

М.М. Загорний¹, О.Ю. Хижун^{1,2}, О.М. Лавриненко^{1,2}, А.В. Рагуля^{1,2}

Морфологія, поверхнева структура і фотолюмінесценція нанорозмірних композитів на основі діоксиду титану з оксидним карбонітридом ($C_3N_4O_x$) для застосування в оптиці

¹Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, Україна,
m.zahorny@ipms.kyiv.ua

²ТОВ Нанотехцентр, Київ, Україна

Нанокompозити серії $C_3N_4O_x/TiO_2$ синтезовані під час піролізу меламіну за температури 540–580°C. Морфологію та структуру поверхні отриманих наноматеріалів було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії, інфрачервоного випромінювання, м'якої рентгенівської емісійної спектроскопії (МРЕС), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) та фотолюмінесценції (ФЛ). Структура $C_3N_4O_x/TiO_2$ (анатаз) забезпечує поглинання світла понад 500 нм, зменшує фотолюмінесценцію та зменшує енергетичну щільність нанокompозиту з 3,2 до 2,2 еВ, що дозволяє ефективніше використовувати сонячне світло. Цьому також сприяє графітоподібна структура нанокompозиту, яка містить sp^2 -гібридизовані атоми карбону. Фізико-хімічна взаємодія між оксидним карбонітридом та діоксидом титану демонструється наявністю зв'язків Ti–O, C–N, Ti–C та Ti–N.

Ключові слова: Оптична активність, МРЕС $C_K\alpha$, РФЕС, фотолюмінесценція, $C_3N_4O_x/TiO_2$.

Подано до редакції 26.11.2025 р.; прийнято до друку 06.07.2026 р.; опубліковано 23.09.2026 р.

Вступ

Відомо, що нітрид карбону ($g-C_3N_4$) є попередником для металевих та неметалевих наночастинок, що підвищує фотокаталітичну активність та селективність фотокаталізаторів [1-8] завдяки графітоподібній структурі та енергетичній щільності. Автори [5] встановили, що енергетична щільність $g-C_3N_4$ становить $\sim 2,7$ еВ (460 нм) з ідеальною електронною зонною структурою (положення країв ВЗ та ЗП приблизно при $-1,1$ В та $+1,6$ В відносно НВЕ (нормальний водневий електрод); отже, $g-C_3N_4$ є напівпровідником з термічною стабільністю завдяки міцному ковалентному зв'язку між атомами С та N.

Створення активного композитного матеріалу на основі C_3N_4 є актуальним завданням. Ряд досліджень [7-11] показав, що синергетичний ефект комбінації $g-C_3N_4$ [12] або меламіну [13] та TiO_2 призводить до покращення оптичної активності. Наприклад,

нанокompозит $g-C_3N_4/TiO_2$ був отриманий шляхом термічного розкладання сечовини на TiO_2 (P25) [10]. Було виявлено, що середній діаметр пор наноструктур становив 3,7 нм, а питома площа поверхні за методом БЕТ для $g-C_3N_4/TiO_2$ і $g-C_3N_4$ становила 29,4 та 36,2 m^2/g , відповідно. Значення енергетичної щільності (E_g) 2,70 та 2,75 еВ, що було значно нижчим, ніж для P25.

На жаль, у деяких роботах композит $g-C_3N_4/TiO_2$ [11-12], а також $g-C_3N_4$ [5], має обмежене використання сонячної енергії, оскільки вони активні лише в ближній до синього діапазоні видимого спектру (з довжиною хвилі менше 460 нм). У цьому рукописі ми запропонували поєднати $C_3N_4O_x$ із TiO_2 у фазі анатазу, яка є найкращим гетеропереходом для переносу електронів. Це супроводжуватиметься зменшенням інтенсивності фотолюмінесценції та енергетичної щільності менше 2,4 еВ.

Ми припускаємо, що під час піролізу меламіну (тривалістю 1,5 години) поверхня наночастинок діоксиду титану буде вкрита оксид карбонітридом. Це

приведе до утворення кисневмісних груп (-ОН, -COOH та -C=O), а також зв'язки C-N, Ti-C, Ti-O та Ti-N за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектроскопії) та м'якої рентгенівської емісійної спектроскопії (SXES C K α). Розташування сферичних наночастинок TiO₂ дозволяє поглинати фотони у видимому діапазоні світла, підвищуючи фоточутливість. Також, коли C₃N₄O_x/TiO₂ піддається впливу світла, він утворює пари електронів та дірок (e⁻/h⁺). У цьому процесі електрони мігрують з C₃N₄O_x до TiO₂, де вони рекомбінують з дірками. Це ефективно пригнічуватиме рекомбінацію носіїв заряду, тим самим зменшуючи інтенсивність фотолюмінесценції (ФЛ) та підвищуючи фотокаталітичну ефективність завдяки пористій структурі.

Метою роботи було вивчення впливу C₃N₄O_x на електронні стани атомів О, Ті, поверхню діоксиду титану, структуру отриманих наноккомпозитів та їх фотолюмінесценцію.

I. Методологія

Матеріали. Порошок анатазу (10-20 нм) був отриманий згідно посиланням [9]. В результаті термічної обробки меламіну протягом 0,5, 1,0 та 1,5 годин у зоні реакції з найвищою температурою 580 °C у керамічному тиглі з порошком анатазу були сформовані отримані наноккомпозити, які були позначені як C₃N₄O_x/TiO₂-0,5 год, C₃N₄O_x/TiO₂-1,0 год та C₃N₄O_x/TiO₂-1,5 год, відповідно [14].

Обладнання. Вимірювання електронної мікроскопії високої роздільної здатності та EDS проводилися за допомогою приладу MIRA 3 TESCAN. У цій роботі для вивчення електронної структури та

хімічних поверхневих станів зразків C₃N₄O_x/TiO₂-1,5 год (анатаз) та C₃N₄O_x/TiO₂-1,5 год (рутил) використовувалися м'яка рентгенівська емісійна спектроскопія (МРЕС) та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС). Смоги SXES C K α , що дають інформацію про енергетичний розподіл електронних станів C 2p, досліджувалися за методикою, описаною в [15]. Коротко кажучи, смоги МРЕС C K α вимірювалися з енергетичною роздільною здатністю близько 0,2 eV за допомогою спектрометра-монокроматора RSM-500, що має дифракційну ґратку з 600 канавками на 1 мм та радіусом кривизни R = 6026 мм. Умови роботи електронної гармати спектрометра були встановлені наступними: прискорювальна напруга 5,2 кВ, анодний струм 3,6 мА. Використовуючи ці умови роботи електронної гармати спектрометра, ми не виявили жодних змін у формі смуг МРЕС C K α під час отримання спектрів. Спектри рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) вимірювалися за допомогою системи надвисоковольтного аналізу (UHV-Analysis System), розробленої та зібраної компанією SPECS Surface Nano Analysis Company (Німеччина), за методикою, описаною в [16]. Всі вимірювання УФ-видимої спектроскопії проводилися за допомогою УФ-Vis спектрометра Perkin Elmer Lambda Bio 35, що дозволяє визначати енергетичну щільність [14]. ІЧ-спектри були записані за методом, описаним в [17].

II. Результати та обговорення

СЕМ

Морфологічне дослідження за допомогою СЕМ показує, що пластинчасті частинки C₃N₄O_x мають пори розміром переважно 15–30 нм (рис. 1а–г). Внаслідок такої структури на поверхні можуть

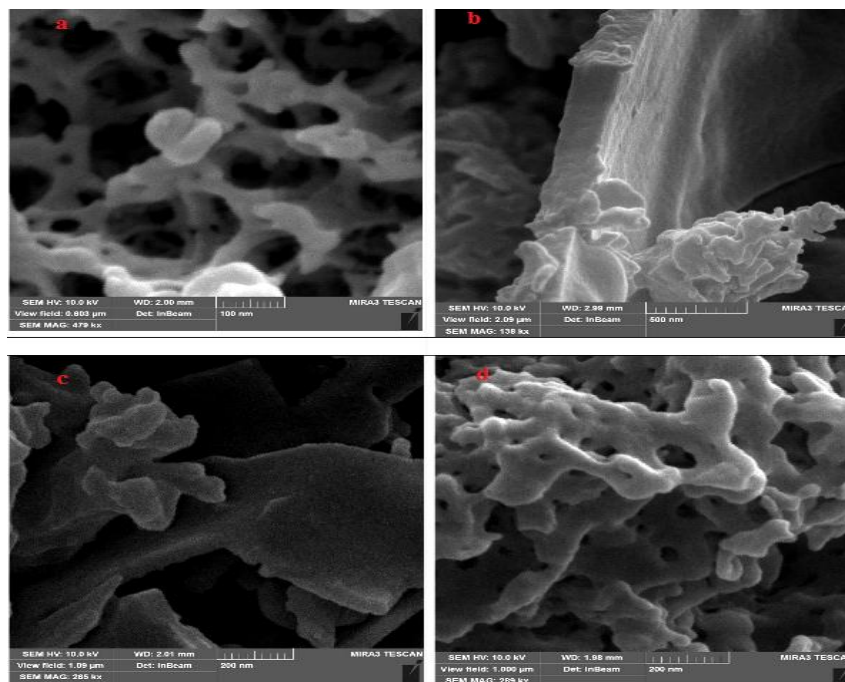


Рис. 1. Морфологія C₃N₄O_x (меламін):

а, г пори; б – вигляд пластини збоку; в – пластини в горизонтальному положенні.

утворюватися дефекти з активними центрами через присутність кисню. Результати СЕМ показують подібність кристалічної структури $C_3N_4O_x$ до самого графіту. Мікрофотографії СЕМ наночастинок композиту $C_3N_4O_x/TiO_2$ (анатаз) демонструють розташування TiO_2 (10-20 нм) у вигляді окремих глобулярних наночастинок та кластерів між пластинами та в каналах лускатих пористих пластин $C_3N_4O_x$ (рис. 2 а-б).

ІЧ спектри

Аналіз ІЧ-спектрів показує, що вихідні зразки діоксиду титану характеризуються смугами поглинання коливань $Ti-O$ в області $\nu \sim 1080 \div 450 \text{ cm}^{-1}$, з частотами $\nu \sim 518$ та 670 cm^{-1} для рутилу [18], та $\nu \sim 504$ та 664 cm^{-1} для анатазу (рис. 3). Для анатазу (рис. 3, крива 1) спостерігається область піків поглинання при $3350\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$, 1605 cm^{-1} , смуга деформаційних коливань молекули води, як це було раніше виявлено в [19]. Автори [19] зазначають, що адсорбція води на поверхні TiO_2 виникає завдяки наявності OH -груп та сильніших електронаакцепторних центрів Ti^{4+} . Вихідний зразок

$C_3N_4O_x$ характеризується набором смуг поглинання ($C-N$, $C=N$, $C=C$, $C\equiv N$, $C-O$, $C-NH_2$, $C=NH$, OH), що показано на рис. 3 кривою 2. Смуга поглинання з частотою 810 cm^{-1} відповідає коливанням радіальної моди гептазинових кілець, як у кристалічному полі(гептазиновому) калію [20]. ІЧ-спектр поглинання композиту характеризується повним набором смуг поглинання вихідного рутилу та нітриду карбону, зі зміною положення частот, інтенсивності, зникненням деяких смуг та появою нових [14].

Смуги поглинання на частотах $\sim 984 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2172 \text{ cm}^{-1}$ зникають, а з'являються плече на частотах $\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$ та $\sim 3237 \text{ cm}^{-1}$, а також смуга поглинання при $\sim 3086 \text{ cm}^{-1}$ (див. рис. 3 А, крива 3). Інтенсивність смуг поглинання в діапазоні частот $\sim 3500\div 2900 \text{ cm}^{-1}$ послаблюється. Крім того, легування нітриду карбону киснем призводить до зменшення інтенсивності характеристичних смуг поглинання в діапазоні $1200\div 1650 \text{ cm}^{-1}$ порівняно зі структурою безкисневого $g-C_3N_4$ та C_3N_4/TiO_2 (рутил) [18].

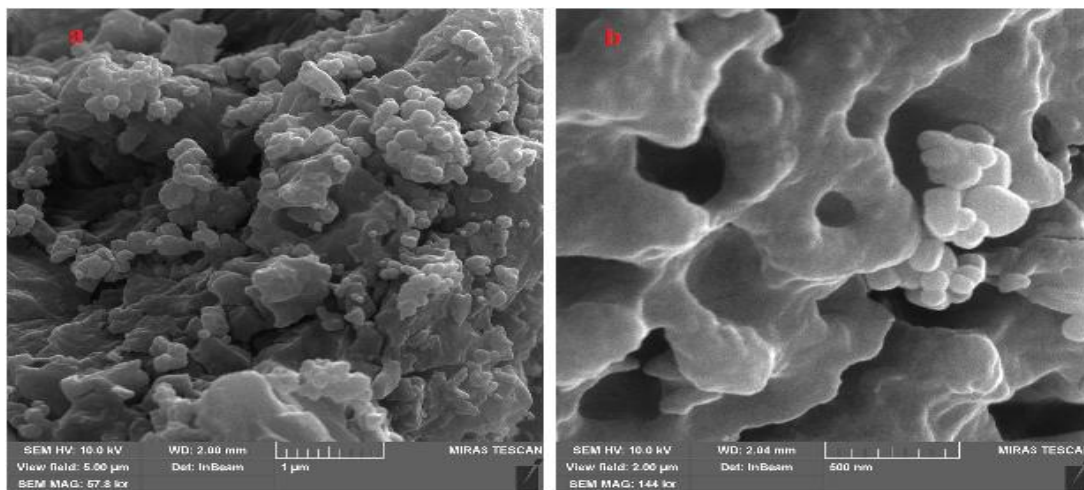


Рис. 2. Морфологія $C_3N_4O_x/TiO_2$ -1.5 год:

а – збільшення 57 800 (загальний вигляд частинок TiO_2 на поверхні $C_3N_4O_x$); б – збільшення 144 000 (кластери наночастинок TiO_2 у каналах $C_3N_4O_x$).

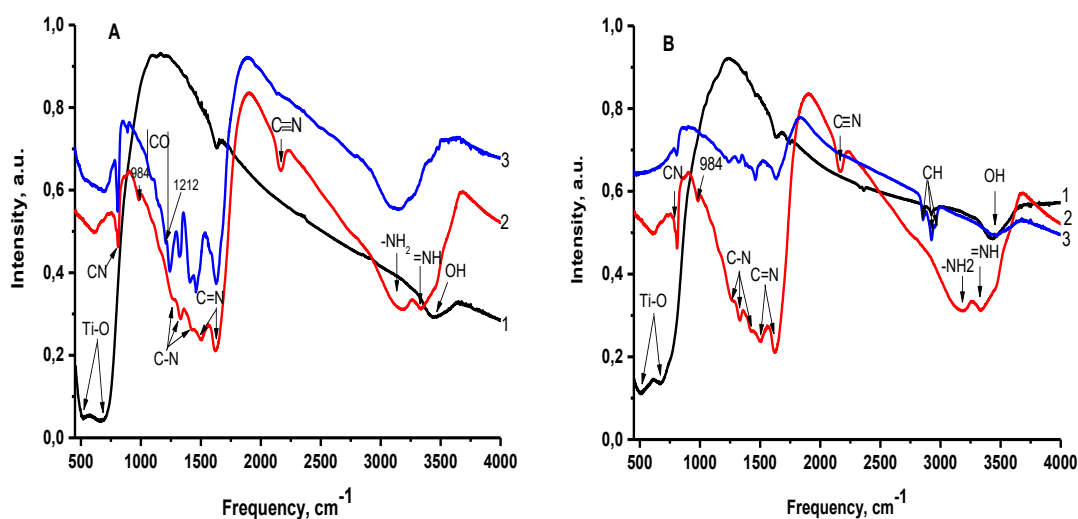


Fig. 3. ІЧ спектри наносистем TiO_2 :

А 1 – TiO_2 рутил, 2 – $C_3N_4O_x$, 3 – TiO_2 (рутил)/ $C_3N_4O_x$; Б 1 – TiO_2 анатаз, 2 – $C_3N_4O_x$, 3 – TiO_2 (анатаз)/ $C_3N_4O_x$.

МРЕС і РФЕС

На рис. 4 представлено смуги МРЕС С К α , виміряні для досліджуваних зразків C₃N₄/TiO₂ (рутил)-1.5 год та C₃N₄/TiO₂ (анатаз)-1.5 год. Крім того, на цьому рисунку для порівняння також нанесено ту саму смугу графіту. Як видно з цього рисунка, форма смуг МРЕС С К α цих зразків нагадує форму графіту. Це стосується низки особливостей тонкої структури (від а до е), а також їх енергетичних положень. Найголовніше, що смуги МРЕС С К α зразків мають добре розділену особливість «е» (так звану π -підсмугу), яка характерна для графіту та інших вуглецевісних матеріалів з sp^2 -гібридизацією [15, 21].

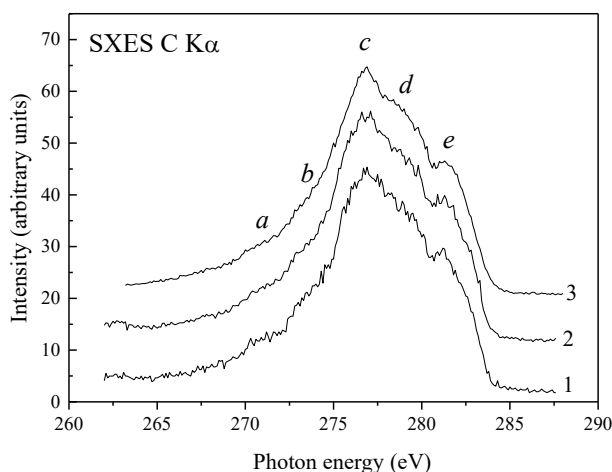


Рис. 4. Смуги SXES С К α (1) C₃N₄/TiO₂ (рутил) - 1,5 год, (2) C₃N₄/TiO₂ (анатаз) - 1,5 год та (3) графіту.

Стан sp^2 -гібридизації карбону, представлений в обох зразках, підтверджується вимірюваннями рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (Рис. 5). Як видно з Рис. 5а, спектри на рівні ядра С 1s виявляють плече при енергіях зв'язку близько 293 еВ, що характерно для карбону, що знаходиться в стані sp^2 -гібридизації [22]. Крім того, максимум спектра С 1s, розташований приблизно при 287,8 $\pm$ 0,1 еВ, може бути утворений зв'язками –C=O [23], тоді як особливість приблизно при 284,5 $\pm$ 0,1 еВ очевидно зумовлена вуглеводнями, адсорбованими на поверхні зразка в результаті його контакту з лабораторним

повітрям, тоді як невелике плече близько 281,8 еВ може бути утворене зв'язками Ti–C [24]. Ця енергія зв'язку характерна для титану, що знаходиться в зарядовому стані +4, тоді як енергія зв'язку спектрів ХПС О 1s (529,8 $\pm$ 0,1 еВ) відповідає кисню, що бере участь у зв'язках Ti–O TiO₂ [14, 24]. Детальне дослідження спектрів РФЕС N 1s (рис. 5б) показує, що їхні максимуми знаходяться приблизно на рівні 398,7 $\pm$ 0,1 еВ, що близько до значень, виявлених у нітридах перехідних металів [24].

ФЛ

Спектри фотолюмінесценції зразків C₃N₄O_x та C₃N₄O_x/TiO₂ (анатаз) досліджували при збудженні світлом 380 нм (рис. 6) порівняно з [26-29]. Зразки, синтезовані з термічною обробкою протягом 1,5 год за температури 540, 560 та 580 °С, були позначені як криві 1, 2 та 3. Крива 4 відповідає зразку C₃N₄O_x. Криві 5, 6 та 7 відповідають зразкам C₃N₄O_x/TiO₂ (анатаз), отриманим з термічною обробкою протягом 1,0 год за температури 540, 560 та 580 °С. Крім того, ми спостерігали пік випромінювання приблизно при 450 нм у видимій спектральній області для C₃N₄O_x та C₃N₄O_x/TiO₂ (анатаз). Порівняння смуг фотолюмінесценції отриманих зразків при збудженні світлом з $\lambda_{exc} = 380$ нм показує, що форма смуг фотолюмінесценції та положення їх максимумів близькі до тих, що були виявлені раніше в роботах [26-28] при 350 нм для C₃N₄ та C₃N₄/TiO₂; спостерігається значне зменшення інтенсивності смуг фотолюмінесценції зразків зі збільшенням температури їх синтезу.

III. Обговорення

Аналіз поверхні за допомогою СЕМ, РФЕС та ІЧ-спектроскопії підтвердив наявність гідроксильних груп та кисневих вакансій з успішними міжфазними взаємодіями в графітоподібному C₃N₄O_x/TiO₂ (анатаз) -1,5 год (580 °С) завдяки його пористій структурі (рис. 2). Крім того, легування нітриду карбону киснем призводить до зниження інтенсивності характеристичних смуг поглинання в діапазоні 1200–1650 cm^{-1} (рис. 3 Б), що може бути пов'язано з розупорядкуванням структури C₃N₄O_x/TiO₂ порівняно

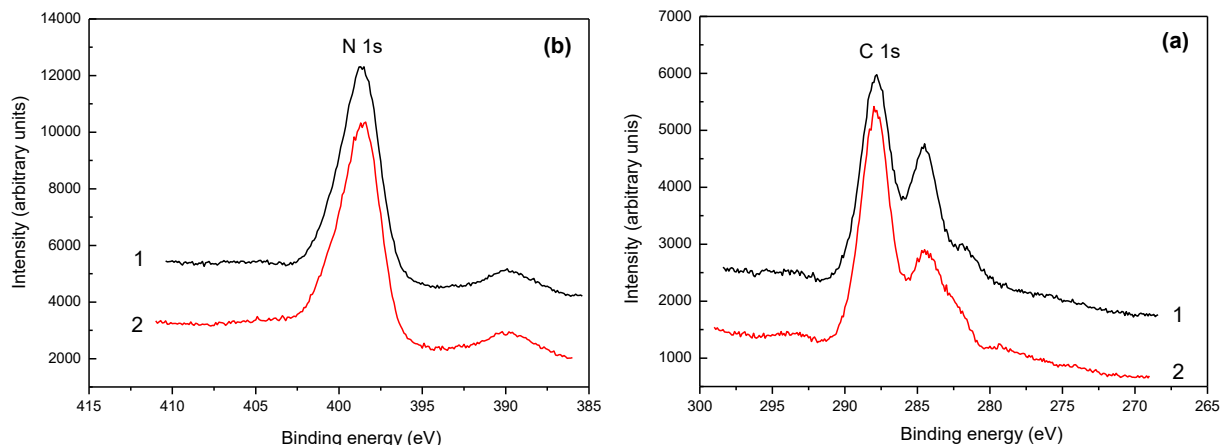


Fig. 5. РФЕС спектри (1) C₃N₄O_x/TiO₂(рутил)-1.5 год та (2) C₃N₄O_x/TiO₂(анатаз)-1.5 год: (а) С 1s, (б) N 1s.

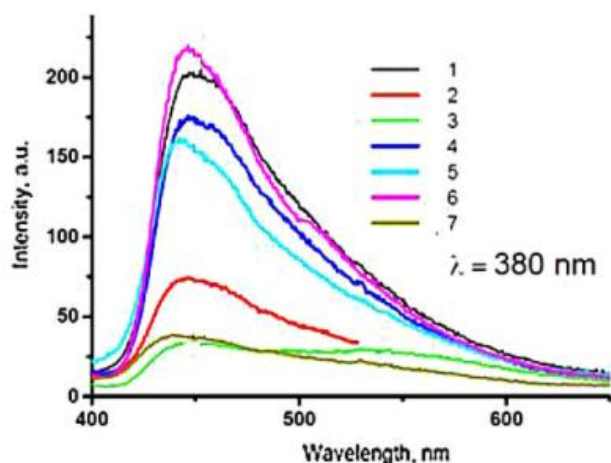


Рис. 6. Спектри ФЛ нанокompозитів $C_3N_4O_x/TiO_2$ ($\lambda_{exc} = 380$ nm).

з безкисневим g- C_3N_4 . Крім того, ефективні активні центри N, кисневі вакансії та Ti^{4+} підтверджені зв'язками Ti-N та Ti-O (рис. 5). $C_3N_4O_x$ демонстрував інтенсивний, широкий пік з центром приблизно на 450 nm, що можна пояснити явищем міжзонної фотолюмінесценції, де енергія світла дорівнює енергії забороненої зони C_3N_4 . Ми висунули гіпотезу, що між $C_3N_4O_x$ та TiO_2 відбувається ефективне розділення зарядів, при якому фотогенеровані дірки в TiO_2 переносяться з валентної зони (ВЗ) на найвищу зайняту молекулярну орбіталь (НЗМО) $C_3N_4O_x$, після чого відбувається інжекція електронів з найнижчої вільної молекулярної орбіталі (НВМО). Крім того, УФ-видима спектроскопія [14] виявила батохромний зсув у присутності кисню:

$gC_3N_4 \rightarrow C_3N_4O_x/TiO_2$ (анатаз) – 0.5 год $\rightarrow C_3N_4O_x/TiO_2$ (анатаз) – 1.5 год, зі зменшенням енергетичної щільності до 2,2 eV. Підвищений вміст O в $C_3N_4O_x$ порівняно з TiO_2 зумовлений присутністю O_2 під час можливого процесу розшарування (згідно з результатами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, спектри O1s мають два характерні піки при енергіях зв'язку 531,2 та 529,4 eV відповідно; вони відповідають кисню, що належить до зв'язків C-O в $C_3N_4O_x$ та зв'язків Ti-O в анатазній фазі).

На основі отриманих результатів і даних літературних джерел [26–28] можна дійти висновку, що розділення зарядів у цій системі може відбуватися за механізмом гетеропереходу типу II. Під дією світлового опромінення обидва напівпровідники переходять у збуджений стан, після чого відбувається перенесення фотогенерованих електронів із зони провідності (ЗП) наночастинок $C_3N_4O_x$ до зони провідності TiO_2 . Оскільки валентна зона TiO_2 має нижчий енергетичний рівень порівняно з ВЗ графітоподібного $C_3N_4O_x$, дірки (h^+) можуть мігрувати від TiO_2 до $C_3N_4O_x$. Також можливий варіант

гетеропереходу за Z-схемою, за якого фотогенеровані електрони із ЗП TiO_2 швидко рекомбінують із дірками з ВЗ $C_3N_4O_x$. У результаті електрони, здатні до відновлення, накопичуються в ЗП $C_3N_4O_x$, тоді як окиснювальні дірки накопичуються у ВЗ TiO_2 . Наявність атомарного кисню (O_x) може посилювати внутрішнє електричне поле на межі поділу фаз, прискорюючи тим самим міжфазне перенесення носіїв заряду та знижуючи як інтенсивність фотолюмінесценції (ФЛ), так і енергетичну щільність.

Висновки

Нанокompозити $C_3N_4O_x/TiO_2$ були синтезовані шляхом піролізу меламіну за температури від 540 до 580°C. Новий напівпровідниковий нанокompозит був розроблений шляхом поєднання $C_3N_4O_x$ з наночастинами TiO_2 методом хімічного осадження з парової фази (CVD), використовуючи поверхневі дефекти. ІЧ-спектроскопія та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС) виявили осадження попередника меламіну на наночастинках TiO_2 та взаємодію, що відбувається між діоксидом титану та атомами C та N оксид карбонітриду (присутні зв'язки Ti-O, C-N, C=O та Ti-C). Було виявлено, що $C_3N_4O_x/TiO_2$ має вищу фоточутливість, ніж анатаз, завдяки кільком перевагам, включаючи знижену люмінесценцію із енергетичною щільністю 2,2 eV та ефективнішим розділенням електрон-діркових пар. Вимірювання МРЕС C K α смуг та РФЕС підтвердили існування sp^2 -гібридації карбону у зразках з матрицями анатазу та рутилу.

Подяка

Автори висловлюють подяку к.х.н. Бондаренко М. Е. (синтез оксидного карбонітриду) та к. ф.-м.н. Томилі Т. В. (ІЧ-тестування зразків нанокompозитів) в ІПМ НАНУ.

Автори дякують Європейському Союзу за фінансування цього дослідження в рамках проекту H-GREEN «Інноваційні функціональні оксидні матеріали для виробництва зеленої водневої енергії» (H-GREEN HORIZON-MSCA-2022-SE-01-01, грант № 101130520).

Конфлікт інтересів. Автори не мають жодних конфліктів інтересів, про які варто було б заявити.

Загорний М.М. – кандидат хімічних наук, старший дослідник;

Хижун О.Ю. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Лавриненко О.М. – доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник;

Ригуля А.В. – академік НАНУ, професор.

[1] N.D. Shcherban, V.V. Shvalagin, G.V. Korzhak, P.S. Yaremov, M.A. Skoryk, S.A. Sergiienko, S. Ya. Kuchmiy, *Hard template synthesis and photocatalytic activity of graphitic carbon nitride in the hydrogen evolution reaction using organic acids as electron donors*, Journal of Molecular Structure 1250(2), 131741 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131741>.

- [2] B.L. Phoon, T.C.K. Yang, B.F. Leo, C.W. Lai, S.W. Phang, J.C. Juan, *Mesoporous semi-ionic F-doped g-C₃N₄ as efficient photocatalyst for tetracycline removal under visible light*, Environmental Technology & Innovation 32, 103303 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103303>.
- [3] L. Zhou, C. Wang, Q. Wang, B. Hu, L. Lei, *Graphite carbon nitride (g-C₃N₄) as an efficient and recyclable catalyst for iodine-mediated RCMP*, European Polymer Journal 206, 112757 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112757>.
- [4] Y. Yuan, L. Zhang, J. Xing, M.J.B. Utama, X. Lu, K. Du, Y. Li, X. Hu, S. Wang, A. Genc, R. Dunin-Borkowski, J. Arbiol, Q. Xiong, *High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄*. Nanoscale 7(29), 12343 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5NR02905H>.
- [5] M. Moussa, A. Hamrouni, N. Lazaar, M. Ferhi, I. Cherif, H. Lachheb, C.G. Silva, M.J. Sampaio, J.L. Faria, *Pt-doped g-C₃N₄ photocatalyst for simultaneous hydrogen production and value-added chemical synthesis under visible light*, Photochemical & Photobiological Sciences 24, 247-259 (2025). <https://doi.org/10.1007/s43630-025-00683-1>.
- [6] D. Dvoranová, M. Mazúr, I. Papailias, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, V. Brezová, *EPR Investigations of G-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites*, Catalysts 8(2), 47 (2018); <https://doi.org/10.3390/catal8020047>.
- [7] D. Dethade, S. Kulhari, S. & Umare, *Role of precursors on photocatalytic behavior of graphitic carbon nitride*, Materials Today: Proceedings 5, 9203 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.045>.
- [8] T. Tyborski, C. Merschjann S. Orthmann, F. Yang, M-Ch Lux-Steiner, Th Schedel-Niedrig, *Tunable Optical Transition in Polymeric Carbon Nitrides Synthesized via Bulk Thermal Condensation*, Journal of Physics Condensed Matter 16, 162201 (2012). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/16/162201>.
- [9] M. Zahornyi, G. Sokolsky, *Nanosized Titania Composites for Reinforcement of Photocatalysis and Photoelectrocatalysis*. (Academic Cambridge Scholars Publishing, Newcastle upon Tyne, UK, 2022).
- [10] R. Zhong, Z. Zhang, S. Luo, Z. Conrad Zhang, L. Huang, M. Gu, *Comparison of TiO₂ and g-C₃N₄ 2D/2D nanocomposites from three synthesis protocols for visible-light induced hydrogen evolution*, Catalysis Science and Technology 9, 75 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8CY00965A>.
- [11] C. Li, Z. Lou, Y. Yang, Y. Wang, Y. Lu, Z. Ye, L. Zhu, *Hollowsphere nanoheterojunction of C₃N₄@TiO₂ with high visible light photocatalytic property*, Langmuir (ACS) 35, 779 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03867>.
- [12] Y. Liu, S. Wu, J. Liu, S. Xie, Y. Liu, *Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ nanostructures for enhanced photocatalytic reduction of U (VI) in water*, RCS Advances 11, 4810 (2021); <https://doi.org/10.1039/D0RA10694A>.
- [13] E.V. Manuilov, T.O. Khalyavka, V.V. Shymanovska, T.A. Gavrillo, G.V. Korzhak, N.D. Shcherban, *Melamine-doped TiO₂ as a perspective photocatalyst for hydrogen evolution*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 1415, 012065 (2024); <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1415/1/012065>.
- [14] M.Eh. Bondarenko, P.M. Sylenko, Yu.M. Solonin, A.V. Ragulya, N.I. Gubareni, M.M. Zahornyi, O.Yu. Khyzhyn, N.Yu. Ostapovska, *Nanostructured Composite O-g-C₃N₄/TiO₂ for Photocatalytic Application Fabricated by Means of Synthesis of O-Doped Carbon Nitride on the surface of Anatase Nanoparticles*, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 18(2), 265 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.02.265>.
- [15] A.V. Kurdyumov, V.F. Britun, O.Y. Khyzhun, Y.V. Zaulychnyy, V.L. Bekenev, V.O. Dymarchuk, A.I. Danilenko, *Structure of the dense amorphous carbon phase synthesized in a mixture with diamond as a result of shock compression of carbon black*, Diamond and Related Materials 20(7), 974 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.05.019>.
- [16] T.A. Khalyavka, M.V. Shapovalova, N.D. Shcherban, V.V. Shymanovska, P. Dulian, O.Y. Khyzhun, E.V. Manuilov, S.V. Camyshan, V.Y. Tarasov, *Photocatalytic activity of TiO₂ mechanochemically modified with carbon and/or thiourea under UV and visible irradiation in the destruction of Safranin T and Rifampicinum*, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 135 (6), 3393 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02317-4>.
- [17] O.M. Lavrynenko, M.M. Zahornyi, N.I. Tyshchenko, O.A. Kornienko, A.I. Ievtushenko, *Synthesis and Properties of Nanocomposites Based on Iron and Titanium Oxides and Modified with Silver*, Materials Science (Springer) 57(2), 195-200 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00531-4>.
- [18] T.A. Khalyavka, S.V. Camyshan, A.A. Lysenko et al., *Photocatalytic Degradation of Safranin T and Rhodamine on Nanoparticles of Rutile Modified with C₃N₄*, Theoretical and Experimental Chemistry 52(4), 227(2016); <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9472-8>.
- [19] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, *IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface*, Journal of Molecular Structure 700, 175 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.12.057>.
- [20] L. Xing, Q. Yang, C. Zhu, Y. Bai, Y. Tang, M. Rueping, Y. Cai, *Poly(heptazine imide) ligand exchange enables remarkable low catalyst loadings in heterogeneous metallaphotocatalysis*, Nature Communications 14, 1 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37113-8>.
- [21] A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan, *X-Ray Spectra and Chemical Binding*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1989.
- [22] O.M. Slobodian, P.N. Okholin, P.M. Lytvyn, S.V. Malyuta, O.Y. Khyzhun, A.V. Vasin, A.V. Rusavsky, Y.V. Gomeniuk, V.I. Glotov, T.M. Nazarova, O.I. Gudymenko, A.N. Nazarov, *Plasma treatment as a versatile tool for tuning of sorption properties of thin nanoporous carbon films*, Applied Surface Science 544, 148876 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148876>.

- [23] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, *High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs*, Carbon 43 153 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.033>.
- [24] Practical Surface Analysis (2nd Ed.): Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (D. Briggs, P.M. Seach, Eds), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1990.
- [25] I. Ibragim et al, *Silver decorated TiO₂/g-C₃N₄ bifunctional nanocomposites for photocatalytic elimination of water pollutants under UV and artificial solar light*. Results in Engineering 14, 100470 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100470>.
- [26] S. Pareek, J.K. Quamara, *Dielectric and optical properties of graphitic carbon nitride– titanium dioxide nanocomposite with enhanced charge separation*, Journal of Materials Science 53, 604 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1506-7>.
- [27] R. Fagan, D. McCormack, S. Hinder, S. Pillai, *Photocatalytic Properties of g-C₃N₄-TiO₂ Heterojunctions under UV and Visible Light Conditions*, Materials 9(4), 286 (2016); <https://doi.org/10.3390/ma9040286>.
- [28] Y. Zhang, X. Ren, L. Yang et al, *Z-scheme TiO₂/g-C₃N₄ composites prepared by hydrothermal assisted thermal polymerization with enhanced visible light photocatalytic activity*, Res Chem Intermed 47: 1503 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04379-2>.
- [29] S. Delafrouz, M.Hasheminasari, S. Alamolhoda, S.M. Masoudpanah, *Role of fuel's mixture on photocatalytic performance of g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites*, Heliyon 10 (22), e40464 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40464>.

M.M. Zahornyi¹, O.Y. Khyzhun^{1,2}, O.M. Lavrynenko^{1,2}, A.V. Ragulya^{1,2}

Morphology, surface structure, and photoluminescence of nanosized titania composites with oxide carbonitride (C₃N₄O_x) for optic application

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, m.zahornyi@ipms.kyiv.ua;

²Nanotechcenter LLC. Kyiv, Ukraine

The C₃N₄O_x/TiO₂ series nanocomposites were synthesised during the pyrolysis of melamine at 540–580°C. The morphology and surface structure of the prepared nanomaterials were characterized by scanning electron microscopy, infrared, soft X-ray emission spectroscopy (SXES C K α), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and photoluminescence (PL). The C₃N₄O_x/TiO₂ (anatase) structure enables light absorption above 500 nm, reduces photoluminescence and decreases the energy gap of the nanocomposite from 3.2 to 2.2 eV, allowing for more efficient use of sunlight. This is also facilitated by the graphite-like structure of the nanocomposite, which contains sp²-hybridised carbon atoms. The physicochemical interaction between the carbonitride oxide and the titanium dioxide is demonstrated by the presence of Ti–O, C–N, Ti–C, and Ti–N bonds.

Keywords: Optical activity, SXES C K α , XPS, photoluminescence, C₃N₄O_x /TiO₂.