

# Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научно-теоретический журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 52, № 5, 2016

УДК 544.723.21

## Получение, физико-химические свойства и функциональные характеристики нитрида углерода (обзор)

*Н. Д. Щербань*

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: nataliyalisenko@ukr.net

*Проанализированы и обобщены имеющиеся в литературе результаты исследований о способах получения, структуре, физико-химических свойствах и функциональных характеристиках нитрида углерода. Отмечены особенности и показана перспективность применения пористого нитрида углерода различной стехиометрии в фотокатализе, катализе, адсорбции и др. Изложены некоторые общие замечания о состоянии и возможных направлениях развития исследований в этой области физической химии.*

**Ключевые слова:** нитрид углерода, темплат, экзотемплатный (матричный) синтез, фотокатализатор, функционализация, удельная адсорбция.

### Введение

В последние годы в исследованиях и разработке химических процессов, а также производстве химических веществ все большую популярность и востребованность приобретает подход «зеленой химии», который иногда также называют «химия в интересах устойчивого развития» [1, 2]. Такой подход предполагает баланс между экономикой и экологией, как это требуется для устойчивого развития общества. Химия в интересах устойчивого развития направлена на разработку химических процессов, оказывающих минимальное негативное влияние на окружающую среду с целью частичного сокращения или предотвращения ее загрязнения. Повышение каталитической активности материалов в значительной мере

позволяет оптимизировать существующие и разработать новые экологически дружелюбные химические процессы [3, 4].

В качестве одного из наиболее интересных и перспективных в этом плане материалов рассматривается графитоподобный нитрид углерода ( $g-C_3N_4$ ), интерес к которому все больше увеличивается в последние годы [5—10]. Нитрид углерода представляет собой полимерный полупроводник, в идеале состоящий из атомов углерода и азота, что обеспечивает возможность его функционализации в широких пределах с целью регулирования реакционной способности материала [4, 11, 12].  $g-C_3N_4$  является наиболее стабильной аллотропной модификацией нитрида углерода, которая привлекает инте-

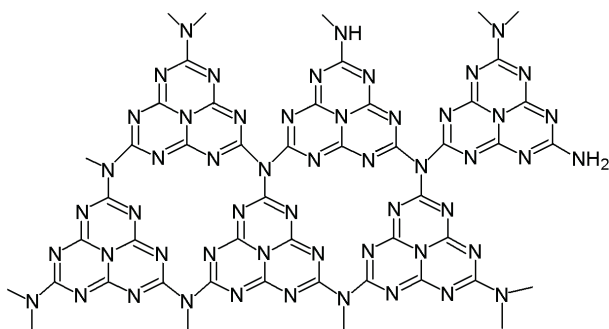


Рис. 1. Фрагмент структуры графитоподобного нитрида углерода, содержащего поверхностные функциональные группы.

рес исследователей благодаря своим уникальным электронным свойствам, каталитической, в том числе фотокаталитической, активности [13—15]. Идеальный стехиометрический нитрид углерода содержит исключительно связи C–N и представляет собой  $\pi$ -сопряженный полимер [16] — поли(три-*s*-триазин). Ввиду ароматического характера составных блоков (*s*-триазиновых колец) соответствующий 2D-полимер способен к образованию  $\pi$ -сопряженных плоских слоев аналогично строению графита [4].

Состав нитрида углерода, образующегося в результате пиролиза соответствующих CN-прекурсоров, в некоторой степени отклоняется от стехиометрического ( $C_3N_4$ ), что обусловлено наличием в его структуре атомов водорода, которые, связываясь с терминальными атомами азота, могут образовывать первичные и/или вторичные аминогруппы [17] (рис. 1).

Замещение атомов углерода азотом в графитовой структуре с сохранением ее регулярности может происходить несколькими способами, что приводит к существованию семейства близких по структуре соединений нитрида углерода с различной стехиометрией, в частности  $C_3N_4$ ,  $C_3N_2$ ,  $C_3N$ ,  $C_5N$ ,  $C_{10}N_3$  и др. [18]. Нитриды углерода различной структуры и состава характеризуются высокой химической и термической стабильностью, твердостью, а также обладают полупроводниковыми свойствами [19, 20], что в совокупности обуславливает перспективность применения нитрида углерода в фотокатализе [9, 11], катализе [15], адсорбции (в частности, углекислого газа [21, 22] и водорода [23]), элементах солнечных ячеек [24], сенсорах (на газы и влагу) [25, 26], для очистки воды [27—29] и др.

Наличие водорода в структуре нитрида углерода свидетельствует о его неполной сконденсированности и существовании поверхностных дефектов, которые, являясь основными группами (основные центры Льюиса и Бренстеда) (рис. 1), придают

нитриду углерода каталитические свойства, что позволяет использовать его, в том числе в составе нанокомпозитов, в различных реакциях, в частности гидрирования [30, 31], окисления [32], переэтерификации [33], конденсации Кнёвенагеля [34], ацилирования по Фриделло — Крафтсу [35], сочетания Сузуки — Мияура [36], Соногаширы [37] и др.

Кроме того, слоистая структура нитрида углерода позволяет получать монослойный материал, фотокаталитическая активность которого существенно выше по сравнению с объемным нитридом углерода того же состава [38, 39].

В настоящем обзоре предпринята попытка рассмотрения и анализа некоторых наиболее интересных и важных, как представляется автору, результатов исследований именно в области синтеза и свойств наноразмерного, в том числе пористого, нитрида углерода.

Получение графитоподобного нитрида углерода предусматривает пиролиз богатых азотом органических соединений, в процессе которого происходит конденсация связей C–N с образованием двумерных три-*s*-триазиновых слоев, соединенных через третичные атомы азота [40]. Простейшим и наиболее известным прекурсором  $g-C_3N_4$  является цианамид, образующий при нагревании ряд промежуточных продуктов, среди которых меламин циклического строения, превращающийся при дальнейшем нагревании в мелем — гептазиновый цикл с плоским треугольным строением. Мелем, в свою очередь, за счет наличия свободных аминогрупп полимеризуется в мелон, формирующий плоские нанослои, которые при дальнейшем нагревании образуют нитрид углерода [41]. Также для получения нитрида углерода используют мочевины, тиомочевины, дициандиамида, меламин, тритиоциануровую кислоту и др. [42—49].

Природа CN-прекурсора оказывает существенное влияние на свойства  $g-C_3N_4$ , такие как морфология, удельная поверхность и пористость, а также его фотокаталитическая и каталитическая активность, в связи с различными механизмами реакции полимеризации прекурсора и степенью конденсации получаемого материала [47, 50]. Наличие пористости в нитриде углерода обуславливает его применение не только как катализатора и носителя каталитически активных веществ, но и приводит к повышению его фотокаталитической активности [51]. Для получения нанопористого нитрида углерода применяют способы темплатного синтеза с использованием «мягких» или «жестких» темплатов (рис. 2).

«Мягкое» темплатирование (эндотемплатный синтез), как правило, основывается на процессах самоорганизации ПАВ, обусловленных ковалент-

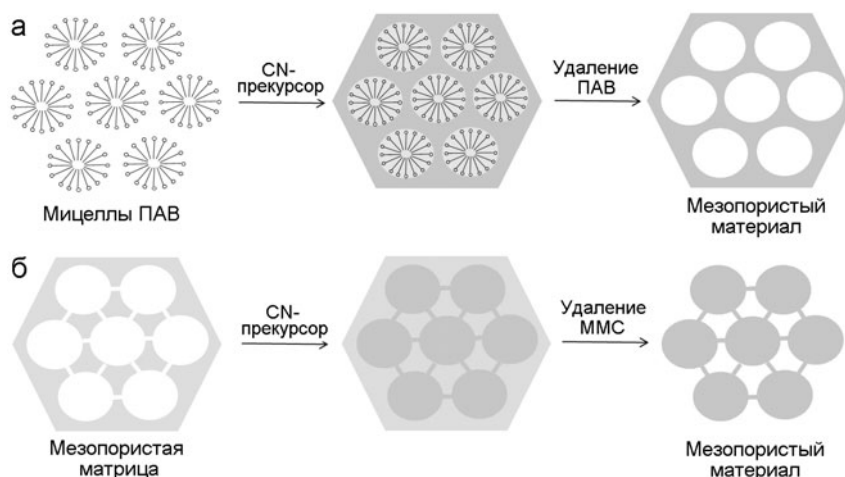


Рис. 2. Схемы темплатного синтеза с использованием «мягких» (а) и «жестких» (б) темплатов.

ными, водородными связями, электростатическим или ван-дер-ваальсовым взаимодействием с частицами/молекулами вещества, из которого будет формироваться каркас мезопористого материала. «Жесткое» темплатирование (экзотемплатный или матричный синтез) предусматривает использование соответственно «жестких» темплатов, которые представляют собой устойчивые пористые структуры (в частности, на основе кремнезема, цеолитов и др.). Сборка молекул «гостя» ограничивается пористым пространством матрицы. После удаления темплатов получают мезопористые материалы в виде стержней или пространственно организованных массивов [52, 53]. Характеристики пористости образующихся структур определяются особенностями самоорганизации в системах ПАВ/прекурсор или однородностью пор и пространственным упорядочением использованного «жесткого» темплата (рис. 2).

#### Получение и свойства графитоподобного нитрида углерода

Термическая обработка тиомочевины при 550 °С на воздухе приводит к формированию  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  слоистой наноструктуры, представляющей собой изогнутые тонкие гладкие слои, которые, являясь взаимосоединенными, образуют мезопористую структуру [54]. Полученные материалы характеризуются повышенной (в сравнении с нитридом углерода, полученным из дицианамидом, а также оксидом титана, допированного углеродом) фотокаталитической активностью в реакции разложения органического красителя RhB под действием видимого света, что, вероятно, может быть обусловлено несколькими факторами: повышенным поглощением света в видимой области спектра, вызванным избыточным содержанием азота (выше стехиометрического); улучшенным

разделением зарядов благодаря двухмерной слоистой наноструктуре и наличием поверхностных гидроксильных групп.

Варьирование температуры (450—650 °С) превращения тиомочевины (на воздухе) позволяет регулировать текстурные характеристики ( $S_{\text{ВЕТ}}$  10—97 м<sup>2</sup>/г), отношение C/N (0,66—0,78), ширину запрещенной зоны (2,58—2,79 эВ) и, как результат, фотокаталитическую активность полученных образцов графитоподобного нитрида углерода в реакции выделения водорода (3—157 мкмоль/ч) из воды под действием видимого света [47]. Согласно полученным данным образец с наивысшими значениями пористости и фотокаталитической активности образуется при температуре 650 °С, что, по мнению авторов, может быть обусловлено частичным разложением *in situ* материала, сопровождающимся генерированием пористой структуры в объемном веществе  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Следует отметить, что синтезированные образцы не содержат в своем составе атомов серы, а роль серосодержащих частиц может заключаться в ускорении протекающих процессов полимеризации/конденсации [47].

Наличие слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия между слоями  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  позволяет получить графеноподобные нанолиты нитрида углерода в результате термического окисления (500 °С, на воздухе) объемного вещества, предварительно синтезированного из дицианамидом [55]. Образующиеся материалы характеризуются большой удельной поверхностью (306 м<sup>2</sup>/г), небольшой толщиной слоя (около 2 нм), повышенной шириной запрещенной зоны (на 0,2 эВ) и увеличенным значением времени жизни носителей заряда вследствие квантово-размерного эффекта, что в совокупности приводит к повышению фотокаталитической активности слоис-

того материала по сравнению с объемным в реакции выделения водорода из воды как под действием УФ-видимого, так и видимого излучения (170 против 32 мкмоль  $H_2$ /ч).

Наноллисты нитрида углерода также могут быть получены в результате жидкофазной эксфолиации объемного материала в различных растворителях (N-метил-пирролидон, изопропанол, вода, ацетон, этанол) и последующей ультразвуковой обработки [56]. Синтезированные материалы проявляют высокую активность в реакции фотокаталитического выделения водорода (93 против 10 мкмоль/ч для исходного объемного образца) из воды под действием видимого излучения вследствие, очевидно, небольшой толщины наноллистов (около 2 нм), развитой поверхности ( $384 \text{ м}^2/\text{г}$ ), стехиометрического отношения N/C, оптимальной ширины запрещенной зоны (2,65 эВ), что в совокупности приводит к интенсифицированию переноса зарядов и уменьшению вероятности рекомбинации фотогенерированных носителей заряда.

Жидкофазная эксфолиация объемного нитрида углерода (полученного из цианамидов) в различных органических растворителях (в частности, этаноле) приводит к образованию наноллистов  $C_3N_4$  толщиной около 5 нм, отличающегося развитой поверхностью ( $113 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и повышенным поглощением света [57]. Синтезированные образцы проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакциях разложения RhB (в присутствии  $Co_3O_4$  в качестве сокатализатора) и выделения водорода (в присутствии платины), что может быть обусловлено высокой удельной поверхностью, а также улучшенной подвижностью электронов в двумерных наноструктурах.

Относительно мягкая термообработка ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) графитоподобного объемного нитрида углерода в водных растворах тетраэтиламмоний гидроксида позволяет получить стабильные коллоиды, содержащие частицы g- $C_3N_4$  среднего размера 30–50 нм и толщиной 0,3–0,4 нм, что свидетельствует о монослойной структуре материала [58]. Коллоиды g- $C_3N_4$  характеризуются интенсивной фотолюминесценцией с максимумом при 460–470 нм и квантовым выходом 45–50 %. Ширина запрещенной зоны коллоидных частиц нитрида углерода значительно превышает  $E_g$  объемного материала (3,45 и 2,82 эВ соответственно) вследствие пространственного ограничения носителей заряда [59]. Повышение температуры синтеза g- $C_3N_4$  приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции вплоть до полного ее исчезновения при  $T > 675 \text{ }^\circ\text{C}$ . В случае расслоенного нитрида углерода интенсивность фотолюминесценции резко возрастает с повышением

температуры реакции, что может быть обусловлено уменьшением размера коллоидных частиц g- $C_3N_4$ , а также удалением пероксидных групп с поверхности объемного материала в процессе эксфолиации [60].

Полимеризация и последующий пиролиз цианамидов в присутствии коллоидных кремнеземных наночастиц (силиказоль Ludox HS40, размер частиц 12 нм) приводит к формированию графитоподобного нитрида углерода с высокой удельной поверхностью (до  $327 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [61]. Полученный материал представляет собой разупорядоченную систему сферических пор со средним размером 12 нм, что свидетельствует о репликации структуры исходного кремнеземного темплата. Синтезированные образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакции ацилирования бензола гексаноил хлоридом по Фриделю — Крафтсу (конверсия до 90 %, TOF до  $6,2 \cdot 10^2 \text{ ч}^{-1}$ ). Предполагается, что полученные материалы будут перспективными для применения также и в других реакциях C–C-сочетания и активации связей C–H.

Пространственно упорядоченный макропористый (~260 нм) графитоподобный нитрид углерода со стехиометрией  $C_3N_4$  получен полимеризацией ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) цианамидов в присутствии коллоидного кремнезема, использованного в качестве экзотемплата [62].

Матричная полимеризация цианамидов в кремнеземном ММС SBA-15 с последующим пиролизом образующегося полимера приводит к формированию пространственно упорядоченного мезопористого нитрида углерода, который характеризуется развитой поверхностью (до  $240 \text{ м}^2/\text{г}$ ), однородной пористостью ( $D_{\text{мезо}} 5,3 \text{ нм}$ ), а также является активным в реакции фотохимического выделения водорода (2,1 ммоль  $H_2$  за 25 ч) из воды под действием видимого света в присутствии донора электронов (триэтиламин) и сокатализатора (Pt) [63].

Комбинированным методом золь-гель синтеза и термической конденсации с использованием цианамидов и тетраэтилортосиликата получены взаимопроницающие композиты  $C_3N_4/SiO_2$ , удаление одного из компонентов которых приводит к формированию мезопористого графитоподобного нитрида углерода или кремнезема [64]. Варьирование отношения исходных прекурсоров позволяет регулировать текстурные параметры образующегося  $C_3N_4$  ( $V_{\text{пор}} 0,01–0,19 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{\text{ВЕТ}} 1–167 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $D_{\text{пор}}$  от 2,4 до 3,6 нм). Фотокаталитическая активность полученного мезопористого нитрида углерода в реакции выделения водорода из воды (до 40,5 мл  $H_2$  за 24 ч) превышает не только таковую для объемного материала (4,2 мл  $H_2$ ), но и для  $C_3N_4$ , синтезированного с использованием коллоидного крем-



незема Ludox HS40 (25,5 мл  $H_2$ ), что может быть обусловлено не только увеличением удельной поверхности, но и формированием поверхностных активных центров, доступных для молекул реагирующих веществ.

$g-C_3N_4$  получен полимеризацией мочевины на воздухе без применения темплатов [48]. Благодаря более развитой поверхности ( $\sim 70$   $m^2/g$ ) синтезированный материал проявляет более высокую активность в реакции фотокаталитического выделения водорода из воды ( $\sim 47$   $\mu\text{моль } H_2/ч$ , в присутствии триэтанолamina в качестве донора электронов и платины в качестве сокатализатора), чем нитрид углерода, полученный из тиомочевины (15  $\mu\text{моль } H_2/ч$ ;  $S_{\text{ВЕТ}}$  11  $m^2/g$ ) и дицианамидом (21  $\mu\text{моль } H_2/ч$ ;  $S_{\text{ВЕТ}}$  12  $m^2/g$ ). Повышенная фотокаталитическая активность нитрида углерода, синтезированного из мочевины, наряду с более развитой поверхностью может быть обусловлена более низкой степенью сконденсированности структуры ( $C/N = 0,72$ ) по сравнению с  $C_3N_4$ , полученным из тиомочевины ( $C/N = 0,78$ ) и дицианамидом ( $C/N = 0,79$ ), что, в свою очередь, может быть вызвано более высоким значением энергии связи C–O (358 кДж/моль) по сравнению с C–S (272 кДж/моль) [48].

Варьирование длительности пиролиза мочевины (без использования темплатов) позволяет регулировать кристалличность, параметры пористой структуры ( $S_{\text{ВЕТ}}$  от 31 до 288  $m^2/g$ ), а также ширину запрещенной зоны (2,68–2,78 эВ) образующегося графитоподобного нитрида углерода [65].  $g-C_3N_4$ , полученный в результате наиболее длительного пиролиза мочевины (4 ч), проявляет наиболее высокую активность в реакциях фотокаталитического удаления монооксида азота (до 32 %) и фотодегградации родамина В (до 100 %) под действием видимого света вследствие, очевидно, несколько увеличенной ширины запрещенной зоны (2,78 эВ) и наиболее развитой поверхности (288  $m^2/g$ ), формирующейся в результате уменьшения толщины слоя и размеров частиц фотокатализатора при увеличении длительности термической обработки прекурсора.

С целью повышения сродства основных CN-прекурсоров (в частности, цианамидом) к поверхности кремнеземных матриц исходный кремнеземный «жесткий» темплат SBA-15 подвергали предварительной обработке, включающей ацидификацию кремнеземной поверхности с последующим импрегнированием прекурсора под действием ультразвуковой обработки в вакууме [66]. Применение такого подхода позволяет получить пространственно упорядоченный нитрид углерода, который характеризуется развитой поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}}$  517  $m^2/g$ ) и большим объемом ( $V_{\text{пор}}$  0,49  $cm^3/g$ ) однородных

мезопор ( $D_{\text{пор}}$  3,4 нм). Синтезированные образцы проявляют повышенную активность в реакции фотокаталитического выделения водорода из воды в сравнении с традиционным методом (без предварительной обработки кремнеземной матрицы) — 243 и 141  $\mu\text{моль } H_2/ч$  соответственно. Повышенная фотокаталитическая активность полученного нитрида углерода, очевидно, обусловлена более высокой степенью пространственной упорядоченности мезоструктуры, а также более развитой поверхностью материала, что в сочетании с двухмерной цилиндрической упаковкой может выступать в качестве своеобразного «шоссе» [66] для переноса свободного заряда с целью уменьшения энергозатратных процессов электронно-дырочной рекомбинации и, следовательно, повышения фотовосстановительной активности.

Матричным методом с использованием кремнеземного MMC SBA-15 и аминоксидина гидрохлорида получен высокоупорядоченный мезопористый нитрид углерода с повышенным (относительно теоретического значения в  $C_3N_4$ ) содержанием азота [67]. Высокое содержание азота ( $N/C$  составляет 1,6–1,8, в  $C_3N_4$   $N/C = 1,33$ ), по мнению авторов, обусловлено особенностями полимеризации исходного прекурсора, в частности образованием стабильного полимерного CN-каркаса. Варьирование диаметра пор кремнеземной матрицы позволяет регулировать текстурные характеристики материалов (диаметр пор от 3,1 до 5,8 нм,  $S_{\text{ВЕТ}}$  от 152 до 298  $m^2/g$ ), а также, соответственно, ширину запрещенной зоны (2,25–2,49 эВ). Полученные образцы являются активными в качестве безметаллических катализаторов ацилирования бензола гексаноил хлоридом по Фриделю — Крафтсу (конверсия ацилирующего агента 87 %, селективность по гексанофенону 100 %).

$g-C_3N_4$  также может быть получен в процессе термической конденсации тиоцианата аммония, сопровождающейся выделением аммиака и сероводорода, что способствует формированию структуры оптимального состава ( $C/N(\text{ат.}) = 0,76$ ) [68]. Осуществление полимеризации  $NH_4SCN$  в условиях матричного синтеза (в качестве «жестких» темплатов использовали наноразмерный кремнезем Ludox HS40 и SBA-15) приводит к формированию пространственно упорядоченного нитрида углерода, характеризующегося развитой поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}}$  до  $\sim 190$   $m^2/g$ ) и большим объемом ( $V_{\text{пор}}$  до 0,8  $cm^3/g$ ) однородных мезопор ( $D_{\text{пор}}$  от 5 до 14 нм). По сравнению с объемным материалом полученный пористый нитрид углерода характеризуется повышенной фотокаталитической активностью и стабильностью работы в реакции выделения водорода из

воды по действием видимого излучения (~220 против 58 мкмоль  $\text{H}_2/\text{ч}$ ).

Матричный метод представляется одним из наиболее контролируемых и эффективных методов получения пористого нитрида углерода. Указанный подход, кроме обеспечения формирования заданной структуры образующегося в пористом пространстве матрицы вещества, позволяет проводить его модифицирование и функционализацию как в процессе реакции, так и после ее завершения. Получение нанопористого графитоподобного  $\text{C}_3\text{N}_4$  в условиях экзотемплатного синтеза в значительной мере определяется типом используемого прекурсора. Часто применяемым веществом для получения нитрида углерода является меламина  $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3]$  [41], что обусловлено высоким содержанием углерода и азота, а также высокой степенью сконденсированности и кристалличности формирующихся структур. В связи с низкой температурой сублимации (300 °С) меламина процессы его полимеризации характеризуются низким выходом продукта реакции [21]. Для уменьшения летучести меламина целесообразно проводить его связывание, в частности кислотами, учитывая основной характер молекулы прекурсора.

Предварительное связывание меламина в соответствующую соль может быть применено как для объемного, так и для темплатного синтеза нитрида углерода, в частности на стадии пропитки исходных кремнеземных матриц (кремнеземных ММС SBA-15 и мезопористой ячеистой пены MCF) раствором прекурсора (меламина) была использована хлоридная кислота [69]. Образующиеся таким способом образцы характеризуются типичным межплоскостным расстоянием (0,32 нм), соответствующим плоскости (002) графитоподобного (турбостратного) нитрида углерода. Стоит отметить некоторое снижение кристалличности нитрида углерода, образующего матричным методом, в сравнении с объемным, что, очевидно, можно объяснить ограничением роста кристаллов  $\text{C}_3\text{N}_4$  в порах экзотемплата. Мезоструктура образцов, формирующихся в результате матричного пиролиза меламина, характеризуется невысокой упорядоченностью, что может быть вызвано образованием каркаса нитрида углерода из частиц относительно большого размера.

Содержание азота в полученных образцах составляет около 60 %, что приближается к количеству азота в стехиометрическом  $\text{C}_3\text{N}_4$  (61 %). При этом массовое отношение C/N равно 0,643, что соответствует значению, полученному при расчете из формулы  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Нитрид углерода содержит в своем составе также остаточный водород (1,44 % мас.), атомы которого могут связываться с краями графеноподобных C–N-листов в форме групп со связями

C–NH<sub>2</sub> и 2C–NH [70]. Образующиеся C–N-листы, содержащие атомы водорода, являются энергетически более стабильными и, таким образом, характеризуются более высокой термической стабильностью по сравнению с системами, не содержащими водорода.

Параметры пористой структуры образцов  $\text{C}_3\text{N}_4$ , полученных матричным методом, ожидаемо выше таковых для нитрида углерода, образующегося в процессе объемного пиролиза меламина ( $S_{\text{ВЕТ}}$  95 и 5 м<sup>2</sup>/г,  $V_{\Sigma}$  0,3 и 0,02 см<sup>3</sup>/г соответственно), при этом однородность распределения мезопор по размерам является невысокой, что, вероятно, обусловлено особенностями процесса репликации пористой структуры исходных экзотемплатов.

Полимеризация мочевины в порах меламиновой губки приводит к формированию трехмерных макроскопических пористых монолитов, состоящих из пористых 2D-нанолистов графитоподобного нитрида углерода [71]. Благодаря более развитой пористости ( $S_{\text{ВЕТ}}$  78 м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{пор}}$  0,76 см<sup>3</sup>/г), повышенному поглощению излучения видимой области, а также улучшенному разделению зарядов полученные материалы проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из воды (до 29 мкмоль  $\text{H}_2/\text{ч}$ ).

Термическая конденсация цианамида в каналах анодного оксида алюминия позволяет получить ориентированные наностержни нитрида углерода, характеризующегося повышенной степенью кристалличности в сравнении с объемным образцом, а также фотокаталитической активностью в реакции разложения воды под действием видимого света, что может быть обусловлено более развитой поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}}$  25 против 10 м<sup>2</sup>/г), высшей степенью сконденсированности каркаса, а также пониженным уровнем ВЗМО (1,76 и 1,3 В) [72].

Композиты  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  с различным содержанием оксида железа(III) (2,8—11,6 % мас.) получены нагреванием смеси меламина и гексагидрата хлорида железа при 500—520 °С [66]. Полученные материалы проявляют повышенную активность в реакции фотокаталитического разложения родамина В и могут быть подвержены магнитной сепарации для повторного использования фотокатализатора. Повышение фотокаталитической активности синтезированных композитов по сравнению с чистым г- $\text{C}_3\text{N}_4$ , вероятно, обусловлено синергетическим эффектом компонентов наноструктур, промотирующим эффективную миграцию фотогенерированных носителей зарядов. Авторы предполагают, что, частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , выступая в качестве электронных ловушек, улучшают разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар и способствуют протеканию процесса межфазного переноса электронов [66].

Нанопористый  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $V_{\text{пор}}$  до  $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{\text{ВЕТ}}$  до  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $D_{\text{пор}}$  от  $3,1$  до  $5,6 \text{ нм}$ ) получен также методом «мягкого» темплатирования с применением дицианамиды в качестве органических прекурсоров, неионогенных и амфифильных блок-сополимеров (P123, F127, Triton X-100, Brij30, Brij58, Brij76), а также ионных жидкостей в качестве структуронаправляющих агентов [18]. Для подавления процессов сублимации летучих интермедиатов, образующихся вследствие добавления в реакционную смесь ПАВ, проведен ступенчатый пиролиз с выдерживанием исходных смесей при промежуточных температурах ( $350\text{—}400 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Мольное отношение C/N в полученных образцах (в частности,  $0,82\text{—}2,06$  при использовании P123) отклоняется от теоретического значения для графитоподобного  $\text{C}_3\text{N}_4$  ( $0,75$ ), что обусловлено включением углеродных фрагментов органических темплатов в процессе синтеза.

Нитрид углерода с бимодальной мезопористой структурой ( $D_{\text{пор}}$   $3,8$  и  $10\text{—}40 \text{ нм}$ ) получен в результате полимеризации и последующей карбонизации реакционных смесей, содержащих меламина и глутаральдегид в качестве прекурсоров, а также Triton X-100 в качестве «мягкого» темплата [73]. Продемонстрирована перспективность применения синтезированного материала для иммобилизации ферментов, в частности липазы *Candida rugosa*, которая сохраняет высокую каталитическую активность в реакции гидролиза глицерил триолеата.

Темплатным методом с использованием меламина в качестве CN-прекурсора и триблоксополимера P123 в качестве «мягкого» темплата получены образцы мезопористого  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , характеризующиеся наличием червеобразных однородных по размерам пор, а также батохромным сдвигом края полосы оптического поглощения до  $800 \text{ нм}$  [74]. Полученные материалы проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из воды (до  $60,5 \text{ мкмоль Н}_2/\text{ч}$ ) под действием видимого излучения ( $\lambda > 420 \text{ нм}$ ).

Нитрид углерода, полученный в результате пиролиза меламина, предварительно обработанного серной кислотой, характеризуется некоторым ростом удельной поверхности по сравнению с  $\text{C}_3\text{N}_4$ , синтезированным из меламина без применения серной кислоты ( $\sim 16$  и  $\sim 9 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно), а также проявляет повышенную фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из воды ( $30$  и  $66 \text{ мкмоль Н}_2/\text{ч}$  соответственно) под действием видимого излучения ( $\lambda > 420 \text{ нм}$ ) [75]. Отношение N/C ( $1,53$ ) для полученных образцов несколько превышает соответствующее значение для стехиометрического  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $1,33$ ), что может быть обусловлено неполной конденсацией аминокрупп.

Следует отметить, что согласно данным элементного анализа и РФЭС синтезированный материал не содержит серы, поэтому повышение его фотокаталитической активности авторы относят к росту удельной поверхности.

Графитоподобный нитрид углерода может быть получен и в более мягких условиях ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , на воздухе) в случае использования мезопористых сфер диоксида титана, полученных вследствие гидролиза алкоксидов титана под действием УФ-видимого излучения [76]. Наличие большого количества гидроксильных групп на поверхности  $\text{TiO}_2$  (титанольные Ti-OH-группы) приводит к активации мочевины с образованием Ti-NH<sub>2</sub>-групп, которые в результате взаимодействия с циановой кислотой образуют цианамид, в дальнейшем полимеризующийся с формированием  $\text{C}_3\text{N}_4$ .

### Нестехиометрический нитрид углерода

Пространственно высокоупорядоченный мезопористый нитрид углерода получен матричной полимеризацией этилендиамина и четыреххлористого углерода с последующим пиролизом в кремнеземном ММС SBA-15 [77] (рис. 3). Синтезированный гексагонально упорядоченный материал характеризуется развитой поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}}$   $505 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высоким объемом ( $V_{\Sigma}$   $0,55 \text{ см}^3/\text{г}$ ) однородных мезопор ( $d \approx 4 \text{ нм}$ ). Массовое отношение C/N в полученном нитриде углерода составляет  $4,36$ , массовая доля азота  $16 \%$ , что значительно ниже, чем в графитоподобном нитриде углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$  ( $61 \%$ ). Согласно результатам исследования образцов методами ИК-спектроскопии и РФЭС окружение атомов углерода и азота в стенках полученного материала является аналогичным окружению C и N в каркасе непористого аморфного нитрида углерода [77, 78].

Варьирование отношения этилендиамин/четыре-хлористый углерод от  $0,3$  до  $0,9$  (по массе) позволяет регулировать текстурные характеристики, в частности объем пор (от  $0,55$  до  $1,25 \text{ см}^3/\text{г}$ ), удельную поверхность ( $505\text{—}830 \text{ м}^2/\text{г}$ ), диаметр мезопор ( $4,2\text{—}6,4 \text{ нм}$ ), а также отношение C/N ( $3,3\text{—}4,5$ ) в нитриде углерода, образующемся в результате матричного синтеза с применением SBA-15 [79]. Полученные материалы проявляют высокую каталитическую активность в реакции ацилирования бензола гексаноил хлоридом по Фриделю — Крафтсу, в частности конверсия гексаноил хлорида составляет  $\sim 69\text{—}89 \%$ , селективность по капрофенону  $100 \%$ . Стоит отметить, что наивысшей каталитической активностью обладает нитрид углерода, полученный из реакционных смесей с наименьшим отношением этилендиамин/четыре-



Рис. 3. Схема получения мезопористого нитрида углерода из этилендиамина и четыреххлористого углерода.

хлористый углерод (0,3) и характеризующийся наиболее высоким отношением C/N (4,5). Авторы предполагают, что полученный экспериментальный факт обусловлен тем, что вещество стенок каркаса нитрида углерода, синтезированного из реакционных сред с низким содержанием этилендиамина, вследствие его неполной полимеризации с  $\text{CCl}_4$  характеризуется высоким содержанием дефектных центров, которыми, очевидно, выступают иминные и аминные группы [79].

Кроме кремнеземных мезопористых молекулярных сит в качестве матриц для получения нитрида углерода могут выступать цеолиты. В частности, полимеризация этилендиамина с четыреххлористым углеродом в цеолитах HZSM-5 [35] и MCM-22 [80] и последующая карбонизация образующегося полимера приводят к формированию образцов практически аморфного мезопористого ( $V_{\text{микро}}$  0,17 и 0,34  $\text{см}^3/\text{г}$ ,  $D_{\text{микро}}$  0,43 и 1,0 нм с использованием HZSM-5 и MCM-22 соответственно) нитрида углерода, сохраняющих морфологию частиц исходных цеолитов.

Высокоупорядоченный мезопористый ( $V_{\text{пор}}$  0,67  $\text{см}^3/\text{г}$ ,  $D_{\text{мезо}}$  3,8 нм,  $S_{\text{ВЕТ}}$  645  $\text{м}^2/\text{г}$ ) нитрид углерода с высоким содержанием азота ( $\text{C}_4\text{N}_2$ ) получен матричным методом с использованием этилендиамина и  $\text{CCl}_4$  в качестве органических прекурсоров и кремнеземной матрицы IBN-4, обладающей двухмерной гексагонально упорядоченной мезоструктурой [81]. Образующийся нитрид углерода представляет собой дискретные, монодисперсные наночастицы (размером менее 150 нм), что свидетельствует о репликации исходной матрицы, состоящей из ультрамелких мезопористых кремнеземных наночастиц. Полученный нитрид углерода продемонстрировал перспективность применения в качестве безметаллического основного катализатора в реакции переэтерификации  $\beta$ -кетоэфиров различными спиртами (бутанол, гексанол, октанол, циклогексанол, бензиловый и фурфуроловый спирты) с конверсией по спиртам до 100 % и 100 % селективностью по соответствующим эфирам.

Матричная полимеризация этилендиамина и  $\text{CCl}_4$  с последующим пиролизом с применением мембран пористого анодного оксида алюминия позволяет получить однородные по диаметру ( $D_{\text{внутр}}$  250 нм) и длине (60 мкм) нанотрубки нитрида углерода [82].

Полученный материал с нанесенными наночастицами платины (диаметр 3,3—5,6 нм) проявляет высокую каталитическую активность в реакции гидрирования циклогексена (конверсия около 100 %). Высокую каталитическую способность подобных систем авторы объясняют увеличением дисперсности наночастиц благородных металлов, обусловленную наличием атомов азота, включенных в каркас углеродного материала [82, 83].

Иерархические мезопористые сферы нитрида углерода получены матричным методом (или так называемым методом нанокастинга) с использованием кремнеземной мезопористой ячеистой пены MCF в качестве жесткого темплата, а также этилендиамина и четыреххлористого углерода в качестве прекурсоров [21]. Полученные материалы характеризуются сферической морфологией (размер частиц около 4 мкм), трехмерной иерархической мезоструктурой (поры размером 4 и 43 нм), высокими удельной поверхностью (550  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и объемом пор (0,9  $\text{см}^3/\text{г}$ ). Стенки каркаса полученного нитрида углерода являются частично графитизированными и состоят преимущественно из бензольных и пиридиновых колец, соединенных атомами азота. Синтезированные материалы обладают большой сорбционной емкостью в отношении углекислого газа (2,9 ммоль/г при 25  $^\circ\text{C}$ , 0,97 ммоль/г при 75  $^\circ\text{C}$ , для углеродных сфер аналогичной структуры, не содержащих азота, соответствующие емкости составляют 2,5 и 0,3 ммоль/г), что, очевидно, обусловлено прежде всего высоким содержанием азота, образующим основные группы, а также развитой поверхностью и иерархичностью сформированной мезоструктуры нитрида углерода.

Использование этилендиамина и  $\text{CCl}_4$  в качестве органических прекурсоров, а также SBA-15 в качестве матрицы позволяет получить нитрид углерода, характеризующийся однородной мезопористостью ( $D_{\text{мезо}}$  6,2 нм,  $V_{\text{пор}}$  0,38  $\text{см}^3/\text{г}$ ,  $S_{\text{ВЕТ}}$  278  $\text{м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{микро}}$  0,009  $\text{см}^3/\text{г}$ ), высоким содержанием азота (до 24,9 %) и, соответственно, высокой концентрацией основных групп [84]. Постсинтетическая пропитка промежуточных композитов кремнезем/нитрид углерода водным раствором сахарозы с последующей карбонизацией при 600  $^\circ\text{C}$  и удалением кремнеземного каркаса приводит к формированию компо-



зитов нитрид углерода/углерод, обладающих повышенными сорбционными характеристиками, в том числе некоторой микропористостью ( $S_{\text{ВЕТ}}$  338 м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{пор}}$  0,33 см<sup>3</sup>/г при  $D_{\text{мезо}}$  6,2 нм,  $V_{\text{микро}}$  0,057 см<sup>3</sup>/г). Полученные композиты характеризуются более высокой сорбционной емкостью по отношению к углекислому газу, чем чистый нитрид углерода (3,05 ммоль/г (0 °С), 2,35 ммоль/г (25 °С) и 2,16 ммоль/г (0 °С), 1,76 ммоль/г (25 °С) соответственно), что обусловлено наличием микропор в структуре углеродной составляющей композитов.

Нитрид углерода, обладающий трехмерной кубической структурой и бимодальной мезопористостью, получен с использованием этилендиамина и четыреххлористого углерода в качестве прекурсоров, а также кремнеземного ММС КИТ-6 в качестве жесткого темплата [85]. Полученные материалы характеризуются наличием двух типов пор: мезопоры (от 3,5 до 5,0 нм в зависимости от текстурных параметров исходной кремнеземной матрицы), образующиеся вследствие удаления материала вещества стенок кремнеземного компонента, и более крупные поры (от 10,0 до 11,5 нм), формирование которых, вероятно, обусловлено неполным заполнением пор кремнеземной матрицы органическим прекурсором или слиянием мезопор в результате разложения CN-полимеров с более низким молекулярным весом в процессе пиролиза. Каркас синтезированных образцов содержит большое количество свободных аминогрупп (до 0,195 ммоль CO<sub>2</sub>/г, метод термопрограммированной десорбции углекислого газа), концентрация которых возрастает при увеличении диаметра пор кремнеземной матрицы, вероятно, вследствие формирования структур нитрида углерода с более развитой поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}}$  558 → 637 м<sup>2</sup>/г). Полученные материалы проявляют высокую каталитическую активность (конверсия 95 %) и селективность (около 100 %) по α,β-ненасыщенному нитрилу в реакции конденсации бензальдегида и малонитрила по Кнёвенагелю [85]. Наиболее высокой каталитической активностью в указанной реакции обладает нитрид углерода с наивысшими пористостью и основностью, а также, соответственно, наиболее высокой концентрацией основных центров.

Полимеризация этилендиамина в присутствии CCl<sub>4</sub> в кремнеземных мезопористых матрицах КИТ-6 и MCF, последующий пиролиз полученного полимер-кремнеземного композита и удаление кремнеземного каркаса исходных экзотемплатов приводит к образованию нестехиометрического нитрида углерода, характеризующегося значительным содержанием азота (до 13,7 % мас. (C/N=6)) [86]. Полученные образцы обладают пространственной упорядочен-

ностью в мезодиапазоне, однако наблюдается смещение максимумов рефлексов на дифрактограмме в сторону больших углов и перераспределение интенсивностей рефлексов, что, вероятно, обусловлено включением азота в каркас и соответствующим некоторым изменением межатомных расстояний.

Наличие структурных мотивов нитрида углерода в полученных образцах подтверждено с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в частности N1s-спектр можно разложить на два пика, один из которых относится к N, связанному с *sp*<sup>2</sup>-гибридизованным атомом углерода в ароматическом кольце (398,5 эВ), а второй — к N, тригонально связанному со всеми *sp*<sup>2</sup>-углеродами (400,8 эВ) [85].

При этом химическое состояние азота в азотсодержащих образцах (N-СМК-8), полученных в результате термической обработки углеродного мезопористого материала (СМК-8) меламином, существенно отличается от такового в нитриде углерода. В частности, азотсодержащий углеродный материал (N-СМК-8) содержит пиридиновый (35,0 % мас.), пиррольный (34,9 % мас.), четвертичный (17,7 % мас.) азот, а также N в составе пиридин-N-оксида (12,4 % мас.) [86].

Полученные образцы нестехиометрического нитрида углерода обладают преимущественно мезопористой структурой ( $V_{\text{мезо}}$  до 0,58 см<sup>3</sup>/г,  $V_{\text{микро}}$  до 0,08 см<sup>3</sup>/г), высокими удельной поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}}$  до 585 м<sup>2</sup>/г), суммарным объемом пор ( $V_{\Sigma}$  до 0,81 см<sup>3</sup>/г). Следует отметить, что мезопоры характеризуются невысокой однородностью по размерам, что, очевидно, обусловлено особенностями процесса репликации структуры исходных кремнеземных матриц.

Высокое содержание азота приводит к повышению концентрации основных центров (титрование по Бозму) в образцах нестехиометрического нитрида углерода (0,68 ммоль/г) по сравнению с азотсодержащими углеродными материалами (0,46 ммоль/г) [86].

С целью оценки адсорбционной специфичности поверхности синтезированных образцов нестехиометрического нитрида углерода к водороду рассчитаны значения удельной адсорбции на их поверхности (отношение адсорбции к  $S_{\text{ВЕТ}}$ )  $\rho_{\text{H}_2}$  (760 торр). Наблюдается существенный рост значений  $\rho_{\text{H}_2}$  с повышением содержания азота в структуре образцов при переходе от углеродных материалов к нитриду углерода (от 5,4 до 7,3 мкмоль/м<sup>2</sup> (рис. 4, а)), при этом следует также отметить, что специфичность к водороду поверхности исходного кремнеземного ММС КИТ-6 значительно ниже ( $\rho_{\text{H}_2} = 3,0$  мкмоль/м<sup>2</sup>).

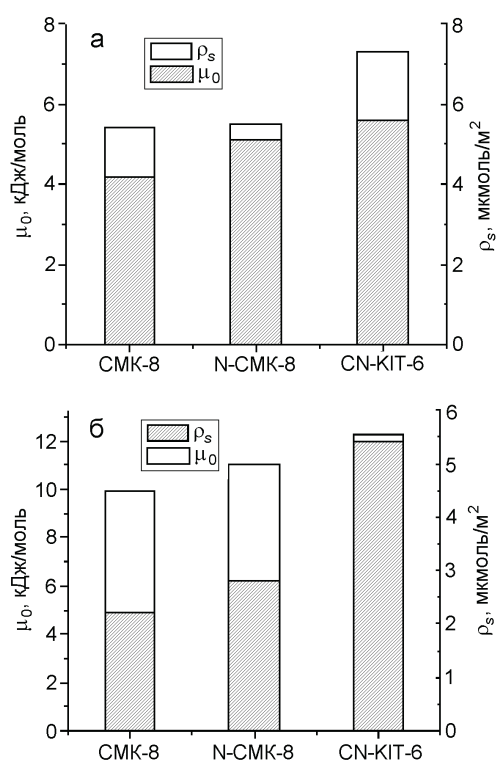


Рис. 4. Адсорбция водорода (а, 77 К) и углекислого газа (б, 273 К) образцами нитрида углерода (CN-KIT-6), азотсодержащего углеродного (N-CMK-8) и углеродного (CMK-8) материалов на основе кремнеземной матрицы KIT-6.

Об эффекте роста сродства к водороду поверхности образцов с повышением концентрации азотсодержащих центров свидетельствует также соответствующий анализ адсорбционного потенциала, в частности значения  $|\Delta\mu_0|$  увеличиваются от 4,2 для CMK-8 до 5,1—5,6 кДж/моль для азотсодержащих образцов (максимальное значение  $|\Delta\mu_0|_{\text{H}_2}$  наблюдается для нестехиометрического нитрида углерода CN-KIT-6). Очевидно, различия в значениях адсорбционного потенциала водорода для азотсодержащих материалов N-CMK-8 и CN-KIT-6 обусловлены не только суммарным содержанием азота (0,46 и 0,68 ммоль/г основных центров соответственно), а также и особенностями химической природы их поверхности, а именно наличием поверхностных аминогрупп, азотзамещенных ароматических колец и др. [86].

Исследование адсорбции углекислого газа (253 и 273 К,  $p \leq 850$  торр) свидетельствует о росте дифференциальной теплоты адсорбции  $\text{CO}_2$  для образцов, полученных на основе ММС KIT-6 при повышении в них содержания азота. В частности, для углеродного CMK-8, азотсодержащего N-CMK-8 и нестехиометрического нитрида углерода CN-KIT-6 величины дифференциальной теплоты адсорбции

углекислого газа составляют соответственно 26, 30 и 33 кДж/моль (при заполнении  $\sim 0,15$  ммоль/г), значение адсорбционного потенциала  $|\Delta\mu_0|$  и удельной адсорбции  $\rho_{\text{CO}_2}$  при 273 К соответственно составляют 9,8; 11,0 и 12,3 кДж/моль и 2,2; 2,8 и 5,4 мкмоль/м<sup>2</sup> (рис. 4, б).

### Функционализация нитрида углерода

Принимая во внимание уникальные свойства графитоподобного нитрида углерода и большую перспективность его применения в катализе, в частности в фотокатализе, интенсивно развиваются исследования, направленные на функционализацию g- $\text{C}_3\text{N}_4$  с целью повышения его фотокаталитической активности [50, 64, 68, 87, 88]. Сравнительно детально изучены особенности допирования нитрида углерода серой, менее подробно описаны физико-химические свойства и возможные применения  $\text{C}_3\text{N}_4$ , содержащего в каркасе другие элементы, в частности фосфор [89], кислород [90], бор [91], фтор [92], иод [93].

Допирование нитрида углерода небольшими количествами серы (до 1 % мас.) повышает его активность в фотокаталитических реакциях [75, 87, 94—96], в частности выделения водорода из воды и восстановления углекислого газа, вследствие повышения оптической чувствительности в видимой области спектра [94].

Графитоподобный нитрид углерода может быть получен в результате объемной поликонденсации тритиоциануровой кислоты [95]. Учитывая большой размер атомов серы по сравнению с атомами углерода и азота, наличие атомов серы будет оказывать влияние на структуру образующегося  $\text{C}_3\text{N}_4$ -полимера. Следовательно, сера представляется своеобразным темплатом, позволяющим регулировать текстурные и электронные свойства конечного материала. В частности, сопряженные полимеры, содержащие гетероатомы большего размера, чем каркасные атомы, обычно характеризуются более низким значением ширины запрещенной зоны и более низкими уровнями ВЗМО, например как в случае политиофена и полипиррола [97].

Полученные материалы проявляют высокую активность в реакции фотокаталитического окисления воды (до 140 мкмоль  $\text{H}_2$ /ч и 20 мкмоль  $\text{O}_2$ /ч) [95].

Использование тиомочевин в качестве прекурсора и кремнеземных наночастиц (коллоидный раствор  $\text{SiO}_2$  Ludox HS40) в качестве «жесткого» темплата приводит к образованию S-содержащего g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , характеризующегося развитой поверхностью (до 128 м<sup>2</sup>/г) и мезопористой структурой ( $D_{\text{мезо}} = 10\text{—}20$  нм) [49]. Образующиеся структуры кроме серы в каркасе основного вещества (в виде связей с

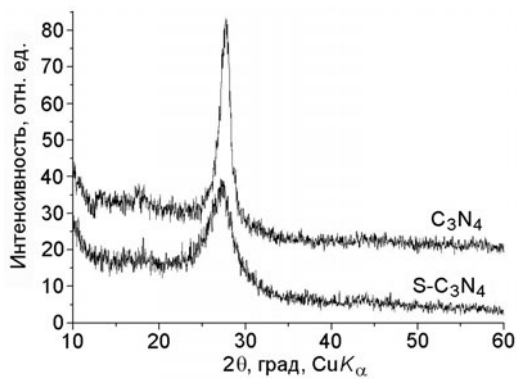


Рис. 5. Диффрактограммы синтезированных образцов недопированного и S-содержащего нитрида углерода.

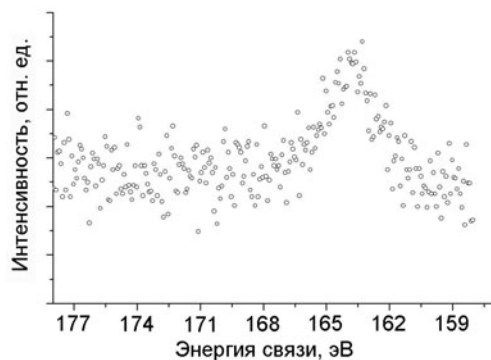


Рис. 6. РФЭ-спектр S2p-области S-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

углеродом) содержат также поверхностные S-оксидные группы. Допирование нитрида углерода серой сопровождается сужением ширины запрещенной зоны (2,61 против 2,7 эВ), а также сдвигом зоны проводимости нитрида углерода. Введение серы существенно повышает фотокаталитическую активность нитрида углерода в реакции выделения водорода из воды, что авторы относят к повышенному поглощению света в видимой области спектра, а также более низкой плотности дефектов по сравнению с недопированным g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Повышение фотокаталитической активности g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, допированного серой, наблюдается, очевидно, благодаря уникальной электронной структуре образующегося материала, которая является следствием однородного замещения каркасных атомов азота атомами серы, а также квантово-размерным эффектом [87].

Объемный пиролиз меламина, предварительно пропитанного водным раствором серной кислоты, а также меламина, не обработанного кислотой, приводит к образованию структур, высокоугловые рефлексы ( $2\theta \approx 27,3^\circ$ — $27,6^\circ$ ) на диффрактограмме которых соответствуют средним межплоскостным

расстояниям  $d = 0,327$ — $0,322$  нм (рис. 5). Результатом предварительной обработки меламина серной кислотой является снижение интенсивного основного рефлекса, что свидетельствует о формировании образца с более высокой степенью кристалличности. Значительное уширение рефлекса (002) указывает на уменьшение среднего размера кристаллитов нитрида углерода (от 31 до 6 нм, расчет по формуле Шеррера [98]), из чего можно предположить, что серная кислота оказывает ингибирующее действие на рост кристаллитов графитоподобного C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [51, 69, 99]. Некоторое смещение основного рефлекса в сторону меньших углов ( $2\theta$   $27,3^\circ$  против  $27,6^\circ$ ) при использовании серной кислоты может свидетельствовать о замещении каркасных атомов нитрида углерода атомами серы [94].

Полученный материал содержит серу в форме групп со связью C–S, о чем свидетельствуют данные РФЭС (рентгеноэлектронный S2p-спектр содержит один пик при 163,9 эВ (рис. 6)), при этом содержание серы составляет 0,9 % мас. Следовательно, можно заключить, что в каркасе полученных образцов нитрида углерода часть атомов азота замещена атомами серы [94, 96, 99], что свидетельствует о допировании C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> серой в процессе синтеза.

Модифицирование нитрида углерода серой сопровождается увеличением удельной поверхности вещества ( $75$  м<sup>2</sup>/г) по сравнению с недопированным C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $25$  м<sup>2</sup>/г). Существенная адсорбция азота в области высоких относительных давлений ( $p/p_0$  от 0,9 до 1,0) свидетельствует об образовании макропор и мезопор большого размера [99, 100], что подтверждается расчетами распределения пор по размерам ( $D_{\text{пор}}$  20—100 нм для S-содержащего образца, 10—80 нм для недопированного материала). Существенный рост удельной поверхности, а также некоторое увеличение размеров пор полученного S-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, вероятно, могут быть обусловлены своеобразным порообразующим действием серной кислоты, которая благодаря ингибирующему действию способствует образованию частиц меньшего размера и, следовательно, формированию на их основе структуры с более развитой пористостью.

Включение серы в структуру нитрида углерода приводит к значительному повышению поглощения света, что в соответствии с теоретическими расчетами может быть обусловлено возбуждением части делокализованных электронов верхнего уровня валентной зоны до примесных уровней ниже зоны проводимости в допированном образце [101]. Кроме того, модифицирование нитрида углерода серой сопровождается батохромным сдвигом края полосы поглощения от 433 нм для C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> до 455 нм для S-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, что, очевидно, приводит к повышенному поглоще-

нию света видимой области спектра. Соответственно, наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны для нитрида углерода, допированного серой (2,40 против 2,48 эВ) [99].

Облучение полученных образцов УФ-видимым светом в присутствии углекислого газа и паров воды сопровождается формированием уксусного альдегида и метана, причем фотокаталитическая активность S-содержащего нитрида углерода существенно выше, чем недопированного образца ( $\sim 5$  и  $0,6$  мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> альдегида и  $0,27$  и  $0,03$  мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> метана соответственно) [99].

Согласно расчетам по методу DFT структуры запрещенной зоны g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, функционализированного серой, введение серы приводит к сужению запрещенной зоны вследствие взаимодействия S3p- и N2p-состояний, что сопровождается образованием нового энергетического уровня выше уровня валентной зоны нитрида углерода [87]. Результатом указанных изменений в электронном строении является повышенное поглощение света в видимой области спектра и интенсификация генерации электронно-дырочных пар, что впоследствии выражается в более высокой фотокаталитической активности S-содержащего нитрида углерода.

Следовательно, причинами повышения фотокаталитической активности графитоподобного нитрида углерода в реакции восстановления углекислого газа при допировании атомами серы являются расширение и сдвиг валентной зоны, а также сдвиг зоны проводимости в область более отрицательных потенциалов, что, учитывая уменьшение размеров кристаллитов S-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (от 31 до 6 нм), очевидно, обусловлено квантово-размерными эффектами [99].

Образование уксусного альдегида и метана именно из диоксида углерода доказано с помощью фотоэлектрохимического исследования. Предельное насыщение ячейки углекислым газом приводит к практически полному исчезновению плотности тока в системе (растворитель N,N-диметилформамид). Следовательно, молекулы CO<sub>2</sub> взаимодействуют с фотогенерированными в нитриде углерода электронами зоны проводимости [99].

S-содержащий g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученный при использовании тиомочевин в качестве источника серы, содержит связи C-S (следовательно, происходит замещение части каркасных атомов азота на атомы серы), характеризуется повышенным поглощением света в видимой области спектра и, как следствие, проявляет повышенную активность в реакции фотокаталитического выделения водорода из воды в сравнении с недопированным материалом ( $\sim 12$  против 2 мкмоль H<sub>2</sub>/ч) [94].

Пиролиз супрамолекулярных кристаллов, полученных из меламина и тритиоциануровой кислоты, позволяет получить нанопористые микростержни g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, допированного серой, характеризующиеся повышенной (на порядок) фотокаталитической активностью в реакции выделения водорода из воды под действием видимого света по сравнению с немодифицированным материалом [95].

S-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученный пиролизом меламина и тиомочевин, характеризуется более низким значением ширины запрещенной зоны (2,63 эВ), чем недопированный образец (2,7 эВ) [96]. Учитывая наличие примесного уровня для нитрида углерода, допированного серой, авторы предполагают возможность перехода фотогенерированных электронов из примесного уровня в зону проводимости или из валентной зоны на примесный уровень. Изменение электронной структуры, вызванное введением серы в каркас нитрида углерода, приводит к повышению его фотокаталитической активности в реакции восстановления углекислого газа (продуктом реакции является метанол) по сравнению с недопированным g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1,12 и 0,81 мкмоль CH<sub>3</sub>OH/г за 3 ч).

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученный из супрамолекулярных агрегатов на основе меламина и перекиси водорода, содержит атомы кислорода, замещающие преимущественно атомы азота в двухкоординированных позициях [90]. Допирование нитрида углерода атомами кислорода приводит к повышенному поглощению света в видимой области, улучшенному разделению зарядов и, как следствие, росту фотокаталитической активности в реакции выделения водорода по сравнению с объемным и даже трехмерным пористым g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Допирование g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> фосфором позволяет повысить поглощение видимого излучения вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны до 2,31 эВ [102]. Кроме того, введение фосфора в каркас нитрида углерода может приводить к повышению электропроводности материала и генерации фототока, что делает возможным применение таких материалов в фотовольтаике [103].

Одновременное применение допирования и термической эксфолиации позволяет получить P-содержащие нанолиты графитоподобного нитрида углерода, которые характеризуются высоким поглощением света в видимой области спектра (до 557 нм), развитой поверхностью ( $\sim 123$  м<sup>2</sup>/г), сокращенным путем миграции зарядов к поверхности (5–8 нм), а также улучшенной подвижностью зарядов, что в совокупности обуславливает высокую фотокаталитическую активность материала в реакции выделения водорода ( $\sim 1600$  мкмоль H<sub>2</sub>/ч·г, квантовый выход 3,56 % при 420 нм) [89].



В-содержащий  $C_3N_4$  проявляет высокую каталитическую активность и селективность (выше 87 %) в реакциях окисления ароматических углеводородов перекисью водорода или воздухом [91].

Допирование g- $C_3N_4$  фтором позволяет регулировать ширину запрещенной зоны с целью повышения фотокаталитической активности материалов в реакциях выделения водорода и окисления бензола в фенол под действием видимого света [92], а также (при одновременном допировании бором) селективного окисления циклоалканов [5].

### Функциональные свойства и применение нитрида углерода

#### Фотокатализ

Солнечная энергия представляет собой практически неисчерпаемый и экологически дружелюбный источник, что обуславливает перспективность фотокатализа для решения экологических и энергетических проблем, в частности осуществления таких процессов, как разложение воды [102, 104], выделение водорода [105, 106], расщепление веществ-загрязнителей воды [28], восстановление углекислого газа [107], окисление монооксида азота [108] и др. В этом отношении графитоподобный нитрид углерода представляется интересным и многообещающим фотокатализатором [17, 20], что обусловлено его химической стабильностью (в отличие от металлических катализаторов) и полупроводниковой природой.

Разработка эффективных фотокатализаторов на основе нитрида углерода направлена на уменьшение ширины запрещенной зоны для повышения поглощения видимого излучения, а также на снижение скорости рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар [15, 109]. В качестве основных подходов, позволяющих улучшить фотокаталитические свойства g- $C_3N_4$ , рассматривают развитие поверхности, допирование различными элементами, в том числе наночастицами металлов, создание гибридных и композитных материалов (с другими полупроводниками и др.).

Учитывая экологическую чистоту и большие резервы, в последние годы все более популярной становится концепция солнечно-водородной энергетики, которая основывается на преобразовании солнечной энергии в химическую в результате разложения воды и сочетает в себе все достоинства солнечной энергии в качестве первичного источника, а также водорода в качестве высокоэффективного топлива и ценного сырья для химической промышленности.

Высокая активность графитоподобного нитрида углерода (полученного из мочевины) в реакции

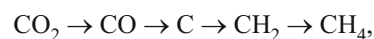
выделения водорода (до 20000 мкмоль  $H_2$ /ч; число оборотов катализаторов, рассчитанное на количество вещества платины, взятой в качестве сокатализатора, составляет ~640) из воды под действием УФ-видимого излучения объясняется оптимальными значениями степени протонирования и полимеризации фотокатализатора [110]. Так, скорость выделения водорода в значительной мере повышается при увеличении степени полимеризации и снижении степени протонирования нитрида углерода, что, согласно теоретическим расчетам, обусловлено сдвигом зоны проводимости, приводящим к повышению перенапряжения для протекания на поверхности восстановительных реакций. Кроме того, в случае избыточного протонирования поверхности нитрида углерода фотоэлектроны локализуются на неактивных окислительно-восстановительных центрах. Низкий уровень протонирования и высокая степень полимеризации каркаса  $C_3N_4$  могут быть достигнуты при использовании кислородсодержащих прекурсоров, в частности мочевины и др. [110, 111].

Зонная структура нитрида углерода (потенциалы зоны проводимости и валентной зоны равны -1,3 и 1,4 эВ соответственно [112]) одновременно способствует и восстановлению  $CO_2$ , и окислению воды. Возможными продуктами восстановления диоксида углерода при облучении графитоподобного нитрида углерода в присутствии восстановителей являются CO [97], уксусный альдегид и метан [113], метанол и этанол [114], муравьиная кислота [115, 116].

Способы повышения фотокаталитической активности нитрида углерода в реакции восстановления углекислого газа включают преимущественно функционализацию различными элементами [99], а также формирование композитов с металлами [117, 118], металло-органическими комплексами [107, 116, 119, 120], органическими кислотами [121] и др.

Облучение УФ-видимым светом образцов нитрида углерода, полученных в работе [69], в присутствии углекислого газа и паров воды приводит к образованию метана и уксусного альдегида. Следует отметить, что ацетальдегид является основным продуктом фотовосстановления  $CO_2$  независимо от текстуры и оптических свойств нитрида углерода (рис. 7), что согласуется также с данными, представленными в работе [113].

Два основных возможных пути формирования продуктов процесса фотовосстановления  $CO_2$  включают образование продуктов реакции путем восстановления  $CO_2$  до CO и C с последующим протонированием интермедиатов:



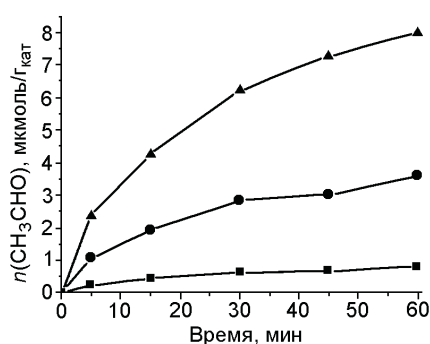


Рис. 7. Образование метана (а) и ацетальдегида (б) в зависимости от времени облучения для образцов  $\text{C}_3\text{N}_4$  объемный (●),  $\text{C}_3\text{N}_4$ -SBA-15 (■) и  $\text{C}_3\text{N}_4$ -MCF (▲).

и восстановление  $\text{CO}_2$  через ряд органических соединений в соответствии со схемой



Представленные схемы не позволяют объяснить образование соединений со связью C–C, в частности уксусного альдегида. ЭПР-исследования промежуточных соединений процесса фотокаталитического восстановления диоксида углерода в водных суспензиях наночастиц анатаза позволили авторам предложить механизм при участии ряда  $\text{C}_2$ -соединений в сложной последовательности реакций, включающей восстановительные и окислительные стадии [122]. В соответствии с предложенной гипотезой формил-радикалы, образующиеся на начальных стадиях реакции, димеризуются с образованием глиоксаля, который в дальнейшем может восстанавливаться до гликольальдегида и ацетальдегида. Окисление уксусного альдегида с последующим декарбонированием приводит к формированию метильных радикалов, которые в результате протонирования образуют метан.

Нитрид углерода, полученный матричным методом в мезоячейистой пене MCF, имеет большую ширину запрещенной зоны (2,87 эВ) по сравнению с объемным образцом (2,45 эВ) и, соответственно, проявляет высокую фотокаталитическую активность в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа (до 8,0 мкмоль/г ацетальдегида и 0,78 мкмоль/г метана (рис. 7)) [69].

Графитоподобный нитрид углерода проявляет высокую активность в реакции фотокаталитического удаления монооксида азота [123, 124], а также органических веществ-загрязнителей воды (например, 4-хлорфенола) [28].

Иммобилизация g- $\text{C}_3\text{N}_4$  на структурированной керамической пене  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает стабильно высокую фотокаталитическую активность материала

в реакции удаления монооксида азота (до 77 %) вследствие развитой поверхности и повышенной ширины запрещенной зоны [125]. Высокая фотокаталитическая активность нитрида углерода в реакции удаления NO (под действием света видимой области спектра) может быть достигнута путем повышения кристалличности, пористости, ширины запрещенной зоны, а также создания нанослоистой структуры [126].

Гидротермальная щелочная обработка графитоподобного нитрида углерода, полученного пиролизом меламина, приводит к повышению пористости материала (от 7,7 до 65  $\text{m}^2/\text{г}$ ), вероятно, вследствие удаления нестабильных фрагментов CN-каркаса в процессе гидролиза с формированием мезопористости [108]. Гидротермально обработанный материал обладает более высокой каталитической активностью в реакции окисления монооксида азота в  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  под действием видимого (380–480 нм) и ультрафиолетового излучения, чем необработанный материал (скорость окисления NO возрастает почти на порядок). Повышение каталитической активности нитрида углерода после щелочной ГТО авторы объясняют ростом удельной поверхности, однако, очевидно, кроме этого повышение активности катализатора может быть обусловлено изменением строения материала (образованием дефектов каркаса, поверхностных функциональных групп и др.), хотя активных кислородсодержащих групп на поверхности полученных материалов выявлено не было.

### Катализ

В производстве готовых или промежуточных продуктов химического синтеза широко используются гетерогенные каталитические процессы, в частности окисления, гидрирования и др., которые являются важнейшими стадиями для активации субстратов различной химической природы [127, 128]. Однако проведение традиционных процессов окисления с использованием неорганических окислителей значительно увеличивает нагрузку на окружающую среду, а выполнение некаталитического гидрирования различных соединений требует высоких температур или давлений.

Благодаря наличию полупроводниковых свойств графитоподобный нитрид углерода является перспективным фоточувствительным катализатором различных фотокаталитических процессов (восстановление углекислого газа, выделение водорода из воды и др.). В то же время поверхностные структурные дефекты нитрида углерода могут выступать в качестве активных центров, а также предоставляют возможность дополнительного химического модифи-

цирования поверхности материала [4] для целенаправленного регулирования структуры каталитически активных систем для проведения гетерогенных каталитических реакций, в частности гидрирования органических веществ. Высокое содержание азота в нитриде углерода, который находится в виде недоконденсированных аминогрупп, а также третичного N и ароматических аминов, являющихся основными центрами Льюиса, позволяет использовать нитрид углерода в качестве основного безметаллического катализатора. Кроме того, нанесение наночастиц металлов, в частности благородных, на графитоподобный нитрид углерода приводит к повышению значений барьера Шоттки, что, в свою очередь, способствует улучшенному разделению зарядов на границе гетероперехода металл-полупроводник [128]. Следовательно,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  выступает «активным» носителем наночастиц металлов, способствуя повышению каталитической активности и селективности катализаторов.

Пиролиз гексаметилентетрамина в порах кремнеземного MMC SBA-15 приводит к образованию наностержневой нитрида углерода, характеризующихся высокой пространственной упорядоченностью, развитой поверхностью (970—1124 м<sup>2</sup>/г), бимодальным распределением мезопор по размерам (4,8 и 11,0 нм), большим объемом пор (~1,3—1,8 см<sup>3</sup>/г), а также высоким содержанием азота (9,3—23 % мас.) [129]. Полученные материалы проявляют высокую каталитическую активность в реакции дегидрирования этилбензола в стирол, что, очевидно, обусловлено доступностью каталитически активных центров (C=O), которая определяется особенностями микроструктуры и химической природы поверхности образцов, в частности удельной поверхностью, степенью дефектности структуры, содержанием азота. Введение азота в углеродный каркас приводит к повышению электронной плотности и основности C=O-групп, которые, выступая в качестве оснований Льюиса, способны активировать молекулы насыщенных углеводородов [130, 131]. Кроме того, введение азота уменьшает концентрацию кислотных центров в структуре образующегося CN-материала, которые, в частности поверхностные фенольные группы, вследствие их кислотной природы вызывают протекание побочного процесса крекинга углеводородов [132, 133].

Нестехиометрический нитрид углерода, полученный полимеризацией этилендиамина с четыреххлористым углеродом в кремнеземной матрице SBA-15 и последующим пиролизом полимер-кремнеземного композита, может быть использован для инкапсулирования наночастиц золота благодаря проявлению стабилизирующей, восстанавливающей

функций [134]. Наличие азотсодержащих функциональных групп (преимущественно  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{NH}$ ) на поверхности нитрида углерода способствует образованию высокодисперсных (размер около 7 нм, что соответствует размеру пор носителя) жестко закрепленных наночастиц золота благодаря протеканию процесса восстановления *in situ*, а также отсутствию агломерации частиц в пористом пространстве носителя. Наночастицы золота, инкапсулированные в нитриде углерода, проявляют высокую активность и селективность (выход целевого продукта около 96 %) в гетерогенной реакции трехкомпонентного сочетания бензальдегида, пиперидина и фенилацетилена для получения пропаргиламина, который является промежуточным веществом в синтезе азотсодержащих биологически активных молекул.

Мезопористый нитрид углерода с высоким содержанием азота (56,33 % N; N/C = 1,6), полученный матричной полимеризацией меламина в кремнеземной матрице INC-2, демонстрирует высокую активность в реакции конденсации этилцианоацетата с ароматическими альдегидами по Кнёвенагелю (реакция проводилась под действием микроволнового излучения) [135]. Тестируемый материал позволяет достичь 75—95 % выхода целевого продукта за короткое время (12 мин), а также может быть повторно использован без потери каталитической активности (до 5 циклов).

Матричным методом с использованием мочевины и формальдегида в качестве источников углерода и азота, а также мезопористого кремнезема (INC-2) гексагональной симметрии в качестве «жесткого» темплата получен мезоструктурированный нитрид углерода, характеризующийся графитоподобной структурой, пластинчатой морфологией (подобно тромбоцитам) и наличием однородной мезопористости ( $D_{\text{мезо}}$  3—4 нм,  $S_{\text{ВЕТ}}$  350—500 м<sup>2</sup>/г) [32]. Синтезированные материалы проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления циклических олефинов (циклопентен, циклогексен, циклооктен) перекисью водорода, в частности конверсия циклических олефинов составляет 65—80 %, селективность по эпоксидам — 40—90 %. Каталитические свойства полученных образцов авторы объясняют наличием поверхностных кислородсодержащих групп, которые принимают участие в образовании промежуточных пероксирадикалов, превращающихся в дальнейшем в пероксиды циклических олефинов.

Микропористый нитрид углерода, полученный полимеризацией этилендиамина и четыреххлористого углерода с последующим пиролизом в цеолите MCM-22, является эффективным основным катализатором реакции конденсации по Кнёвенагелю

(выход целевого продукта больше 80 %) [136]. Каталитическая активность полученных материалов обусловлена наличием азотсодержащих групп, выступающих в качестве основных центров Льюиса. В соответствии с предложенным механизмом реакции N-содержащий основной центр присоединяет протон активной метиленовой группы исходного нитрида с образованием протонированного центра и соответствующего аниона. Далее карбонильный атом исходного альдегида подвергается нуклеофильной атаке ранее генерированным анионом с образованием оксианиона. После выделения молекулы воды и отщепления протона с протонированного центра катализатора происходит превращение оксианиона в соответствующий продукт конденсации с одновременной регенерацией каталитически активного центра [136]. Следует отметить, что каталитическая активность полученных материалов на основе нестехиометрического нитрида углерода (в кремнеземных матрицах различных типов, в частности, кроме MCM-22 для сравнения использовали также SBA-15, MCF и др.) хорошо коррелирует с отношением N/C на поверхности (рассчитано на основе профилей РФЭС), а не общим отношением N/C, т. е. включающим соответствующие группы в объеме вещества. Каталитическая активность синтезированных образцов нитрида углерода в реакции Кнёвенагеля превышает таковую других материалов, в частности металлоорганических каркасов, азотсодержащего MCM-48, графитоподобного нитрида углерода и др., что свидетельствует о перспективности дальнейших исследований подобных материалов для создания безметаллических основных катализаторов ряда органических процессов (альдольная конденсация, перезтерификация и др.).

Мезопористые образцы нитрида углерода получены матричным методом с использованием мезопористого кремнезема в качестве экзотемплата, а также органических прекурсоров различных типов (в частности, меламин, мочевино-формальдегид, меламин-глиоксаль) [137]. Благодаря наличию азотсодержащих групп поверхность полученных материалов характеризуется высокой специфичностью к молекулам  $\text{CO}_2$ , что способствует реакциям окисления циклических олефинов кислородом в присутствии углекислого газа в сверхкритических условиях. Положительное значение разницы в конверсиях субстрата в атмосфере кислород/углекислый газ и кислород/азот для всех исследованных циклических олефинов (до 28 %) указывает на промотирующий эффект углекислого газа в реакции окисления циклоалкенов молекулярным кислородом, который, вероятно, обусловлен образованием моно-

оксида углерода, а также поверхностных карбаматов в процессе активации.

### Другие применения нитрида углерода

Пространственно упорядоченные пленки мезомакропористого нитрида углерода получены комбинированным темплатным и матричным методом с использованием триблоксополимера P123 в качестве «мягкого» темплата, полистирольных сфер в качестве «жесткого» темплата, а также полиэтилен-имина в качестве полимерного прекурсора [138]. Размер макропор (470 нм) и толщина пленок нитрида углерода определяются размером полистирольных сфер (476 нм), тогда как мезопоры формируются вследствие самоорганизации неионогенного темплата P123. Полученные материалы проявляют высокое адсорбционное сродство к уксусной кислоте (адсорбция уксусной кислоты в 6 раз превышает поглощение анилина), что обусловлено, очевидно, наличием в каркасе основных азотсодержащих групп ( $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  и др.). Облучение нитрида углерода УФ-светом в атмосфере кислорода, сопровождающееся генерированием озона, приводит к повышению селективности адсорбции анилина по сравнению с уксусной кислотой (т. е. наблюдается селективная адсорбция основных молекул вместо кислотных). Повышенное сродство к основным (аминным) молекулам обусловлено окислением образца в процессе облучения в кислороде с формированием поверхностных кислород- и азотсодержащих групп кислотного типа (карбокислых, N-окисдных и др.).

Согласно результатам теоретических расчетов по методу DFT графитоподобный нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и  $g\text{-C}_4\text{N}_3$ ), функционализированный литием, является перспективным материалом для применения в адсорбции водорода, а также в литий-ионных аккумуляторах [139]. Высокие расчетные значения адсорбционной емкости допированного литием нитрида углерода по водороду (>10 % мас.), а также удельная емкость монослойного  $\text{Li}_2\text{C}_3\text{N}_4$  и объемного  $\text{LiC}_4\text{N}_3$  (при применении в качестве литий-ионных анодных и катодных материалов соответственно), очевидно, обусловлены высокой плотностью дырок атомов азота, на которых происходит адсорбция ионов лития.

Пористый аэрогель восстановленного оксида графена, поверхность которого содержит фрагменты нитрида углерода [140], получен темплатным методом с использованием мягко восстановленного расслоенного оксида графена [141] и дициандиамида. Выбор оксида графена в качестве темплата обусловлен тем, что кислородсодержащие группы на его поверхности (карбокислые, гидрокислые, фенольные и др.) способствуют сшивке темплата с



аминогруппами дициандиамида [142], что делает возможным образование нитрида углерода даже при низких температурах (от 100 °C) [143]. Сформированные гетероструктуры характеризуются высокой адсорбционной емкостью (0,43 ммоль/г при 0,1 бар, 300 К) и селективностью (по отношению к азоту) по углекислому газу вследствие, вероятно, сильного дипольного взаимодействия, индуцированного атомами азота, обогащенными электронами, вызывающего, в свою очередь, поляризацию микропористых граней нитрида углерода.

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> также может быть использован как составляющая суперконденсаторов [144], топливных элементов [145], композитных электрокатализаторов (с углеродными нанотрубками, графеном и др.) для реакции выделения кислорода [146—148] и др.

### Заключение

Проведенный анализ данных литературы, касающихся только некоторых вопросов и аспектов химии нитрида углерода, свидетельствует, что, несмотря на значительное число работ и очевидные успехи, исследования условий синтеза, свойств, а также возможных областей и способов использования пористого нитрида углерода являются актуальными и перспективными. Представляется, что это в одинаковой мере относится как к научным исследованиям в области катализа и адсорбции, так и к прикладным разработкам, направленным на практическое использование в соответствующих технологических процессах, преимущественно фотокаталитических и тонком органическом синтезе, благодаря широким возможностям модифицирования и функционализации путем варьирования состава, структуры, пористости, размера частиц, ширины запрещенной зоны, химической природы поверхности и др.

В целом в области неизученного и малоизученного остается, представляется, ряд актуальных для развития химии нитрида углерода вопросов. В числе таковых влияние стехиометричности и степени сконденсированности каркаса нитрида углерода (в зависимости от типа CN-прекурсора и условий пиролиза), электронного строения, химической природы поверхностных функциональных групп (в частности, образующихся в результате *in situ* или постсинтетического окисления C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), состояния введенных гетероатомов (тип образующихся химических связей, изоморфизм каркасных атомов) и др. В определенной мере это касается и развития поверхности нитрида углерода, в частности, представляется, путем формирования гибридных и композитных наноструктур с углеродными наноматериалами, характеризующимися высокими параметрами пористости. Дальнейшее развитие подходов

к получению пористого нитрида углерода может также включать синтез иерархических или мезомезопористых материалов с использованием мезопористых цеолитов в качестве экзотемплатов. Также перспективным является использование пористого нитрида углерода как основы для создания элементов суперконденсаторов. В дальнейшем изучении нуждаются и особенности влияния пористой структуры и химической природы поверхности нитрида углерода на его каталитическую активность в реакциях окисления, конденсации и др., а также на каталитическую активность композитов нитрида углерода с наночастицами металлов (палладия, рутения и др.) в гетерогенно-каталитических процессах (в частности, гидрирования, кросс-сочетания). Актуальность исследований в названных направлениях обусловлена тем, что отмеченные факторы и особенности структуры g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> могут оказывать определяющее влияние на состав, изоморфное включение гетероэлементов и соотношение структурообразующих элементов, структуру (пространственную организацию и упорядоченность, кристаллическую структуру, пористость), электронное строение, химическую природу поверхности, сорбционные, спектральные, фотокаталитические, каталитические и другие физико-химические свойства продуктов синтеза, а также соответствующие функциональные характеристики.

### Литература

1. Galian R. E., Perez-Prieto J. // *Energy and Environ. Sci.* — 2010. — **3**, N 10. — P. 1488—1498.
2. Corma A. // *Nature*. — 2009. — **461**, N 7261. — P. 182—183.
3. Huang X., Liu X. M., Luo Q. et al. // *Chem. Soc. Rev.* — 2011. — **40**, N 3. — P. 1171—1184.
4. Wang Y., Wang X., Antonietti M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2012. — **51**, N 1. — P. 68—89.
5. Wang Y., Zhang J. S., Wang X. C. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2010. — **49**, N 1. — P. 3356—3359.
6. Yan S. C., Li Z. S., Zou Z. G. // *Langmuir*. — 2010. — **26**, N 6. — P. 3894—3901.
7. Dong G., Zhang Y., Pan Q. et al. // *J. Photochem. and Photobiol. C*. — 2014. — **20**. — P. 33—50.
8. Zhao Z., Sun Y., Dong F. // *Nanoscale*. — 2015. — **7**, N 1. — P. 15—37.
9. Cao S., Low J., Yu J. et al. // *Adv. Mater.* — 2015. — **27**, N 13. — P. 2150—2176.
10. Zhang J., Chen Y., Wang X. // *Energy and Environ. Sci.* — 2015. — **8**, N 11. — P. 3092—3108.
11. Wang X., Blechert S., Antonietti M. // *ACS Catal.* — 2012. — **2**, N 8. — P. 1596—1606.
12. Zhang J., Zhang M., Lin S. et al. // *J. Catal.* — 2014. — **310**. — P. 24—30.
13. Zheng Y., Lin L., Wang B. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2015. — **54**, N 44. — P. 12868—12884.
14. Liu J., Wang H., Antonietti M. // *Chem. Soc. Rev.* — 2016. — **45**, N 8. — P. 2308—2326.

15. Zhu J., Xiao P., Li H. et al. // ACS Appl. Mater. Int. — 2014. — **6**, N 19. — P. 16449—16465.
16. Su F., Antonietti M., Wang X. // Catal. Sci. and Technol. — 2012. — **2**, N 5. — P. 1005—1009.
17. Caputo C. A., Gross M. A., Lau V. W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2014. — **53**, N 43. — P. 11538—11542.
18. Wang Y., Wang X., Antonietti M. et al. // ChemSusChem. — 2010. — **3**, N 4. — P. 435—439.
19. Antonietti M., Fratzl P. // Macromol. Chem. Phys. — 2010. — **211**, N 2. — P. 166—170.
20. Wang X., Maeda K., Thomas A. et al. // Nat. Mater. — 2009. — **8**, N 1. — P. 76—80.
21. Li Q., Yang J., Feng D. et al. // Nano Research. — 2010. — **3**, N 9. — P. 632—642.
22. Lakhi K. S., Cha W. S., Joseph S. et al. // Catal. Today. — 2015. — **243**. — P. 209—217.
23. Yang S. J., Cho J. H., Oh G. H. et al. // Carbon. — 2009. — **47**, N 6. — P. 1585—1591.
24. Di Noto V., Negro E. // Electrochim. acta. — 2010. — **55**, N 26. — P. 7564—7574.
25. Lee S. P. // Sensors. — 2008. — **8**, N 3. — P. 1508—1518.
26. Lee S. P., Lee J. G., Chowdhury S. // Sensors. — 2008. — **8**, N 4. — P. 2662—2672.
27. Haque E., Jun J. W., Talapaneni S. N. et al. // J. Mater. Chem. — 2010. — **20**, N 48. — P. 10801—10803.
28. Cui Y., Huang J., Fu X. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2012. — **2**, N 7. — P. 1396—1402.
29. Hu R., Wang X., Dai S. et al. // Chem. Eng. J. — 2015. — **260**. — P. 469—477.
30. Li Y., Xu X., Zhang P. et al. // RSC Adv. — 2013. — **3**, N 27. — P. 10973—10982.
31. Wang Y., Yao J., Li H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2011. — **133**, N 8. — P. 2362—2365.
32. Min B. H., Ansari M. B., Mo Y. H. et al. // Catal. Today. — 2013. — **204**. — P. 156—163.
33. Xu J., Long K. Z., Chen T. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2013. — **3**, N 12. — P. 3192—3199.
34. Xu J., Chen T., Jiang Q. et al. // Chem. Asian J. — 2014. — **9**, N 11. — P. 3269—3277.
35. Liu L., Ma D., Zheng H. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2008. — **110**, N 2. — P. 216—222.
36. Sun J., Fu Y., He G. et al. // Appl. Catal. B. — 2015. — **165**. — P. 661—667.
37. Elavarasan S., Baskar B., Senthil C. et al. // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 55. — P. 49376—49386.
38. Zhao H., Yu H., Quan X. et al. // RSC Adv. — 2014. — **4**, N 2. — P. 624—628.
39. Lin Q., Li L., Liang S. et al. // Appl. Catal. B. — 2015. — **163**. — P. 135—142.
40. Lotsch B. V., Schnick W. // Chem. Mater. — 2006. — **18**, N 7. — P. 1891—1900.
41. Zheng Y., Liu J., Liang J. et al. // Energy and Environ. Sci. — 2012. — **5**, N 5. — P. 6717—6731.
42. Thomas A., Fischer A., Goettmann F. et al. // J. Mater. Chem. — 2008. — **18**, N 41. — P. 4893—4908.
43. Takanabe K., Kamata K., Wang X. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2010. — **12**, N 40. — P. 13020—13025.
44. Liu J. H., Zhang Y. W., Lu L. H. et al. // Chem. Commun. — 2012. — **48**, N 70. — P. 8826—8828.
45. Chai B., Peng T. Y., Mao J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2012. — **14**, N 48. — P. 16745—16752.
46. Wang Y. J., Wang Z. X., Muhammad S. et al. // CrystEngComm. — 2012. — **14**, N 15. — P. 5065—5070.
47. Zhang G., Zhang J., Zhang M. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 16. — P. 8083—8091.
48. Zhang Y., Liu J., Wu G. et al. // Nanoscale. — 2012. — **4**, N 17. — P. 5300—5303.
49. Hong J., Xia X., Wang Y. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 30. — P. 15006—15012.
50. Zhang J. S., Sun J. H., Maeda K. et al. // Energy and Environ. Sci. — 2011. — **4**, N 3. — P. 675—678.
51. Dong G., Zhang L. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 3. — P. 1160—1166.
52. Schtüh F., Schmidt W. // Adv. Mater. — 2002. — **14**, N 9. — P. 629—638.
53. Yang H., Zhao D. // J. Mater. Chem. — 2005. — **15**, N 12. — P. 1217—1223.
54. Dong F., Sun Y., Wu L. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2012. — **2**, N 7. — P. 1332—1335.
55. Niu P., Zhang L., Liu G. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2012. — **22**, N 22. — P. 4763—4770.
56. Yang S., Gong Y., Zhang J. et al. // Adv. Mater. — 2013. — **25**, N 17. — P. 2452—2456.
57. Hong J., Yin S., Pan Y. et al. // Nanoscale. — 2014. — **6**, N 24. — P. 14984—14990.
58. Panasiuk Y. V., Raevskaya A. E., Stroyuk O. L. et al. // RSC Adv. — 2015. — **5**, N 58. — P. 46843—46849.
59. Панасюк Я. В., Раевская А. Е., Стрюк А. Л. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 5. — С. 288—294. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 5. — P. 291—298 (Engl. Transl.)].
60. Стрюк А. Л., Панасюк Я. В., Раевская А. Е. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 4. — С. 236—243. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 243—251 (Engl. Transl.)].
61. Goettmann F., Fischer A., Antonietti M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — **45**, N 27. — P. 4467—4471.
62. Hwang S., Lee S., Yu J. S. // Appl. Surface Sci. — 2007. — **253**, N 13. — P. 5656—5659.
63. Chen X., Jun Y. S., Takanabe K. et al. // Chem. Mater. — 2009. — **21**, N 18. — P. 4093—4095.
64. Kailasam K., Epping J. D., Thomas A. et al. // Energy and Environ. Sci. — 2011. — **4**, N 11. — P. 4668—4674.
65. Dong F., Wang Z., Sun Y. et al. // J. Colloid and Interface Sci. — 2013. — **401**. — P. 70—79.
66. Zhang J., Guo F., Wang X. // Adv. Funct. Mater. — 2013. — **23**, N 23. — P. 3008—3014.
67. Talapaneni S. N., Mane G. P., Mano A. et al. // ChemSusChem. — 2012. — **5**, N 4. — P. 700—708.
68. Cui Y., Zhang J., Zhang G. et al. // J. Mater. Chem. — 2011. — **21**, N 34. — P. 13032—13039.
69. Ovcharov M., Shcherban N., Filonenko S. et al. // Mater. Sci. and Eng. B. — 2015. — **202**. — P. 1—7.
70. Zhao Y., Liu Z., Chu W. et al. // Adv. Mater. — 2008. — **20**, N 9. — P. 1777—1781.

71. Liang Q., Li Z., Yu X. et al. // *Adv. Mater.* — 2015. — **27**, N 31. — P. 4634—4639.
72. Li X. H., Zhang J., Chen X. et al. // *Chem. Mater.* — 2011. — **23**, N 19. — P. 4344—4348.
73. Shen W., Ren L., Zhou H. et al. // *J. Mater. Chem.* — 2011. — **21**, N 11. — P. 3890—3894.
74. Yan H. // *Chem. Commun.* — 2012. — **48**, N 28. — P. 3430—3432.
75. Yan H., Chen Y., Xu S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2012. — **37**, N 1. — P. 125—133.
76. Zou X. X., Li G. D., Wang Y. N. et al. // *Chem. Commun.* — 2011. — **47**, N 3. — P. 1066—1068.
77. Vinu A., Ariga K., Mori T. et al. // *Adv. Mater.* — 2005. — **17**, N 13. — P. 1648—1652.
78. Khabashesku V. N., Zimmerman J. L., Margrave J. L. // *Chem. Mater.* — 2000. — **12**, N 11. — P. 3264—3270.
79. Vinu A. // *Adv. Funct. Mater.* — 2008. — **18**, N 5. — P. 816—827.
80. Srinivasu P., Vinu A., Hishita S. et al. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2008. — **108**, N 1. — P. 340—344.
81. Jin X., Balasubramanian V. V., Selvan S. T. et al. // *Angew. Chem.* — 2009. — **121**, N 42. — P. 8024—8027.
82. Bian S. W., Ma Z., Song W. G. // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — **113**, N 20. — P. 8668—8672.
83. Liu Q., Cui Z. M., Ma Z. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — **112**, N 4. — P. 1199—1203.
84. Deng Q. F., Liu L., Lin X. Z. et al. // *Chem. Eng. J.* — 2012. — **203**. — P. 63—70.
85. Talapaneni S. N., Anandan S., Mane G. P. et al. // *J. Mater. Chem.* — 2012. — **22**, N 19. — P. 9831—9840.
86. Shcherban N. D., Filonenko S. M., Yaremov P. S. et al. // *J. Ind. and Eng. Chem.* — 2016. — **34**. — P. 292—299.
87. Liu G., Niu P., Sun C. H. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2010. — **132**, N 33. — P. 11642—11648.
88. Liang J., Zheng Y., Chen J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2012. — **124**, N 16. — P. 3958—3962.
89. Ran J., Ma T. Y., Gao G. et al. // *Energy and Environ. Sci.* — 2015. — **8**, N 12. — P. 3708—3717.
90. Huang Z. F., Song J., Pan L. et al. // *Nano Energy.* — 2015. — **12**. — P. 646—656.
91. Wang Y., Li H., Yao J. et al. // *Chem. Sci.* — 2011. — **2**, N 3. — P. 446—450.
92. Wang Y., Di Y., Antonietti M. et al. // *Chem. Mater.* — 2010. — **22**, N 18. — P. 5119—5121.
93. Zhang G., Zhang M., Ye X. et al. // *Adv. Mater.* — 2014. — **26**, N 5. — P. 805—809.
94. Ge L., Han C., Xiao X. et al. // *Mater. Res. Bull.* — 2013. — **48**, N 10. — P. 3919—3925.
95. Feng L. L., Zou Y., Li C. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2014. — **39**, N 28. — P. 15373—15379.
96. Wang K., Li Q., Liu B. et al. // *Appl. Catal. B.* — 2015. — **176**. — P. 44—52.
97. Ma J., Li S., Jiang Y. // *Macromolecules.* — 2002. — **35**, N 3. — P. 1109—1115.
98. Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. — New York : Wiley, 1974.
99. Shcherban N. D., Filonenko S. M., Ovcharov M. L. et al. // *ChemistrySelect.* — 2016. — DOI: 10.1002/slct.201601283.
100. Yu J., Wang S., Cheng B. et al. // *Catal. Sci. and Technol.* — 2013. — **3**, N 7. — P. 1782—1789.
101. Ma X., Lv Y., Xu J. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — **116**, N 44. — P. 23485—23493.
102. Srinivasu K., Modak B., Ghosh S. K. // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — **118**, N 46. — P. 26479—26484.
103. Zhang Y., Mori T., Ye J. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2010. — **132**, N 18. — P. 6294—6295.
104. Jorge A. B., Martin D. J., Dhanoa M. T. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — **117**, N 14. — P. 7178—7185.
105. Long B., Lin J., Wang X. // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 9. — P. 2942—2951.
106. Kang Y., Yang Y., Yin L. C. et al. // *Adv. Mater.* — 2015. — **27**, N 31. — P. 4572—4577.
107. Lin J., Pan Z., Wang X. // *ACS Sustainable Chem. and Eng.* — 2013. — **2**, N 3. — P. 353—358.
108. Sano T., Tsutsui S., Koike K. et al. // *J. Mater. Chem. A.* — 2013. — **1**, N 21. — P. 6489—6496.
109. Maeda K., Wang X., Nishihara Y. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — **113**, N 12. — P. 4940—4947.
110. Martin D. J., Qiu K., Shevlin S. A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2014. — **53**, N 35. — P. 9240—9245.
111. Jun Y. S., Park J., Lee S. U. et al. // *Angew. Chem.* — 2013. — **125**, N 42. — P. 11289—11293.
112. Vilela F., Zhang K., Antonietti M. // *Energy and Environ. Sci.* — 2012. — **5**, N 7. — P. 7819—7832.
113. Niu P., Yang Y., Jimmy C. Y. et al. // *Chem. Commun.* — 2014. — **50**, N 74. — P. 10837—10840.
114. Mao J., Peng T., Zhang X. et al. // *Catal. Sci. and Technol.* — 2013. — **3**, N 5. — P. 1253—1260.
115. Maeda K., Kuriki R., Zhang M. et al. // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 36. — P. 15146—15151.
116. Kuriki R., Sekizawa K., Ishitani O. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2015. — **54**, N 8. — P. 2406—2409.
117. Hong J., Zhang W., Wang Y. et al. // *ChemCatChem.* — 2014. — **6**, N 8. — P. 2315—2321.
118. Ong W. J., Tan L. L., Chai S. P. et al. // *Dalton Trans.* — 2015. — **44**, N 3. — P. 1249—1257.
119. Maeda K., Sekizawa K., Ishitani O. // *Chem. Commun.* — 2013. — **49**, N 86. — P. 10127—10129.
120. Wang S., Lin J., Wang X. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2014. — **16**, N 28. — P. 14656—14660.
121. Qin J., Wang S., Ren H. et al. // *Appl. Catal. B.* — 2015. — **179**. — P. 1—8.
122. Shkrob I. A., Marin T. W., He H. et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — **116**, N 17. — P. 9450—9460.
123. Wang Z., Guan W., Sun Y. et al. // *Nanoscale.* — 2015. — **7**, N 6. — P. 2471—2479.
124. Dong G., Ho W., Li Y. et al. // *Appl. Catal. B.* — 2015. — **174**. — P. 477—485.
125. Dong F., Wang Z., Li Y. et al. // *Environ. Sci. and Technol.* — 2014. — **48**, N 17. — P. 10345—10353.
126. Dong F., Ou M., Jiang Y. et al. // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2014. — **53**, N 6. — P. 2318—2330.
127. Hutchings G. J. // *J. Mater. Chem.* — 2009. — **19**, N 9. — P. 1222—1235.

128. Gong Y., Li M., Li H. et al. // Green Chem. — 2015. — **17**, N 2. — P. 715—736.
129. Zhao Z., Dai Y., Lin J. et al. // Chem. Mater. — 2014. — **26**, N 10. — P. 3151—3161.
130. Zhang J., Liu X., Blume R. et al. // Science. — 2008. — **322**, N 5898. — P. 73—77.
131. Zhang J., Su D. S., Blume R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — **49**, N 46. — P. 8640—8644.
132. Gounder R., Iglesia E. // J. Amer. Chem. Soc. — 2009. — **131**, N 5. — P. 1958—1971.
133. Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M. // ACS Catal. — 2012. — **2**, N 9. — P. 1924—1941.
134. Datta K. K. R., Reddy B. V., Ariga K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — **49**, N 34. — P. 5961—5965.
135. Ansari M. B., Jin H., Parvin M. N. et al. // Catal. Today. — 2012. — **185**, N 1. — P. 211—216.
136. Xu J., Shen K., Xue B. et al. // J. Mol. Catal. A. — 2013. — **372**. — P. 105—113.
137. Ansari M. B., Min B. H., Mo Y. H. et al. // Green Chem. — 2011. — **13**, N 6. — P. 1416—1421.
138. Jia L., Wang H., Dhawale D. et al. // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 45. — P. 5976—5979.
139. Wu M., Wang Q., Sun Q. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2013. — **117**, N 12. — P. 6055—6059.
140. Oh Y., Le V. D., Maiti U. N. et al. // ACS Nano. — 2015. — **9**, N 9. — P. 9148—9157.
141. Lee K., Howe J. D., Lin L.-C. et al. // Chem. Mater. — 2015. — **27**, N 3. — P. 668—678.
142. Zhang Y. J., Fugane K., Mori T. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 14. — P. 6575—6580.
143. Oh J., Lee S., Zhang K. et al. // Carbon. — 2014. — **66**. — P. 119—125.
144. Chen Q., Zhao Y., Huang X. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 13. — P. 6761—6766.
145. Gang M., He G., Li Z. et al. // J. Membr. Sci. — 2016. — **507**. — P. 1—11.
146. Ma T. Y., Dai S., Jaroniec M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2014. — **53**, N 28. — P. 7281—7285.
147. Xu C., Han Q., Zhao Y. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 5. — P. 1841—1846.
148. Yang S., Feng X., Wang X. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2011. — **50**, N 23. — P. 5339—5343.

Поступила в редакцию 23 сентября 2016 г.

## Одержання, фізико-хімічні властивості та функціональні характеристики нітриду вуглецю (огляд)

Н. Д. Щербань

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: nataliyalisenko@ukr.net

*Проаналізовано та узагальнено наявні в літературі результати досліджень про способи одержання, структуру, фізико-хімічні властивості та функціональні характеристики нітриду вуглецю. Відмічено особливості та показано перспективність використання пористого нітриду вуглецю різної стехіометрії у фотокатализі, катализі, адсорбції та ін. Викладено деякі загальні зауваження про стан і можливі напрями розвитку досліджень у цій галузі фізичної хімії.*

**Ключові слова:** нітрид вуглецю, темплат, екзотемплатний (матричний) синтез, фотокатализатор, функціоналізація, питома адсорбція.

## Synthesis, Physico-Chemical Properties, and Functional Characteristics of Carbon Nitride (Review)

N. D. Shcherban

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: nataliyalisenko@ukr.net

*The available literature results of investigations on the methods of synthesis, structure, physical and chemical properties, and functional characteristics of the carbon nitride we analyzed and summarized. The features were marked and the prospects of use of porous carbon nitride of varying stoichiometry in photocatalysis, catalysis, adsorption etc. were shown. Some general observations about the state and possible directions of development of researches in this field of physical chemistry were outlined.*

**Key words:** carbon nitride, template, exotemplate (matrix) synthesis, photocatalyst, functionalization, specific adsorption.