

УДК 621.315.592621.318.1

СИНТЕЗ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4

© 2021 г. Е. Б. Чубенко^{1, *}, А. В. Баглов¹, Ю. А. Федотова², В. Е. Борисенко^{1, 3}

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Беларусь

²Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, Минск, 220006 Беларусь

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: eugene.chubenko@gmail.com

Поступила в редакцию 13.04.2020 г.

После доработки 23.09.2020 г.

Принята к публикации 12.10.2020 г.

Обладающий фотокаталитическими и магнитными свойствами композитный материал, состоящий из графитоподобного нитрида углерода и оксида железа(II, III) ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$), синтезирован методом одностадийного термического разложения меламина в присутствии наночастиц Fe_3O_4 . Показано, что при температурах синтеза 400–500°C ионы Fe^{2+} не подвергаются окислению и частицы Fe_3O_4 сохраняют свою кристаллическую структуру и ферромагнитные свойства, но при этом также образуется кристаллический $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Максимум интенсивности полос фотолуминесценции композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ сдвигается в область меньших энергий по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ без частиц Fe_3O_4 , полученным при тех же условиях синтеза, что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны материала, образованной системой, состоящей из π -связей C–N с sp^2 -гибридизацией. Магнитные свойства частиц композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ позволяют легко извлекать его из объема жидкости после проведения фотокаталитической реакции для повторного использования.

Ключевые слова: графитоподобный нитрида углерода, оксид железа(II, III), наночастицы, рентгеновская дифрактометрия, фотолуминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X21020056

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуются различные материалы для изготовления эффективных фотокаталитических покрытий, которые могут использоваться в системах очистки воды от органических загрязнений и генерации водородного топлива [1]. Среди них можно выделить графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) – полимерный органический полупроводник, обладающий высокой температурной стабильностью вплоть до 600–650°C, химической стойкостью в кислотной и щелочной средах, выраженными фотокаталитическими и фотолуминесцентными свойствами [2, 3]. Оптическая ширина запрещенной зоны $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2.70–2.88 эВ при 300 К) обуславливает его достаточно высокую фотокаталитическую активность при освещении солнечным светом [2, 3]. Уникальное сочетание физических и оптических свойств обеспечивает возможность использования $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в светоизлучающих приборах, химических и биоло-

гических сенсорах, устройствах отображения информации [2].

Обычно $g\text{-C}_3\text{N}_4$ получают путем пиролитического разложения различных азотсодержащих органических веществ – меламина, тиомочевины, мочевины, цианамида и дицианамида – с последующей термической конденсацией и полимеризацией [2–4]. Этот метод не позволяет получить полностью полимеризованный материал из-за постоянной потери углерода в процессе синтеза вследствие образования летучих углеродсодержащих соединений [5]. Однако именно дефекты на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ являются центрами протекания фотокаталитических реакций, улучшающими эффективность частично полимеризованного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ по сравнению с материалом с идеальной кристаллической решеткой [6, 7]. Так как дефекты материала являются достаточно трудно контролируемым параметром, для модификации и улучшения свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$ было создано и исследовано большое количество гетеросистем на его основе,

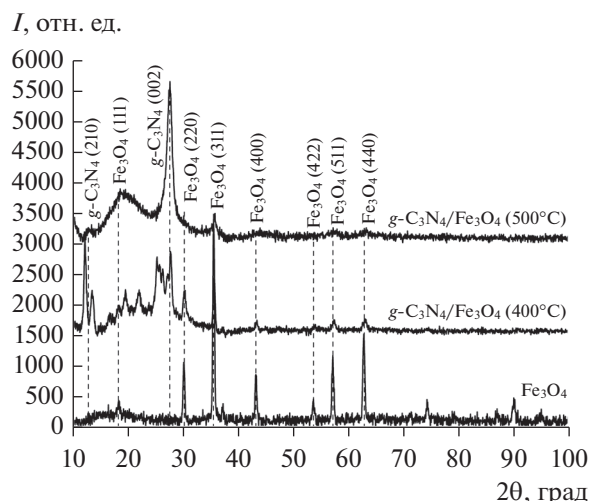


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композитного материала, полученного при различных температурах синтеза.

включающих различные металлы, полупроводники и органические соединения [2, 8].

Оксид железа(II, III) (Fe_3O_4) рассматривается как перспективный компонент для создания гетероструктур на основе $g-C_3N_4$ [9, 10]. Объединение ферромагнитного Fe_3O_4 с $g-C_3N_4$ позволяет предотвратить агломерацию частиц $g-C_3N_4$ и увеличить эффективность фотокатализа за счет создания гетерогенной системы, состоящей из широкозонного органического полупроводника и узкозонного оксидного полупроводника (полуметалла). В настоящее время для создания таких систем обычно используется готовый измельченный до наноразмеров $g-C_3N_4$, на поверхности которого методом гидротермального синтеза выращиваются частицы Fe_3O_4 [9, 10]. Такой подход позволяет получить взвесь свободных наногетерочастиц $Fe_3O_4/g-C_3N_4$, которые после проведения фотокаталитической реакции легко могут быть удалены из раствора магнитным полем [9, 10].

Целью нашей работы являлось исследование нового подхода к синтезу гетероструктур $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ альтернативным способом, состоящим в формировании $g-C_3N_4$ на поверхности уже готовых наночастиц Fe_3O_4 при пиролизном разложении меламин при температуре 400–500°C в одностадийном процессе, что позволило получить “обратную” традиционной структуре материала с ядром из Fe_3O_4 , покрытым $g-C_3N_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композитного материала $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ осуществляли методом пиролизного разложения исходных реагентов с последующей поли-

меризацией продуктов в замкнутой атмосфере по методике, описанной в работах [11, 12]. В качестве исходных реагентов использовали меламин и порошок Fe_3O_4 (Sigma-Aldrich) с размером сферических частиц 50–100 нм. Перед проведением экспериментов меламин измельчали в агатовой ступке и смешивали с частицами Fe_3O_4 в массовом соотношении 1 : 1. Полученную смесь (2 г) в герметичном керамическом тигле объемом 20 мл помещали в муфельную печь для термообработки при 400–500°C в течение 30 мин. Скорость нагрева составляла 5°C/мин. Охлаждение тигля после проведения синтеза длилось до 12 ч.

Структуру и состав синтезированного материала исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 с $CuK\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.54179 \text{ \AA}$) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре Thermo Fisher ESCALAB 250Xi. Спектры фотолюминесценции были записаны с использованием измерительного комплекса на основе монохроматора-спектрографа Solar TII MS 7504i, оснащенного охлаждаемой элементом Пельтье цифровой камерой с ПЗС-матрицей Hamamatsu S7031-1006S. Для возбуждения фотолюминесценции использовали ксеноновую лампа мощностью 1 кВт. Монохроматические линии из широкого спектра лампы выделяли при помощи двойного монохроматора Solar TII DM 160. Длина волны возбуждающего света составляла 345 нм. Фотокаталитическую активность синтезированного материала оценивали по степени разложения модельного красителя Родамина Б по методике, описанной в [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгеновских дифрактограммах синтезированного материала (рис. 1) присутствуют линии 111, 220, 422, 511 и 440 Fe_3O_4 , а также линии 210 и 002 $g-C_3N_4$ со структурой на основе гептазиновых циклов. Имеются признаки присутствия и промежуточных продуктов реакции разложения меламин и полимеризации $g-C_3N_4$ – мелема и мелона [6, 14]. Линии, относящиеся к $g-C_3N_4$, становятся более выраженными с повышением температуры синтеза от 400 до 500°C. При этом они смещаются в область меньших углов рассеяния 2θ . Направление [002] соответствует межплоскостному расстоянию между листами нитрида углерода мономолекулярной толщины, состоящими из соединенных друг с другом гептазиновых циклов.

Рассчитанные по измеренным угловым значениям параметры кристаллической решетки $g-C_3N_4$ равны $a = 3.21$ и 3.22 \AA для образцов, синтезированных при 400 и 500°C соответственно. Расстояние между стыкующимися друг с другом тройными ароматическими кольцами гептазиновых циклов в

пределах одного мономолекулярного слоя $g\text{-C}_3\text{N}_4$, определенное по положению рефлекса 210 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, составляет для тех же температур синтеза $c = 6.51$ и 6.83 \AA , а рассчитанный по этим данным средний размер кристаллитов – 125 и 70 нм.

Интенсивность линий Fe_3O_4 на рентгеновской дифрактограмме образца композита, полученного при температуре 500°C , уменьшается, но они все же остаются заметными. При этой температуре уже возможен процесс окисления ионов Fe^{2+} в составе частиц Fe_3O_4 до Fe^{3+} с образованием Fe_2O_3 , однако наличие линий Fe_3O_4 показывает, что он еще не происходит при тех условиях, в которых проводился синтез композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Изучение состава полученных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало наличие в них азота (46.68 ат. %), углерода (45.58 ат. %), кислорода (6.72 ат. %) и железа (1.02 ат. %), соответствующих $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и Fe_3O_4 (рис. 2). Количественное соотношение атомов составляет $\text{C} : \text{N} = 0.98$, что больше стехиометрической величины, равной 0.75, и говорит об избытке углерода в материале. Атомарное соотношение кислорода и железа в пленке составляет $\text{Fe} : \text{O} = 0.15$. Сильное отклонение от стехиометрического состава по кислороду для оксида железа связано с возможностью захвата избыточного кислорода при образовании нитрида углерода в виде гидроксильных групп или с образованием связей $\text{C}-\text{O}$ [12]. Разложение на симметричные функции Гаусса нормированного участка спектра с полосой, соответствующей электронной оболочке углерода $\text{C } 1s$, показало наличие отдельных полос с энергией 284.47, 287.08 и 287.97 эВ (рис. 3а). Они обусловлены наличием двойных углеродных связей с sp^2 -гибридизацией $\text{C}=\text{C}$, кислородных $\text{C}-\text{O}$ и азотных $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ связей с sp^2 -гибридизацией [15].

Несимметричная единичная полоса, соответствующая связям азота $\text{N } 1s$, состоит из трех основных линий, которые относятся к углеродным связям $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ (398.4 эВ), атомам азота в окружении трех атомов углерода $\text{N}-(\text{C})_3$ (400 эВ) и остаточным аминогруппам (401.2 эВ) (рис. 3б) [15]. Анализ линии кислорода $\text{O } 1s$ в полученных структурах показал наличие его связей с атомами железа (527.08 и 529.12 эВ) [16, 17], кислородных связей $\text{O}=\text{O}$ (530.26 эВ), групп $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ (531.83 эВ) и адсорбированного на поверхности кислорода или воды (534.6 эВ) [15] (рис. 3в).

В области энергий, соответствующей электронам на оболочках $\text{Fe } 2p$, присутствует группа линий, связанных с Fe(II) и Fe(III) [17]. Полоса $\text{Fe } 2p$ расщепляется на две полосы: $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, каждая из которых имеет сателлитную полосу. Полоса $2p_{3/2}$ может быть разложена на две компоненты, соответствующие уровням $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ и $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ с энергиями 710.22 и 711.72 эВ. Полоса $2p_{1/2}$ содержит две ком-

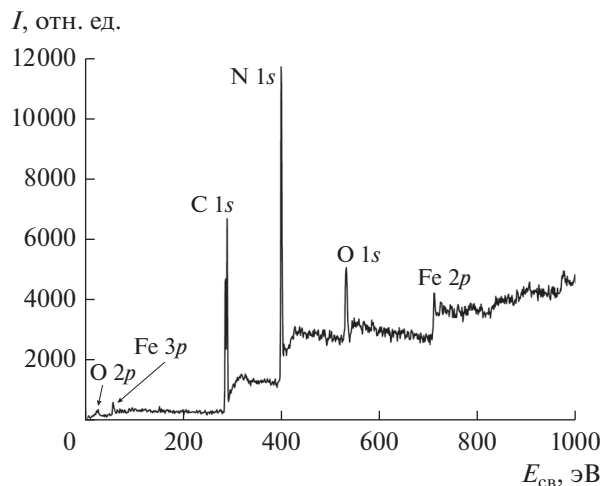


Рис. 2. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, синтезированного при 500°C .

поненты: $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ и $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ с энергиями 723.35 и 725.71 эВ. Соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, рассчитанное по полосе $2p_{3/2}$, составляет 0.4, что близко к значению, характерному для стехиометрического Fe_3O_4 . Соотношение $2p_{3/2} : 2p_{1/2}$ равно 2.05, что также соответствует величине для стехиометрического Fe_3O_4 , равной 2 [17].

Максимум спектра фотолюминесценции композитного материала, полученного при температуре 500°C , смещается в область меньших энергий относительно спектра, полученного при 400°C (рис. 4).

Максимум спектра фотолюминесценции образца $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, полученного при 400°C , расположен около 2.89 эВ (полоса I на рис. 4). Спектр фотолюминесценции образца, полученного при 500°C , разделяется на две выраженные полосы (II и III) с максимумами около 2.80 и 2.68 эВ, и его интенсивность снижается в 3 раза. При сравнении спектров фотолюминесценции композитных образцов со спектрами $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного при тех же температурах синтеза, видно, что спектры композитного материала смещены относительно спектра $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на 0.04–0.05 эВ в область меньших энергий. При этом спектр чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного при температуре 500°C , не имеет отдельных выраженных полос в области максимума.

Установлено, что полученный композит обладает фотокаталитической активностью, сравнимой с чистым $g\text{-C}_3\text{N}_4$. После экспонирования под излучением в течение 2 ч наблюдали практически полное обесцвечивание суспензии, содержащей краситель Родамин Б. Обесцвечивание суспензии в темноте не зафиксировано. Наличие магнитных частиц в составе композита позволило увели-

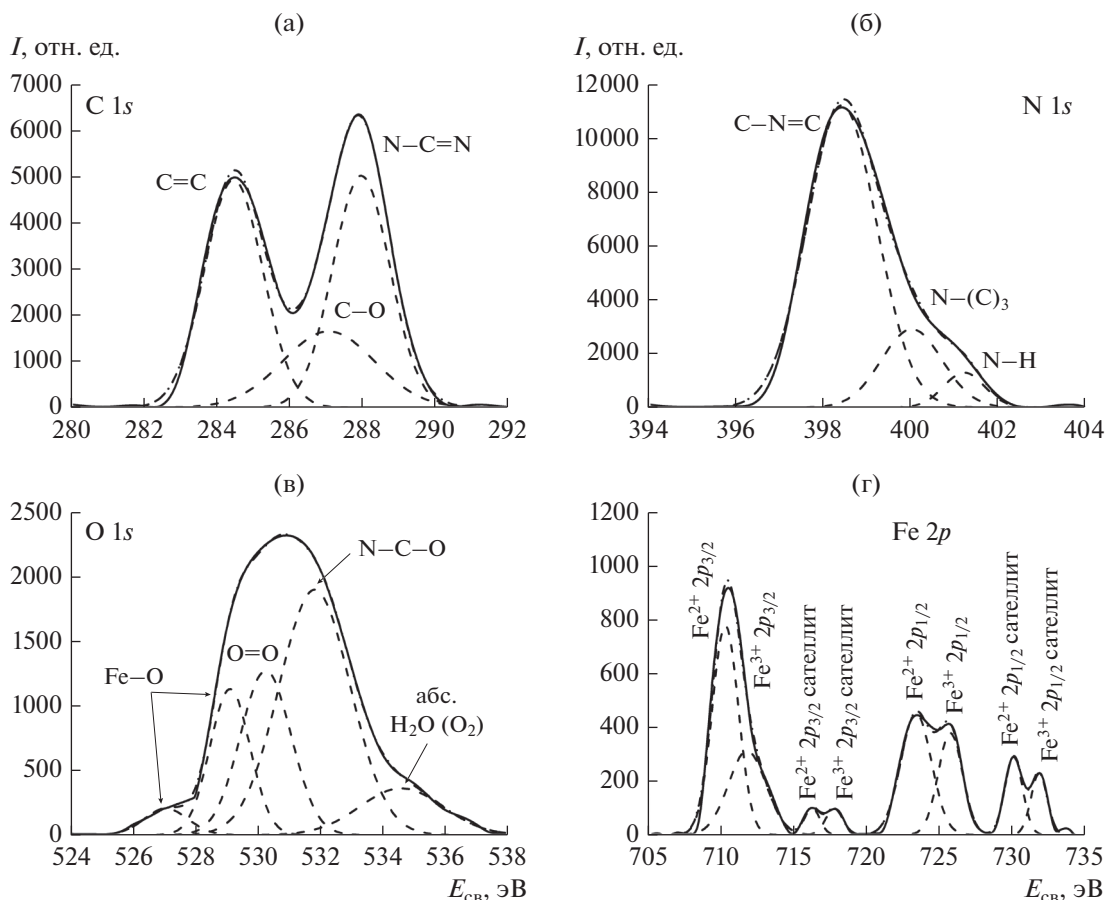


Рис. 3. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии композитного материала, синтезированного при 500°C.

чить скорость седиментации при помещении суспензии в постоянное магнитное поле, что позволяет эффективно извлекать фотокатализатор из уже очищенных растворов для повторного применения.

Данные рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что полученный композитный материал состоит из $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и кристаллического Fe_3O_4 . Однако при температуре синтеза 400°C в композите остается достаточно большое количество промежуточных продуктов реакции образования $g\text{-C}_3\text{N}_4$, рефлексы которых присутствуют на дифрактограммах, что говорит о неполной полимеризации продуктов, образовавшихся при разложении меламин. Параметры кристаллической решетки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($a_{400^\circ\text{C}} = 3.21 \text{ \AA}$ и $c_{400^\circ\text{C}} = 6.51 \text{ \AA}$) сильно отличаются от параметров полностью полимеризованного идеального $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($a = 3.40 \text{ \AA}$ и $c = 7.30 \text{ \AA}$ [5]), что также указывает на искажения кристаллической решетки материала, связанные с нарушением порядка расположения гептазиновых циклов в $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Набор линий на рентгеновских дифрактограммах, относящихся к соединениям железа, показывает наличие только кристаллического Fe_3O_4 , т.е. окисления ионов железа Fe^{2+} до Fe^{3+} при данной температуре не происходит. Максимум спектра фотолуминесценции композита, синтезированного при 400°C, расположен в области больших энергий в сравнении с максимумом для образца, синтезированного при 500°C, т.е. энергия излучательных переходов соответствует большей ширине запрещенной зоны. Это объясняется тем, что в $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с низкой степенью полимеризации валентная зона и зона проводимости образованы σ -связями C-N с sp^3 -гибридизацией и их возбужденными состояниями соответственно, образующими систему с большей шириной запрещенной зоны [18]. Основным типом излучательных переходов в композите $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ являются переходы с уровня возбужденных состояний σ -связей на уровни неподеленных электронных пар азота.

Сдвиг полосы люминесценции в область меньших энергий в образцах, синтезированных при 500°C, связан с большей степенью полимеризации

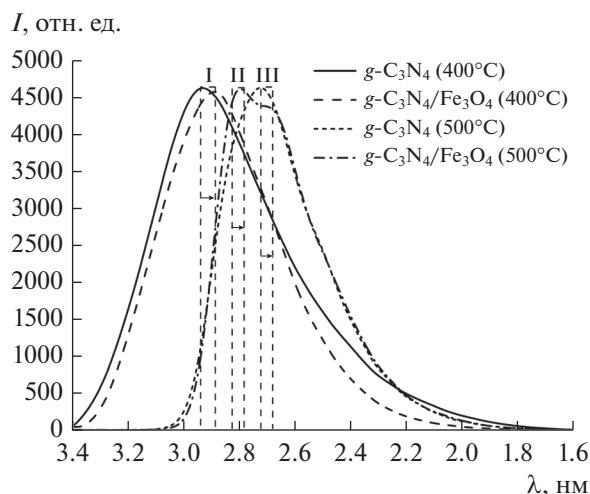


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и композитного материала, синтезированных при 400 и 500°C.

материала, в котором возрастает количество π -связей C–N с sp^2 -гибридизацией, образующих структуру, характеризующуюся меньшей шириной запрещенной зоны [18]. По данным рентгеновской дифрактометрии, при данной температуре синтеза параметры кристаллической решетки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ приближаются к параметрам полностью полимеризованного материала. Неполная полимеризация характерна для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и обусловлена т. н. кинетическим ограничением [9].

Фотоэлектронная спектроскопия показывает образование характерных для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ связей углерода и азота [15], а также свидетельствует, что полученный композитный материал содержит избыточное количество кислорода, который частично связан с $g\text{-C}_3\text{N}_4$. То есть полученный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ можно считать легированным кислородом. Соотношение количества ионов $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ в образце композитного материала, синтезированного при 500°C, остается близким к таковому для стехиометрического Fe_3O_4 , т.е. окисления железа с образованием Fe_2O_3 при данной температуре синтеза удалось избежать. Избыток углерода в полученных структурах образуется в результате разложения меламина и углеродсодержащих промежуточных продуктов реакции в процессе пиролиза и последующей термической полимеризации.

На спектрах фотолюминесценции материала, синтезированного при 500°C, выделяются две полосы, обусловленные переходами с возбужденных π -связей (полоса II на рис. 4) и уровней дефектов кристаллической решетки в запрещенной зоне (полоса III на рис. 4) на уровень неподеленных электронных пар атомов азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и исследован простой одностадийный способ получения композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, который, обладая сравнимой с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ фотокаталитической активностью, может быть распределен в жидкой среде в виде порошка, а после использования благодаря ферромагнитным свойствам Fe_3O_4 легко извлечен из такой суспензии внешним магнитным полем.

Установлено, что при температуре синтеза 400°C наночастицы Fe_3O_4 практически не влияют на образование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из меламина, используемого в качестве исходного реагента, хотя синтезированный материал содержит продукты его неполной полимеризации. При температуре синтеза 500°C полимеризация $g\text{-C}_3\text{N}_4$ носит более полный характер.

Заметного окисления ионов Fe^{2+} в Fe_3O_4 до Fe^{3+} в обоих случаях не происходит. Однако, судя по спектрам фотолюминесценции, при 500°C присутствие в исходных реагентах наночастиц Fe_3O_4 влияет на структуру дефектов в $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что актуально для управления спектральными характеристиками фото- и электролюминесцентных структур на основе композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Представленные исследования проводились в рамках заданий ГПНИ Республики Беларусь “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” 1.15 и 1.56.

Авторы благодарят профессора В.В. Углова (V.V. Uglov) за проведение рентгеноструктурного анализа образцов, профессора С.В. Суна (X.W. Sun) и доктора Н. Маруса (M. Marus) за анализ экспериментальных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В.Е. Борисенко благодарит Программу повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (“Improving of the Competitiveness” Program of the National Research Nuclear University MEPhI) за частичную финансовую поддержку выполненных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez-Ibanez P., Di Somma I. Solar Photocatalysis: Materials, Reactors, Some Commercial, and Pre-industrialized Applications. A Comprehensive Approach // Appl. Catal., B. 2015. V. 170. P. 90–123.
2. Wang A., Wang C., Fu L., Wong-Ng W., Lan Y. Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs // Nano-Micro Lett. 2017. V. 9. P. 47.
3. Wen J., Xie J., Chen X., Li X. A Review on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Based Photocatalysts // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 391. P. 72–123.

4. Ong W.-J., Tan L.-L., Ng Y.H., Yong S.-T., Chai S.-P. Graphitic Carbon Nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 7159–7329.
5. Fina F., Callear S.K., Carins G.M., Irvine J.T.S. Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 2612–2618.
6. Thomas A., Fischer A., Goettmann F., Antonietti M., Müller J.-O., Schlögl R., Carlsson J.M. Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 4893–4908.
7. Wu W., Zhang J., Fan W., Li Z., Wang L., Li X., Wang Y., Wang R., Zheng J., Wu M., Zeng H. Remedying Defects in Carbon Nitride to Improve Both Photooxidation and H_2 Generation Efficiencies // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 3365–3371.
8. Sudhaik A., Raizada P., Shandilya P., Jeong D.-Y., Lim J.-H., Singh P. Review on Fabrication of Graphitic Carbon Nitride Based Efficient Nanocomposites for Photodegradation of Aqueous Phase Organic Pollutants // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 67. P. 28–51.
9. Jia X., Dai R., Sun Y., Song H., Wu X. One-Step Hydrothermal Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activities // *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* 2016. V. 27. P. 3791–3798.
10. Lima M.J., Sampaio M.J., Silva C.G., Silva A.M.T., Faria J.L. Magnetically Recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Composite for Photocatalytic Production of Benzaldehyde under UV-LED Radiation // *Catal. Today.* 2019. V. 328. P. 293–299.
11. Denisov N.M., Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Borisenko V.E. Synthesis of Oxygen-Doped Graphitic Carbon Nitride from Thiourea // *Tech. Phys Lett.* 2019. V. 45. P. 108–110.
12. Chubenko E.B., Baglov A.V., Lisimova E.S., Borisenko V.E. Synthesis of Graphitic Carbon Nitride in Porous Silica Glass // *Int. J. Nanosci.* 2019. V. 18. P. 1940042.
13. Denisov N.M., Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Borisenko V.E. Photoluminescence of ZnO/C Nanocomposites Formed by the Sol-Gel Method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 85. P. 422–427.
14. Lotsch B.V., Schnick W. New Light on an Old Story: Formation of Melam during Thermal Condensation of Melamine // *Chem. – Eur. J.* 2007. V. 13. P. 4956–4969.
15. Kumar R., Barakat M.A., Alseroury F.A. Oxidized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Polyaniline Nanofiber Composite for the Selective Removal of Hexavalent Chromium // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 12850.
16. Geng Z., Lin Y., Yu X., Shen Q., Ma L., Li Z., Pan N., Wang X. Highly Efficient Dyeadsorption and Removal: a Functional Hybrid of Reduced Graphene Oxide– Fe_3O_4 Nanoparticles as an Easily Regenerative Adsorbent // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 3527–3535.
17. Wilson D., Langell M.A. XPS Analysis of Oleylamine/Oleic Acid Capped Fe_3O_4 Nanoparticles as a Function of Temperature // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 303. P. 6–13.
18. Jiang Y., Sun Z., Tang C., Zhou Y., Zeng L., Huang L. Enhancement of Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity of Porous Oxygen Doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with Nitrogen Defects Induced by Changing Electron Transition // *Appl. Catal., B.* 2019. V. 240. P. 30–38.