НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2022, том 58, № 2, с. 125–131

УДК 621.315.592621.318.1

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТИОМОЧЕВИНА/АЦЕТАТ ЦИНКА

© 2022 г. Е. Б. Чубенко[1, *], А. В. Баглов[1], А. А. Гнитько[1], С. Е. Максимов[1], В. Е. Борисенко[1, 2], А. И. Кулак[3], С. В. Злоцкий[4]

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

[2]Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

[3]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

[4]Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

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

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.
После доработки 17.11.2021 г.
Принята к публикации 18.11.2021 г.

Методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии исследован процесс термического разложения механической смеси тиомочевины и ацетата цинка, в результате которого формируется композитный материал, состоящий из графитоподобного нитрида углерода и сульфида цинка g-C_3N_4/ZnS с возможными включениями оксида цинка ZnO. При проведении синтеза из смеси, содержащей стехиометрическое для сульфида цинка соотношение серы и цинка, может быть получен материал, включающий только кристаллы полупроводникового ZnS, встроенные в матрицу g-C_3N_4. Образование ZnS происходит в температурном диапазоне 317–367°C в результате разложения тиомочевинных комплексов цинка. При нагреве смеси выше 560°C процесс термического разложения g-C_3N_4 ускоряется и полностью завершается при 720–740°C. Показано, что наличие кислорода в атмосфере также увеличивает интенсивность этого процесса, но не изменяет в значительной степени температурный диапазон синтеза и разложения продуктов реакций. Разработанная методика может быть использована для синтеза композитных материалов на основе g-C_3N_4 и других полупроводниковых сульфидов металлов.

Ключевые слова: графитоподобный нитрид углерода, сульфид цинка, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, рентгеновская дифрактометрия

DOI: 10.31857/S0002337X22020051

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид цинка (ZnS) и оксид цинка (ZnO) являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны $E_{g\ ZnS}$ = 3.6 эВ и $E_{g\ ZnO}$ = = 3.36 эВ при 300 K соответственно. Прямозонный характер энергетических зон обуславливает их эффективную ультрафиолетовую люминесценцию при комнатной температуре, привлекательную для ряда практических приложений. ZnS и ZnO могут быть использованы в газовых сенсорах, фотокаталитических покрытиях, солнечных элементах, пьезоэлектрических наногенераторах энергии [1–5], в качестве люминесцентных материалов, в светодиодах и лазерах [6, 7]. Монокристаллы ZnS, легированные ионами серебра, используют в качестве сцинтилляторов для регистрации ионизирующих излучений [8]. Наночастицы ZnO и ZnS используют в светодиодных дисплеях на основе полупроводниковых квантовых точек [9].

Графитоподобный нитрид углерода (g-C_3N_4) также обладает полупроводниковыми свойствами ($E_g \approx$ 2.7 эВ при 300 K) и характеризуется подобной графиту слоистой структурой, в которой каждый из слоев представляет собой чередование похожих на молекулы гептазина ячеек [10]. Значительный интерес к g-C_3N_4 обусловлен ярко выраженными фотокаталитическими и фотолюминесцентными свойствами, перспективными для практического применения [11], с одновременной простотой синтеза путем термической обработки органических соединений с большой концентрацией азота, например: меламина [12], цианамидов [13, 14], мочевины и тиомочевины [15].

В настоящее время известны композиты, сочетающие в себе g-C_3N_4 и ZnS, получаемые различными методами [16]. В таких материалах осу-

ществляется улучшенное разделение фотоиндуцированных электронно-дырочных пар, что позволяет композитным структурам эффективно осуществлять фотокатализ в видимой области спектра. Типичная процедура создания таких композитов предполагает раздельный синтез и последующее смешивание компонентов.

Ранее авторами был предложен метод одностадийного синтеза композитов на основе g-C_3N_4 [17] путем пиролитического разложения механической смеси тиомочевина + ацетат цинка, который значительно упрощает и ускоряет их получение по сравнению с многостадийными методами [11].

Целью настоящей работы явилось установление особенностей фазовых превращений, происходящих в системе тиомочевина–ацетат цинка в диапазоне температур 500–625°C, методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии для разработки способов получения композитов на основе g-C_3N_4 с заданными составом и свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композитных материалов проводили в керамическом тигле объемом 20 см^3, механически герметизируемом таким образом, чтобы обеспечить свободное истечение газообразных продуктов химических реакций из тигля в процессе разложения исходных веществ с одновременным ограничением доступа воздуха извне. Таким образом, условия синтеза можно назвать квазигерметичными. Атмосфера внутри тигля являлась воздушной, содержащей кислород и водяные пары. В тигель помещали смесь механически измельченной тиомочевины ($CS(NH_2)_2$) и дигидрата ацетата цинка ($Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$). Использовались два состава: первый включал 25.75 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 74.25 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ – стехиометрический для синтеза ZnS; второй содержал 90 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 10 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ – для получения композита g-C_3N_4/ZnS. Суммарная масса загружаемых в тигель химических соединений в обоих случаях составляла 2 г. Термическую обработку проводили в муфельной печи при температурах 500–625°C в течение 30 мин. Средняя скорость нагрева составляла 12°C/мин. После проведения термообработки печь остывала естественным путем до комнатной температуры.

Морфологию полученных материалов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) на микроскопе Hitachi S-4200. Кристаллическую структуру и фазовый состав анализировали с помощью рентгендифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-4 с использованием линии CuK_α ($\lambda = 0.154184$ нм). Структурные и фазовые превращения исследовали методом дифференциального термического анализа (**ДТА**) и термогравиметрии (ТГ–ДТГ) на установке NETZSCH STA 409 PC/PG. Анализ проводили в диапазоне 25–800°C при скорости нагрева 10°C/мин в аргоновой атмосфере либо в аргоно-воздушной смеси с объемным соотношением аргон : воздух = 1 : 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенного рентгендифракционного анализа подтверждают (рис. 1), что термообработка $CS(NH_2)_2$ в диапазоне температур 450–625°C приводит к образованию пиролитического g-C_3N_4, а при термообработке $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ в этом интервале температур формируется кристаллический ZnO, что также подтверждается публикациями [18, 19]. Термообработка стехиометрической смеси исходных веществ, содержащей 25.75 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 74.25 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$, позволила синтезировать композит, состоящий из g-C_3N_4 и ZnS с кубической кристаллической структурой сфалерита, что подтверждается набором характерных для этого полупроводника рефлексов, наблюдаемых на дифрактограмме (рис. 1). При термообработке обогащенной тиомочевиной смеси исходных веществ, состоящей из 90 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 10 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$, в используемом диапазоне температур образуется композит, включающий в себя как g-C_3N_4, так и ZnS с возможной примесью ZnO (рис. 1). На наличие последнего может указывать только один неосновной рефлекс при $2\theta = 69°$. В основном рефлексы, соответствующие ZnO с гексагональной структурой вюрцита, не видны на дифрактограммах. Возможность существования кристаллической фазы ZnO в полученных использованным методом композитах была ранее установлена нами в работах [17, 20] по наличию характерной для ZnO полосы фотолюминесценции, связанной с дефектами кристаллической решетки. Формирование ZnO может быть обусловлено взаимодействием атомов Zn с водяным паром, образующимся при дегидратации $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ и его разложении и остающимся в объеме тигля в течение всего процесса синтеза, и атмосферным кислородом, присутствующим внутри него. Избыток тиомочевины в исходной смеси может блокировать выход водяного пара из расплава $Zn(O_2CCH_3)_2$, создавая благоприятные условия для образования ZnO. Оксид является более стабильным соединением, чем ZnS, поэтому его сульфидизация не происходит при увеличении температуры и избытке серы в реакционном объеме. Исчезновение пика 002, соответствующего g-C_3N_4, при температуре синтеза 625°C связано с его расслаиванием из-за разрыва связей Ван-дер-Вальса, удерживающих отдельные слои материала друг с другом, при температурах выше 600°C [11]. Однако при этом полного разложения g-C_3N_4 не происходит, так как на рентгеновских дифрактограммах сохраняется пик 210, соответствующий g-C_3N_4.

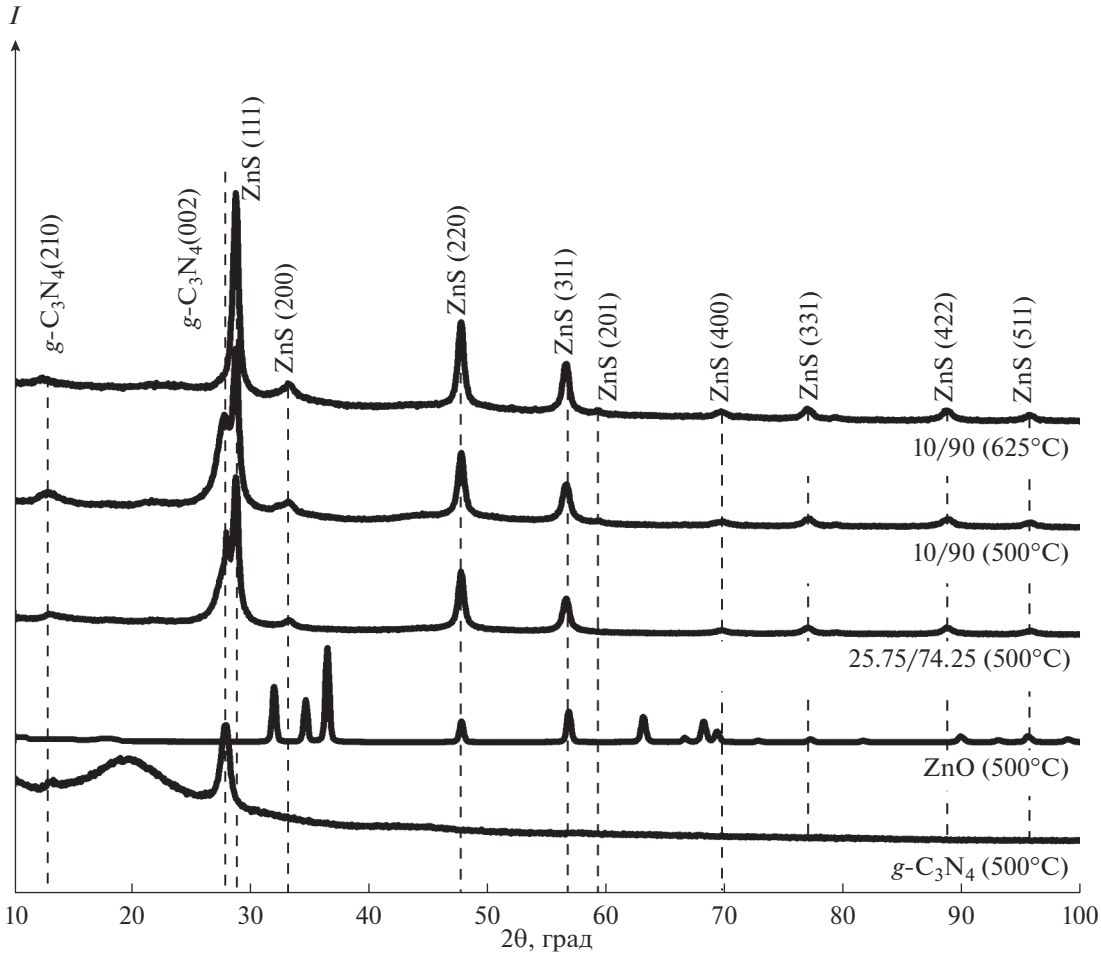

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ZnO, синтезированного термическим разложением $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$; g-C_3N_4, полученного термическим разложением $CS(NH_2)_2$; композитов, синтезированных из смеси 25.75 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 74.25 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ при 500°C и из смеси 90 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 10 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ при 500 и 625°C.

Термическая обработка смеси исходных веществ при 550°C приводит к образованию композита, состоящего из частиц размером менее 500 нм, пластинчатых включений размером 2–3 мкм и сферических частиц диаметром около 800 нм (рис. 2а). Принимая во внимание, что образующиеся при разложении мочевины кристаллы g-C_3N_4 обычно имеют пластинчатую форму [19], логично предположить, что в полученном нами композите частицы сферической формы – это ZnS, пластинчатые частицы – g-C_3N_4, а субмикронные фрагменты образуются в результате термического расслоения более крупных пластин. Такое диспергирование частиц g-C_3N_4 усиливается при увеличении температуры термообработки от 550 до 625°C (рис. 2). Хорошо заметно, что структура композита представляет собой пористую оболочку из g-C_3N_4, покрывающую плотные частицы ZnS. С ростом температуры пористость оболочки увеличивается, что вызвано выгоранием g-C_3N_4 при температурах выше 575°C. Оболочка состоит из пластинок толщиной порядка 25 нм и стороной от 50 до 100 нм, которые объединяются в сеть с ячейками размером 300–500 нм.

Результаты ДТА и ТГ–ДТГ смеси исходных веществ в стехиометрической пропорции для синтеза ZnS (рис. 3) показывают, что в области 107–167°C происходит плавление ацетата цинка с растворением в нем тиомочевины и образованием тиомочевинного комплекса цинка $[Zn(CS(NH_2)_2)_2{\cdot}(CH_3COO)_2]$, который затем разлагается при температурах 317–367°C с образованием ZnS с гексагональной кристаллической структурой. При 707°C, вероятно, происходит фазовый переход с образованием ZnS кубической сингонии.

Результаты термического анализа смеси 90 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 10 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ приведены на рис. 4. Вследствие относительно небольшой концентрации ацетата цинка в смеси связанный с его плавлением пик при 107°C не проявляется; остальные типичные пики также от-

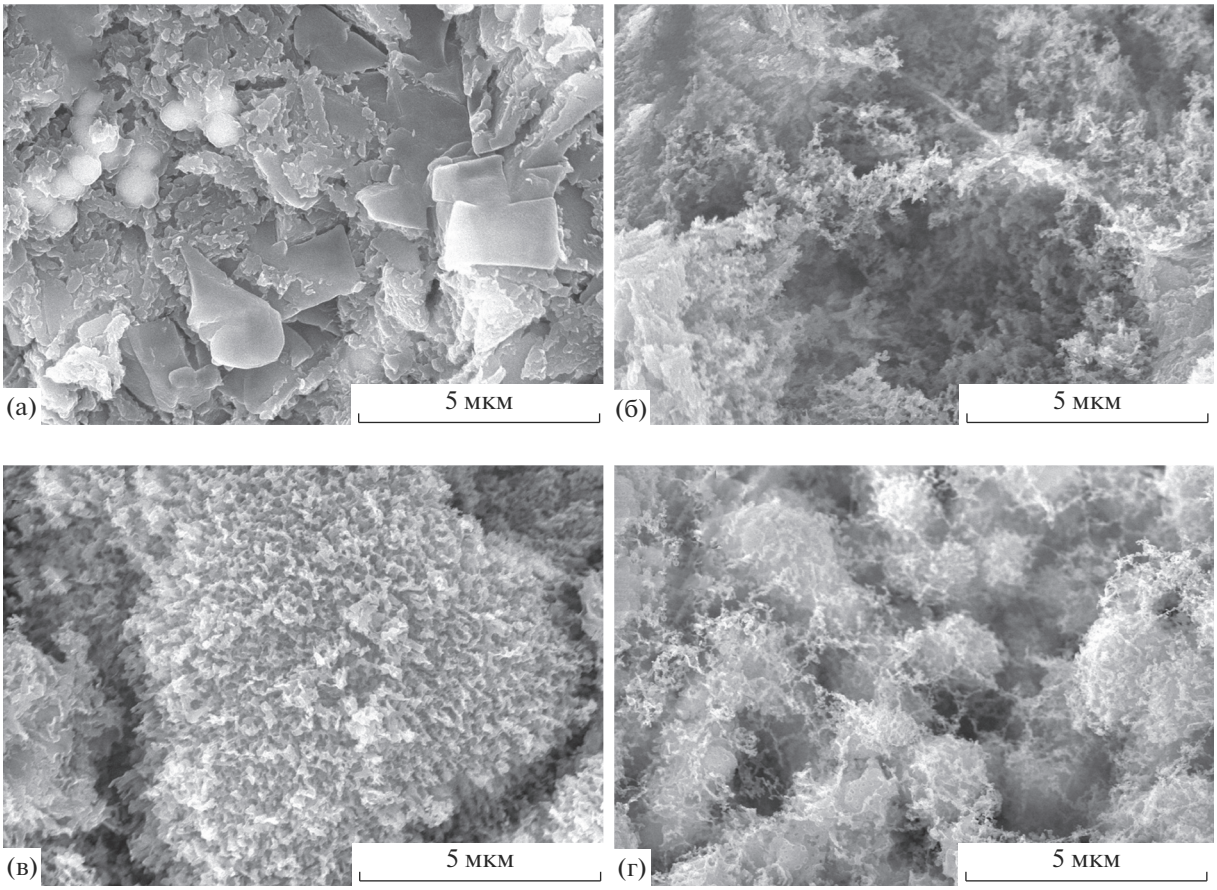

Рис. 2. Структура композитов, синтезированных из смеси 90 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 10 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ при 550 (а), 575 (б), 600 (в), 625°C (г).

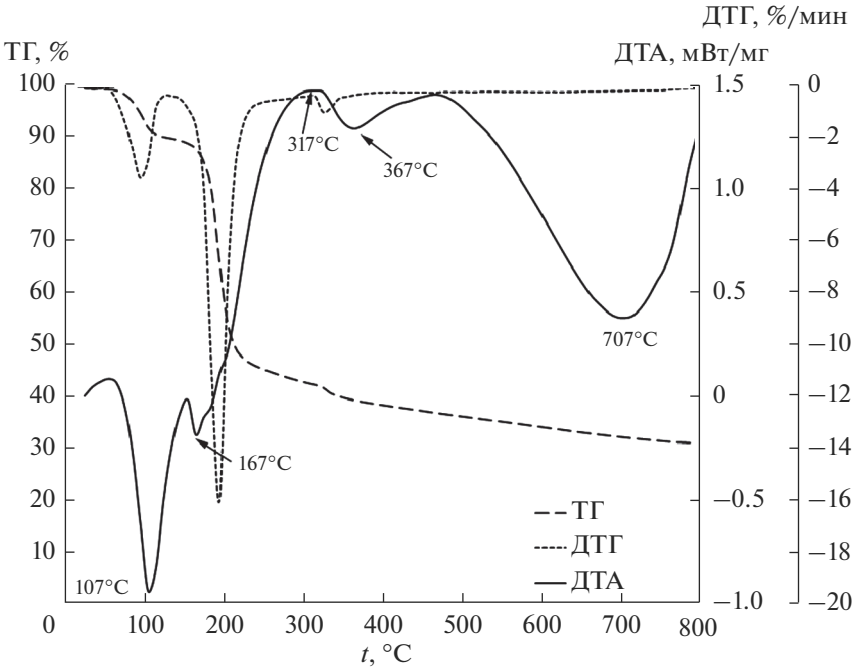

Рис. 3. Результаты термического анализа стехиометрической смеси 25.75% $CS(NH_2)_2$ и 74.25% $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ для синтеза ZnS в атмосфере аргона.

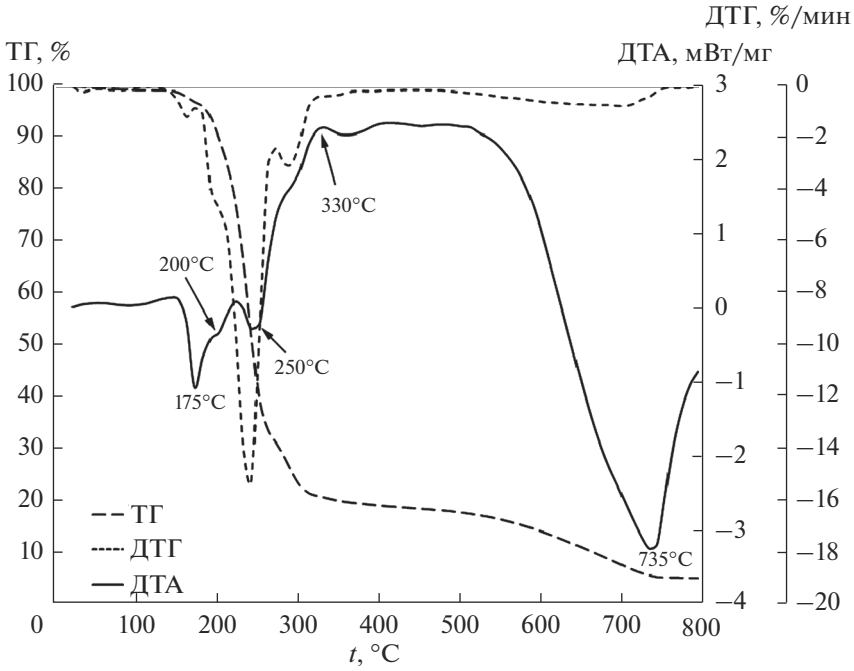

Рис. 4. ТГ/ДТА–ДТГ-диаграммы для обогащенной тиомочевиной смеси 90 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 10 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ в атмосфере аргона.

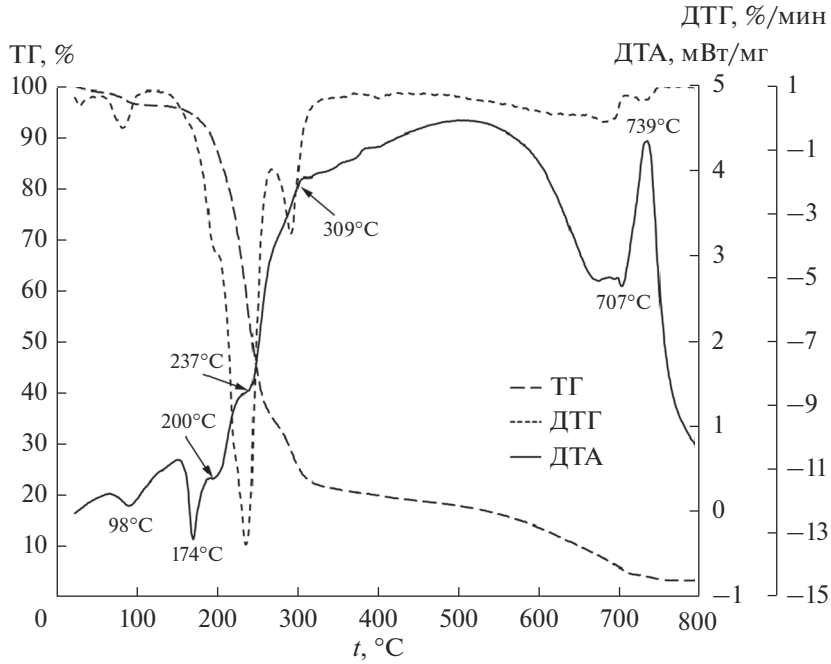

Рис. 5. ТГ/ДТА–ДТГ-диаграммы для обогащенной тиомочевиной смеси 90 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 10 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ в аргоно-воздушной атмосфере.

сутствуют или сдвинуты относительно значений, определенных при синтезе ZnS (рис. 3). Известно, что процесс полимеризации азиновых колец в ходе синтеза g-C_3N_4 протекает в области 250–330°C, пересекаясь с процессом образования ZnS при 317–367°C. С ростом температуры также наблюдается разложение g-C_3N_4, которое ускоряется при 560°C и завершается при 730–740°C.

Поскольку синтез композита осуществлялся в квазигерметичном тигле с атмосферой, содержащей кислород и водяные пары, целесообразно сопоставить рассмотренные выше данные термического анализа с аналогичными, полученными в аргоно-кислородной атмосфере. Соответствующая диаграмма, представленная на рис. 5, показывает, что наличие кислорода значительно влияет на протекание процессов в композитной системе, в первую очередь ускоряя разложение g-C_3N_4. Также на диаграмме наблюдается пик при температуре 707°C, связанный с фазовым переходом ZnS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термообработка смеси 25.75 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 74.25 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ в интервале температур 500–625°C приводит к формированию композитного материала, состоящего из частиц ZnS размером порядка 800 нм в матрице g-C_3N_4. С увеличением температуры от 575 до 625°C наблюдается расслоение крупных пластин g-C_3N_4 размером около 2–3 мкм на более мелкие с размерами менее 100 нм, которые образуют покрывающую частицы ZnS пористую структуру.

Использование для исследования фазовых превращений в системе тиомочевина–ацетат цинка ДТА и ТГ–ДТГ позволило установить, что ZnS формируется за счет образования тиомочевинных комплексов цинка при температуре 107–167°C с последующим их разложением в области 317–367°C и образованием ZnS с гексагональной сингонией. Дальнейший рост температуры приводит к разложению g-C_3N_4, интенсивность которого увеличивается после достижения температуры 560°C и полностью завершается при 720–740°C. Наличие кислорода также ускоряет этот процесс, но не изменяет в значительной степени температурный диапазон синтеза и разложения продуктов реакций.

При использовании смеси с нестехиометрическим для ZnS соотношением компонентов 10 мас. % $CS(NH_2)_2$ и 90 мас. % $Zn(O_2CCH_3)_2{\cdot}2H_2O$ в полученном композитном материале возможно также формирование фазы ZnO.

Таким образом, нами предложена простая одностадийная методика синтеза наноструктурированных композитов путем нагрева смеси исходных веществ, включающей ацетат металла и тиомочевину, в замкнутом тигле. Использование тиомочевины позволяет синтезировать сульфиды металлов за счет образования тиомочевинного комплекса с ионом металла, а значительный избыток тиомочевины в исходной смеси способствует образованию наноструктурированной матрицы g-C_3N_4 для синтезируемых сульфидов.

Предложенная методика может быть полезна для синтеза наноструктурированных композитов, включающих в качестве наполнителя узкозонные полупроводниковые сульфиды металлов, в том числе со свойствами топологического изолятора, а также их комбинации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Представленные исследования проводились в рамках задания 1.4 ГПНИ Республики Беларусь “Материаловедение, новые материалы и технологии” и задания 2.2 ГПНИ Республики Беларусь “Фотоника и электроника для инноваций”.

Авторы благодарят В.В. Углова и Д.В. Жигулина соответственно за рентгенофазовый и РЭМ-анализ экспериментальных образцов.

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. *Пешкова Т.В., Димитров Д.Ц., Налимова С.С., Кононова И.Е., Николаев Н.К., Папазова К.И., Божинова А.С., Мошников В.А., Теруков Е.И.* Структуры из нанопроводов с переходами Zn-ZnO:CuO для детектирования паров этанола // ЖТФ. 2014. Т. 84. С. 143–148.
2. *Божинова А.С., Канева Н.В., Кононова И.Е., Налимова С.С., Сюлейман Ш.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И.* Изучение фотокаталитических и сенсорных свойств нанокомпозитных слоев ZnO/SiO_2 // ФТП. 2013. Т. 47. С. 1662–1666.
3. *Пронин И.А., Канева Н.В., Божинова А.С., Аверин И.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А.* Фотокаталитическое окисление фармацевтических препаратов на тонких наноструктурированных пленках оксида цинка // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 176–180. https://doi.org/10.1134/S106378261312004X
4. *Law M., Greene L.E., Johnson J.C., Saykally R., Yang, P.D.* Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells // Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 455–459. https://doi.org/10.1038/nmat1387
5. *Wang Z.L., Song J.H.* Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays // Science. 2006. V. 312. P. 242–246. https://doi.org/10.1126/science.1124005
6. *Park W.I., Yi G.C.* Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 87–90. https://doi.org/10.1002/adma.200305729
7. *Govender K., Boyle D.S. O’Brien P., Binks D., West D., Coleman D.* Room-Temperature Lasing Observed from ZnO Nanocolumns Grown by Aqueous Solution Deposition // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1221–224. https://doi.org/10.1002/chin.200247008
8. *Rodnyi P.A., Gorohova E.I., Mikhrin S.B., Mishin A.N., Potapov A.S.* Quest and Investigation of Long Wavelength Scintillators / Nucl. Instrum. Methods Phys.

Res., Sect. A. 2002. V. 486. P. 244–249.
https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00710-6

9. *Qian L., Zheng Y., Jiangeng X., Holloway P.H.* Stable and Efficient Quantum-Dot Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Multilayer Structures // Nat. Photonics. 2011. V. 5. P. 543–548.
https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.171

10. *Chu S., Wang Y., Guo Y., Feng J., Wang C., Luo W., Fan X., Zou Z.* Band Structure Engineering of Carbon Nitride: In Search of a Polymer Photocatalyst with High Photooxidation Property // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 912–919.
https://doi.org/10.1021/cs4000624

11. *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.
https://doi.org/10.1039/B800274F

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.
https://doi.org/10.1142/S0219581X19400428

13. *Yuan J., Liu X., Tang Y., Zeng Y., Wang L., Zhang S., Cai T., Liu Y., Luo S., Pei Y., Liu C.* Positioning Cyanamide Defects in g-C_3N_4: Engineering Energy Levels and Active Sites for Superior Photocatalytic Hydrogen Evolution // Appl. Catal. B. 2018. V. 237. P. 24–31.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.064

14. *Zhang M., Xu J., Zong R., Zhu Y.* Enhancement of Visible Light Photocatalytic Activities Via Porous Structure of g-C_3N_4 // Appl. Catal. B. 2014. V. 147. P. 229–235.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.002

15. *Dong F., Zhao Z., Xiong T., Ni Z., Zhang W., Sun Y., Ho W.-K.* In Situ Construction of g-C_3N_4/g-C_3N_4 Metal-Free Heterojunction for Enhanced Visible-Light Photocatalysis // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 11392–11401.
https://doi.org/10.1021/am403653a

16. *Hao X., Zhou J., Cui Z., Wang Y., Wang Y., Zou Z.* Zn-Vacancy Mediated Electron-Hole Separation in ZnS/g-C_3N_4 Heterojunction for Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production // Appl. Catal., B. 2018. V. 229. P. 41–51.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.006

17. *Chubenko E.B., Baglov A.V., Borisenko V.E.* One-Step Synthesis of Visible Range Luminescent Multicomponent Semiconductor Composites Based on Graphitic Carbon Nitride // Adv. Photonics Res. 2020. V. 1. P. 2000004.
https://doi.org/10.1002/adpr.202000004

18. *Baglov A.V., Chubenko E.B., Hnitsko A.A., Borisenko V.E., Malashevich A.A., Uglov V.V.* Structural and Photoluminescence Properties of Graphite-Like Carbon Nitride // Semiconductors. 2020. V. 54. P. 228–232.
https://doi.org/10.1134/S1063782620020049

19. *Silva T.G., Silveira E., Ribeiro E., Machado K.D., Mattoso N., Hümmelgen I.A.* Structural and Optical Properties of ZnO Films Produced by a Modified Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique // Thin Solid Films. 2014. V. 551. P. 13–18.
https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.011

20. *Chubenko E.B., Baglov A.V., Leanenia M.S., Urmanov B.D., Borisenko V.E.* Broad Band Photoluminescence of g-C_3N_4/ZnO/ZnS Composite towards White Light Source // Mater. Sci. Eng. B. 2021. V. 267. P. 115109.
https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115109