интерпретацию полученных результатов, подготовку материалов статьи.

Борисенко В. Е. осуществил постановку задач для проведения исследования и редактирование статьи.

Кулак А. И. предложил химико-физическую интерпретацию наблюдаемых при синтезе образцов процессов.

Authors' contribution

Maksimov S. E. performed sample synthesis, formal data analysis, paper draft preparation.

Chubenko E. B. was responsible for data processing, results interpretation and paper draft preparation. Borisenko V. E. formulated the tasks for the study and edited the paper draft.

Kulak A. I. proposed chemical and physical interpretation of the processes observed during the synthesis of samples.

Сведения об авторах

Максимов С. Е., студент Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Чубенко Е. Б., к т. н., доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории материалов и структуры наноэлектроники научно-исследовательской части Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Борисенко В. Е., д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Кулак А. И., академик, д. х. н., профессор, директор Института общей и неорганической химии НАН Беларуси

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6 Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники Тел.: +375 17 293-88-69 E-mail: maksimov914@gmail.com Максимов Сергей Евгеньевич

Information about the authors

Maksimov S. E., Student of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Chubenko E. B., Cand. of Sci., Associate Professor, Leading Researcher at the Research Laboratory of Materials and Structures of Nanoelectronics of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Borisenko V. E., Dr. of Sci. (Phys. and Math.), Professor, Professor at the Micro- and Nanoelectronics Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Kulak A. I., Academician, Dr. of Sci. (Chem.), Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus, Minsk, P. Brovki St., 6 Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics Tel.: +375 17 293-88-69 E-mail: maksimov914@gmail.com Maksimov Sergey Evgenyevich