ISSN 1561-8323 (Print) ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 544.72 https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-2-178-184 Поступило в редакцию 27.02.2021 Received 27.02.2021

А. И. Иванец

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА МАГНИЯ И НИТРИДА УГЛЕРОДА

(Представлено академиком Н. П. Крутько)

Аннотация. Золь-гель методом в сочетании с термохимической конденсацией осуществлен синтез композитов на основе феррита магния и нитрида углерода. Влияние способа синтеза на кристаллическую структуру, фазовый и химический состав, морфологию композитов изучено методами дифракции рентгеновских лучей, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Установлено, что в зависимости от последовательности проведения стадий золь-гель перехода, инициирования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и термохимической конденсации меламина образуются композиты с различной кристаллической структурой и морфологией. Полученные результаты имеют важное значение при разработке гетерогенных Фентон- и фото-Фентон катализаторов на основе композитов феррита магния и нитрида углерода.

Ключевые слова: феррит магния, нитрид углерода, гетерогенные Фентон-катализаторы, кристаллическая структура, морфология

Для цитирования. Иванец, А. И. Синтез, структура и морфология композитов на основе феррита магния и нитрида углерода / А. И. Иванец // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 2. – С. 178–184. https://doi. org/10.29235/1561-8323-2021-65-2-178-184

Andrei I. Ivanets

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

SYNTHESIS, STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF COMPOSITES BASED ON MAGNESIUM FERRITE AND CARBON NITRIDE

(Communicated by Academician Nikolay P. Krutko)

Abstract. The composites based on magnesium ferrite and carbon nitride were synthesized by the sol-gel method in combination with thermochemical condensation. The effect of the synthesis method on the crystalline structure, the phase and chemical composition, and the morphology of composites was studied by the X-ray diffraction, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy techniques. It was found that, depending on the conditions of the sol-gel stages, the initiation of self-combustion high-temperature synthesis and melanin thermochemical condensation, composites with different crystalline structure and morphology were prepared. The obtained results are important for the development of the heterogeneous Fenton- and photo-Fenton catalysts based on magnesium ferrite and carbon nitride composites.

Keywords: magnesium ferrite, carbon nitride, nanostructured composites, heterogeneous Fenton-catalysts, crystalline structure, morphology

For citation. Ivanets A. I. Synthesis, structure and morphology of composites based on magnesium ferrite and carbon nitride. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 2, pp. 178–184 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-2-178-184

Введение. Нитрид углерода с графитоподобной структурой (g- C_3N_4) относится к полупроводникам *n*-типа и благодаря своей уникальной электронной структуре привлекает особое внимание для создания фотокаталитических систем. Обладая средней величиной запрещенной зоны (~2,7 эВ) нитрид углерода может поглощать свет с длиной волны более 450 нм, на которую приходится большая часть солнечного спектра. В отличие от обычных органических полупроводниковых аналогов, g- C_3N_4 характеризуется высокой термической (до 600 °C) и химической (водные растворы кислот и щелочей, органические растворители и др.) стабильностью. Однако фотокаталитическая эффективность g-C₃N₄ сильно ограничена низкой квантовой эффективностью, невысокой площадью поверхности и высокой скоростью рекомбинации носителей заряда [1–3].

Ранее методом термической конденсации меламина синтезированы фотокатализаторы на основе g-C₃N₄. Изучено влияние предварительной обработки меламина уксусной кислотой на физико-химические свойства gC₃N₄. Установлено, что использование предварительно обработанного уксусной кислотой меламина приводит к незначительному смещению пиков термических превращений и практически не оказывает влияния на кристаллическую и химическую структуру g-C₃N₄. При этом выявлены значительные различия в пористой структуре образцов, что приводит к формированию крупнопористого образца нитрида углерода. Показано, что модифицированный образец g-C₃N₄ характеризуется более высокой активностью в реакции фотокаталитической деструкции Родамина Б, что обусловлено его крупнопористой структурой и эффективной адсорбцией молекул красителя [4].

Анализ научных публикаций показывает, что значительное количество работ посвящено разработке высокоэффективных фотокатализаторов на основе $g-C_3N_4$, допированного гетероатомами неметаллов (P, S, N и др.), а также наночастицами металлов (Pt, Co, Cu и др.) и другими полупроводниками (TiO₂, CdS и др.) [5–7]. Композиты на основе ферритов металлов и нитрида углерода активно исследуются в реакциях сплиттинга воды и каталитической деструкции органических поллютантов. При этом кристаллическая структура, строение и морфология данных полупроводниковых композитов во многом определяют их каталитическую активность [8; 9].

Цель работы – установление закономерностей получения композитов феррита магния и нитрида углерода в зависимости от условий синтеза для создания на их основе гетерогенных Фентон- и фото-Фентон катализаторов.

Экспериментальная часть. Нитрат железа Fe(NO₃)₃, нитрат магния Mg(NO₃)₂, меламин C₃H₆N₆, глицин NH₂CH₂COOH квалификации х. ч. (5 океанов, Беларусь) использовали для синтеза композитов феррита магния и нитрида углерода.

Образцы композитов были получены следующими способами: 1 – синтез феррита магния модифицированным золь-гель методом [10] и последующее его смешение с меламином и термообработкой смеси при 300 °C в течение 5 ч (образец MgFe₂O₄@g-C₃N₄); 2 – синтез нитрида углерода осуществляли по методике [4] с последующим введением в глицин-нитратную смесь на стадии инициирования горения и термообработкой при 300 °C в течение 5 ч (образец g-C3N4@ MgFe₂O₄); 3 – смешение меламина и глицин-нитратной смеси с последующими стандартными операциями методики получения феррита магния [10] (образец MgFe₂O₄-g-C₃N₄). Расчетное массовое соотношение MgFe₂O₄ : g-C₃N₄ во всех композитах составляло 1 : 1.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с CuK_α-излучением в интервале $2\Theta = 10-70^\circ$. Идентификацию фаз проводили по набору межплоскостных расстояний (*d*) с использованием базы данных ICDD PDF-2. Расчет параметра элементарной ячейки *a* и оценку размеров кристаллитов осуществляли по формуле Шеррера

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\Theta},$$

где d – средний размер кристаллов (нм); K – постоянная Шеррера; λ – длина волны рентгеновского излучения (нм); β – ширина рефлекса на полувысоте; Θ – угол дифракции.

ИК-спектры композитов записывали на ИК-спектрометре с фурье-преобразователем Tenzor-27 в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹, навеску образца 2,0 мг спрессовывали в таблетки с 800 мг КВг. Скорость сканирования составляла 10–20 см⁻¹/мин, спектральная ширина щели во всем диапазоне не превышала 3 см⁻¹.

Морфологию поверхности и химический состав композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при ускоряющем напряжении 20 кВ с приставкой рентгеновского энергодисперсионного анализа JED-2201 (JEOL, Япония). **Результаты и их обсуждение.** На рис. 1, *а* представлена рентгенограмма композита $MgFe_2O_4@g-C_3N_4$, полученного смешением наночастиц феррита магния с меламином и последующей термообработкой данной смеси при 300 °C. Узкие и интенсивные дифракционные пики относятся к индивидуальным кристаллическим фазам, характерным для феррита магния с кубической решеткой типа шпинели 28,8° (220), 55,4° (422) [10] и графитоподобного нитрида углерода 17,7° (100) и 26,2° (002) [3]. Характеристические пики g-C₃N₄ несколько смещены в область меньших углов, что свидетельствует об искажении кристаллической решетки и увеличении межплоскостного расстояния за счет интеркалирования частицами феррита магния. Рассчитанное значение параметра *а* кристаллической решетки феррита магния составляет 8,324 Å, что значительно отличается от справочного значения 8,370 Å и косвенно свидетельствует об образовании композита на основе кристаллических фаз g-C₃N₄ и MgFe₂O₄.

На рентгенограмме образца g-C₃N₄@MgFe₂O₄ (рис. 1, *b*), полученного введением нитрида углерода в глицин-нитратный гель на стадии синтеза феррита магния, присутствуют пики, характерные для фазы графитоподобного нитрида углерода g-C₃N₄ с характерными пиками для триклинной кристаллической решетки 2 Θ 18,1°, 27,4° и 56,5°, относящихся к плоскостям (100), (002) и (222) соответственно. Рефлексы галита NaCl с характерными пиками 2 Θ 31,7° и 45,5° обусловлены использованием в качестве инертной добавки и неполной отмывкой при получении композита g-C₃N₄@MgFe₂O₄. Из рентгенограммы образца MgFe₂O₄-g-C₃N₄ (рис. 1, *c*), полученного введением меламина в глицин-нитратный гель, видно, что данный композит является рентгеноаморфным с размытым гало в области 2 Θ 20–40° с отсутствием четко идентифицируемых пиков.

Дополнительную информацию о структуре полученных композитов, в том числе и рентгеноаморфных, дает интерпретация результатов ИК-спектров (рис. 2). На всех спектрах наиболее интенсивные полосы поглощения проявляются в области 1500–1400 см⁻¹, которые могут быть отнесены к типичным колебаниям связей C=N, характерным для сопряженной ароматической структуры *s*-гептазина. Полосы поглощения значительно более низкой интенсивности в области 800–810 см⁻¹ относятся к триазину. Это свидетельствует о преимущественном образовании ме-



Рис. 1. Рентгенограммы образцов: *a* – MgFe₂O₄@g-C₃N₄; *b* – g-C3N₄@MgFe₂O₄; *c* – MgFe₂O₄-g-C₃N₄ Fig 1. X-ray patterns of the samples: *a* – MgFe₂O4@g-C₃N₄; *b* – g-C₃N₄@MgFe₂O₄; *c* – MgFe₂O₄-g-C₃N₄



Рис. 2. ИК спектры образцов: *a* – MgFe₂O₄@g-C₃N₄; *b* – g-C₃N₄@MgFe₂O₄; *c* – MgFe₂O₄-g-C₃N₄ Fig. 2. IR spectra of the samples: *a* – MgFe₂O₄@g-C₃N₄; *b* – g-C₃N₄@MgFe₂O₄; *c* – MgFe₂O₄-g-C₃N₄

лема (2) в процессе конденсации меламина (1). Также пики при 1238, 1322 и 1402 см⁻¹, которые соответствуют связи С–N в ароматических вторичных и третичных аминах, можно отнести к образованию димелема (3), который при деаммонолизе превращается в мелон (4). Результаты ИК-спектроскопии позволяют предложить следующую схему образования графитоподобного нитрида углерода (рис. 3).



Рис. 3. Схема образования нитрида углерода в процессе конденсации меламина Fig. 3. Formation scheme of carbon nitride during melanin condensation

182

Полоса поглощения в области 3000–3020 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям терминальных NH_2 -групп. При этом для композита, полученного смешением наночастиц феррита магния с меламином и последующей термообработкой данной смеси при 300 °C, данный пик имеет значительно менее выраженный характер (рис. 2, *a*) по сравнению с образцами g-C₃N₄@MgFe₂O₄ (рис. 2, *b*) и MgFe₂O₄-g-C₃N₄ (рис. 2, *c*), что свидетельствует о более высокой степени конденсации нитрида углерода в композите MgFe₂O₄@g-C₃N₄. Это обусловлено протеканием конденсации меламина в процессе горения глицин-нитратной смеси [4].

Наличие интенсивных полос в диапазоне 560–580 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи Fe–O, расположенной в тетраэдрических позициях, а полос при 400–440 см⁻¹ к колебаниям связей Mg–O и Fe–O в октаэдрических позициях. Данные ИК-спектроскопии (рис. 2) полностью согласуются с результатами рентгенофазового анализа (рис. 1) и подтверждают формирование графитоподобного нитрида углерода преимущественно с гептазиновой структурой и феррита магния с кубической структурой шпинели в составе всех полученных композитов.

Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что морфология поверхности композита MgFe₂O₄@g-C₃N₄ представлена крупными агломератами (50–100 мкм), покрытыми мелкодисперсными частицами значительно меньшего размера (рис. 4, *a*). Образец g-C₃N₄@ MgFe₂O₄ (рис. 4, *b*) имеет морфологию, близкую к наночастицам феррита магния, полученного глицин-нитратным методом [10], что свидетельствует о формировании феррита на поверхности нитрида углерода. На (рис. 4, *c*) на поверхности образца MgFe₂O₄-g-C₃N₄ идентифицируются частицы пластинчатой формы с латеральным размером 10–20 мкм, покрытые мелкодисперсными частицами субмикронного размера.

Анализ химического состава поверхности полученных композитов выполнен с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (таблица). Так, на поверхности композита MgFe₂O₄@g-C₃N₄ не идентифицируются атомы кислорода, а содержание атомов железа и магния незначительное. При этом обнаружено наиболее высокое содержание атомов азота (70,8 ат. %) и углерода (20,0 ат. %). Это свидетельствует о формировании оболочки нитрида углерода на поверхности ядра феррита магния.



Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов: $a - MgFe_2O_4@g-C_3N_4$ (×100); $b - gC_3N_4@MgFe_2O_4$ (×1000); $c - MgFe_2O_4-g-C_3N_4$ (×1000)

Fig. 4. SEM images of the sample surface: $a - MgFe_2O_4@g-C_3N_4$ (×100); $b - gC_3N_4@MgFe_2O_4$ (×1000); $c - MgFe_2O_4-g-C_3N_4$ (×1000)

Образец Sample	Содержание элементов, ат. % Element content, atm. %				
	С	Ν	0	Mg	Fe
MgFe ₂ O ₄ @g-C ₃ N ₄	20,0	70,8	-	1,4	7,8
$g-C_3N_4@MgFe_2O_4$	29,4	28,8	10,2	3,7	27,9
MgFe ₂ O ₄ -g-C ₃ N ₄	22,0	29,9	15,9	4,7	27,5

Элементный состав композитов Elemental composition of composites

Образцы g-C₃N₄@MgFe₂O₄ и MgFe₂O₄-g-C₃N₄ имеют схожий химический состав, что согласуется с близкой морфологией их поверхности (рис. 4, *b* и 4, *c*). При этом более высокое содержание атомов кислорода для композита MgFe₂O₄-g-C₃N₄ может быть обусловлено частичным испарением нитрида углерода, образующегося в процессе конденсации меламина при горении глицин-нитратной смеси. Повышенное содержание атомов железа по сравнению с содержанием атомов магния на поверхности данных композитов является характерным для феррита магния и хорошо согласуется с ранее полученными данными [10].

Заключение. Показано, что в зависимости от условий синтеза композитов на основе $MgFe_2O_4$ и g-C₃N₄ можно направленно изменять физико-химические характеристики данных материалов. Установлено, что при смешении феррита магния с меламином и последующей их термообработкой при 300 °C получен композит $MgFe_2O_4@g-C_3N_4$ с хорошо идентифицируемыми кристаллическими фазами $MgFe_2O_4$ и g-C₃N₄. При введении g-C₃N₄ в глицин-нитратный гель стадии инициирования горения глицин-нитратной смеси образуется композит g-C₃N₄@MgFe₂O₄, состоящий из триклинной модификации g-C₃N₄ и ренгеноаморфного феррита магния с примесью галита NaCl. Рентгеноаморфный композит $MgFe_2O_4$ -g-C₃N₄ получен при введении меламина в глицин-нитратный гель с последующей инициацией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Выявлено, что для всех композитов характерно формирование g-C₃N₄ с сопряженной ароматической структурой *s*-гептазина. Варьирование условий синтеза позволяет получать композиты с преимущественным концентрированием на поверхности g-C₃N₄ или MgFe₂O₄.

Благодарности. Автор выражает благодарность науч. сотруднику лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов ИОНХ НАН Беларуси В. Г. Прозоровичу за помощь в получении образцов композитов. Acknowledgements. The author is grateful to researcher of the Laboratory of adsorbents and adsorption processes of IGIC NAS Belarus V. G. Prozorovich for their assistance in obtaining composite samples.

Список использованных источников

1. Zhao, Z. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review / Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, N 1. – P. 15–37. https://doi.org/10.1039/c4nr03008g

2. Recent advances of melamine self-assembled graphitic carbon nitride-based materials: Design, synthesis and application in energy and environment / Q. Liang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 405. – P. 126951. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126951

3. Graphitic carbon nitride QDs impregnated biocompatible agarose cartridge for removal of heavy metals from contaminated water samples / M. Shorie [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2019. – Vol. 367. – P. 629–638. https:// doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.115

4. Ivanets, A. Effect of melamine acidic treatment on $g-C_3N_4$ physicochemical properties and catalytic activity / A. Ivanets, V. Prozorovich // Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News. – 2020. – Vol. 28. – P. 26–36.

5. Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light / K. Maeda [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113, N 12. – P. 4940–4947. https://doi.org/10.1021/jp809119m

6. Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C3N4 composite under visible light / S. Ma [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 186. – P. 77–87. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.051

7. Self-assembly approach toward polymeric carbon nitrides with regulated heptazine structure and surface groups for improving the photocatalytic performance / G. Gao [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 409. – P. 127370. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127370

8. Monodisperse cobalt ferrite nanoparticles assembled on mesoporous graphitic carbon nitride ($CoFe_2O_4$ /mpg- C_3N_4): a magnetically recoverable nanocomposite for the photocatalytic degradation of organic dyes / A. Hassani [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 456. – P. 400–412. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.067 9. Visible light-driven hydrogen evolution by using mesoporous carbon nitride-metal ferrite (MFe₂O₄/mpg-CN; M: Mn, Fe, Co and Ni) nanocomposites as catalysts / M. Aksoy [et al.] // Intern. Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, N 33. – P. 16509–16518. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.111

10. A comparative study on the synthesis of magnesium ferrite for the adsorption of metal ions: Insights into the essential role of crystallite size and surface hydroxyl groups / A. Ivanets [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 411. – P. 128523. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128523

References

1. Zhao Z., Sun Y., Dong F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 1, pp. 15–37. https://doi.org/10.1039/c4nr03008g

2. Liang Q., Shao B., Tong S., Liu Z., Tang L., Liu Y., Cheng M., He Q., Wu T., Pan Y., Huang J., Peng Z. Recent advances of melamine self-assembled graphitic carbon nitride-based materials: Design, synthesis and application in energy and environment. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 405, pp. 126951. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126951

3. Shorie M., Kaur H., Chadha G., Singh K., Sabherwal P. Graphitic carbon nitride QDs impregnated biocompatible agarose cartridge for removal of heavy metals from contaminated water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, vol. 367, pp. 629–638. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.115

4. Ivanets A., Prozorovich V. Effect of melamine acidic treatment on $g-C_3N_4$ physicochemical properties and catalytic activity. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, 2020, vol. 28, pp. 26–36.

5. Maeda K., Wang X., Nishihara Y., Lu D., Antonietti M., Domen K. Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no. 12, pp. 4940–4947. https://doi.org/10.1021/jp809119m

6. Ma S., Zhan S., Jia Y., Shi Q., Zhou Q. Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C₃N₄ composite under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 186, pp. 77–87. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.051

7. Gao G., Zhang L., Chen Q., Fan H., Zheng J., Fang Y., Duan R., Cao X., Hu X. Self-assembly approach toward polymeric carbon nitrides with regulated heptazine structure and surface groups for improving the photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 409, pp. 127370. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127370

8. Hassani A., Eghbali P., Ekicibil A., Metin O. Monodisperse cobalt ferrite nanoparticles assembled on mesoporous graphitic carbon nitride ($CoFe_2O_4$ /mpg- C_3N_4): a magnetically recoverable nanocomposite for the photocatalytic degradation of organic dyes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, vol. 456, pp. 400–412. https://doi.org/10.1016/j. jmmm.2018.02.067

9. Aksoy M., Yanalak G., Aslan E., Patir I. H., Metin O. Visible light-driven hydrogen evolution by using mesoporous carbon nitride-metal ferrite (MFe₂O₄/mpg-CN; M: Mn, Fe, Co and Ni) nanocomposites as catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 33, pp. 16509–16518. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.111

10. Ivanets A., Prozorovich V., Roshchina M., Kouznetsova T., Budeiko N., Kulbitskaya L., Hosseini-Bandegharaei A., Masindi V., Pankov V. A comparative study on the synthesis of magnesium ferrite for the adsorption of metal ions: Insights into the essential role of crystallite size and surface hydroxyl groups. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 411, pp. 128523. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128523

Информация об авторе

Иванец Андрей Иванович – д-р хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiivanets@ yandex.ru. Orcid 0000-0002-3053-317X.

Information about the author

Ivanets Andrei I. – D. Sc. (Chemistry), Associate professor, Leading researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiivanets@yandex.ru. Orcid 0000-0002-3053-317X.