

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 2D g-C₃N₄ ΜΕ ΕΞΑΙΡΕΤΙΚΑ ΜΕΓΑΛΗ ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ**N. Τοντόροβα*, Ι. Παπαηλίας, Τ. Γιαννακοπούλου, Χ. Τράπαλης***

Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών
«Δημόκριτος», 15341 Αττικής, Ελλάδα

(*n.todorova@inn.demokritos.gr, c.trapalis@inn.demokritos.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δισδιάστατο (2D) g-C₃N₄ με εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια παρασκευάστηκε με επαναλαμβανόμενη θερμική επεξεργασία στους 550 °C και μείωση της ποσότητας του πρόδρομου υλικού. Το αρχικό g-C₃N₄ (bulk) και το αποφλοιωμένο g-C₃N₄ με μια (1ex), δύο (2ex) και τρεις (3ex) θερμικές επεξεργασίες μελετήθηκαν με τις τεχνικές XRD, SEM, BET και UV-vis φασματοσκοπία. Διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή κάθε επόμενης επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα αύξηση του βαθμού αποφλοίωσης του g-C₃N₄ σε σύγκριση με την προηγούμενη, καθώς επίσης και αλλαγή στις φυσικοχημικές ιδιότητες όπως κρυσταλλικότητα, μορφολογία, απορρόφηση ακτινοβολίας και εύρος του ενεργειακού χάσματος E_g. Τα διαγράμματα XRD έδειξαν μείωση της κρυσταλλικότητας του g-C₃N₄ ενώ η ανάλυση SEM επιβεβαίωσε την αποφλοίωση του. Η μετατροπή συνοδεύεται με σταδιακή αύξηση του E_g από 2,70 eV (bulk) έως 3,04 eV για το 3ex g-C₃N₄ και δραματική αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 20 m²/g έως 512 m²/g. Η επαναλαμβανόμενη θερμική αποφλοίωση του g-C₃N₄ με σταδιακή μείωση της ποσότητας των πρώτων υλών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή 2D g-C₃N₄ τύπου γραφενίου με εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο φωτοκαταλύτης g-C₃N₄ θεωρείται πολλά υποσχόμενος λόγω του εύρους του ενεργειακού χάσματος και απορρόφησης του στο ορατό μέρος του ηλιακού φάσματος, της σταθερότητάς του, της απλής σύνθεσης και χαμηλού κόστους^[1]. Έχει φυλλώδη μορφολογία και παρασκευάζεται συνήθως με πολυμερισμό οργανικών ουσιών όπως ουρία, μελαμίνη, θειουρία κ.α. σε θερμοκρασία 500 - 600 °C^[2]. Το κύριο μειονέκτημα του g-C₃N₄ είναι η μικρή ειδική επιφάνεια (SSA_{BET}) και η γρήγορη επανασύνδεση των φωτο-γεννημένων φορτίων e⁻ - h⁺.

Έχει αποδειχτεί ότι η αποφλοίωση του g-C₃N₄ ενισχύει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα καθώς οδηγεί στην αύξηση της εκτεθειμένης επιφάνειας και των ενεργών κέντρων, αλλά και στην διευκόλυνση της μεταφοράς φορτίων και μάζας προς και από τον φωτοκαταλύτη^[3]. Οι ποιοί διαδεδομένες μέθοδοι αποφλοίωσης είναι η χημική με χρήση H₂SO₄ και η θερμική στους ~550 °C και αδρανή ατμόσφαιρα. Συγκριτική μελέτη^[4] έχει δείξει ότι η χημική επεξεργασία για 1 ώρα αυξάνει την ειδική επιφάνεια (SSA_{BET}) του g-C₃N₄ από 9,64 m²/g στους 119 m²/g ενώ η θερμική για το ίδιο χρόνο στους 21 m²/g. Η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας σε 2 και 3 ώρες επηρεάζει ελάχιστα την SSA_{BET} στην περίπτωση της χημικής αποφλοίωσης (~130 m²/g), και σημαντικά στην περίπτωση της θερμικής επεξεργασίας φτάνοντας τιμές SSA_{BET} 63 m²/g και 127 m²/g.

Τελευταία, θερμική αποφλοίωση σε κανονική ατμόσφαιρα προτείνεται με την ποσότητα του bulk g-C₃N₄ να καθορίζει την νανοδομή και τον βαθμό αποφλοίωσης^[5]. Αποδεικνύεται ότι η μείωση της ποσότητας bulk g-C₃N₄ οδηγεί στην παρασκευή 2D g-C₃N₄ τύπου γραφενίου με SSA_{BET} από 12 έως 66 m²/g. Επίσης, πρόσφατα ανακοινώθηκε^[6] επαναλαμβανόμενη (έως 7 φορές) θερμική επεξεργασία με αύξηση της SSA_{BET} 6,6 φορές (από 9,1 σε 60,5 m²/g) και ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ακτινοβολία ορατού.

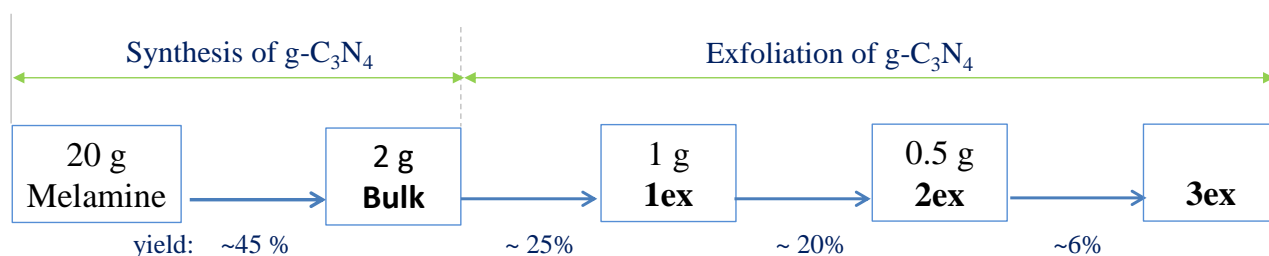
ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ο στόχος της εργασίας ήταν να παρασκευαστεί $g\text{-C}_3\text{N}_4$ με μεγάλη ειδική επιφάνεια με απλή συνθετική διαδικασία σε ατμόσφαιρα αέρα. Δεδομένου ότι η σύνθεση του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ με θερμική μέθοδο επηρεάζεται σημαντικά από πειραματικούς παραμέτρους όπως η ποσότητα του αρχικού υλικού και η επανάληψη της διαδικασίας, η μεθοδολογία που επιλέχθηκε ήταν διαδοχική θερμική αποφλοίωση με την ποσότητα του υλικού να μειώνεται σε κάθε επόμενη επεξεργασία.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αρχικά, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ συντέθηκε με θερμική πολυσυμπύκνωση μελαμίνης ($\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$) στον αέρα. Σε ένα τυπικό πείραμα, 20 g μελαμίνης (Alfa Aesar) τοποθετήθηκαν σε χωνευτήριο και θερμάνθηκαν στους 550 °C για 3 ώρες σε φούρνο Carbolite CWF 1100 με ρυθμό 10 °C/min. Συλλέχτηκαν 9,02 g σκόνης με χαρακτηριστικό για το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ κίτρινο χρώμα και το δείγμα ονομάστηκε bulk.

Η αποφλοίωση του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ πραγματοποιήθηκε διαδοχικά τρεις φορές στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, διάρκειας και ατμόσφαιρας με μεταβλητή η ποσότητα του προδρόμου υλικού όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1 όπου αναφέρονται και οι αποδόσεις (%) των σταδίων.

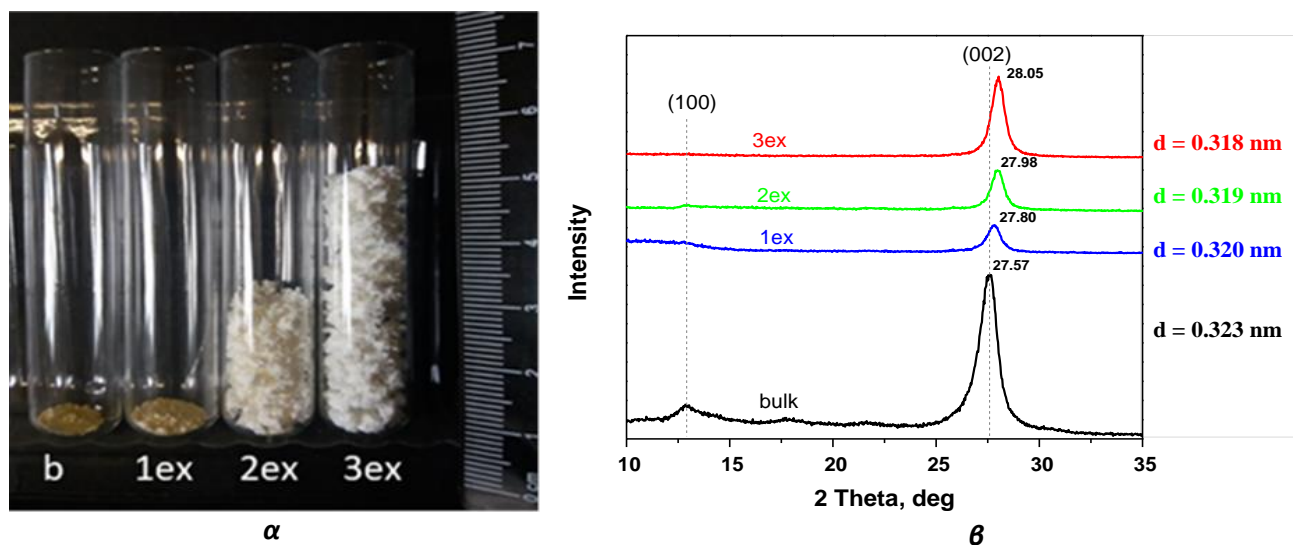


Σχήμα 1. Διαδικασία σύνθεσης $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Bulk) και η διαδοχική αποφλοίωσή του (1ex, 2ex, 3ex).

Η μεταβολή χρώματος και όγκου του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (bulk, 1ex, 2ex, 3ex) απεικονίζεται στην συγκριτική εικόνα (Σχήμα 2α). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν με την τεχνική XRD, μικροσκοπία SEM, προσρόφηση-εκρόφηση αζώτου BET και φασματοσκοπία UV-vis.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

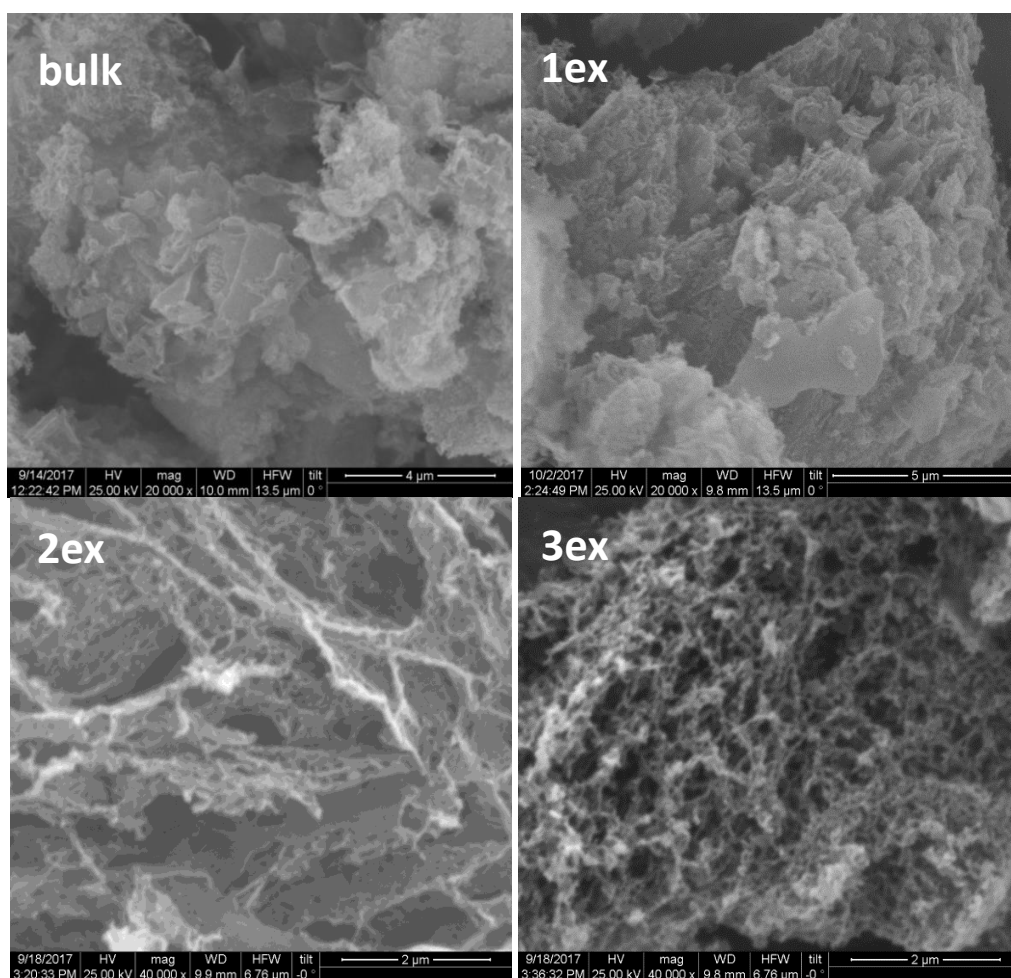
Τα διαγράμματα XRD (Σχήμα 2β) έδειξαν τις χαρακτηριστικές για το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ κορυφές (100) και (002) στις 2θ 13,1° και 27,6° αντίστοιχα. Η κορυφή (100) σχετίζεται με την περιοδικότητα των ενωμένων tri-s-triazine δομών στα επίπεδα στρώματα (in-plane), ενώ η (002) σχετίζεται με την διαστρωματική διάταξη των επιπέδων αυτών. Μετά την αποφλοίωση, η ένταση τους μειώνεται,



Σχήμα 2. Ίδιες ποσότητες 30 mg (α) και διαγράμματα XRD (β) του αρχικού και του αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

με την (100) να εξαφανίζεται και την (002) να μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα 2θ , αλλαγές που αποδίδονται στην μειωμένη κρυσταλλικότητα του $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Παρόλο που η (002) των 1ex, 2ex και 3ex έχει μικρότερη ένταση από αυτήν του bulk, παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση με κάθε επόμενη αποφλοιώση ενώ η διαστρωματική απόσταση d (νόμος Bragg) μειώνεται από 0,320 έως 0,318 nm. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει σχηματισμό μεγαλύτερων και περισσότερο συμπαγών κρυσταλλικών δομών $g\text{-C}_3\text{N}_4$ στη σειρά 1ex, 2ex, 3ex.

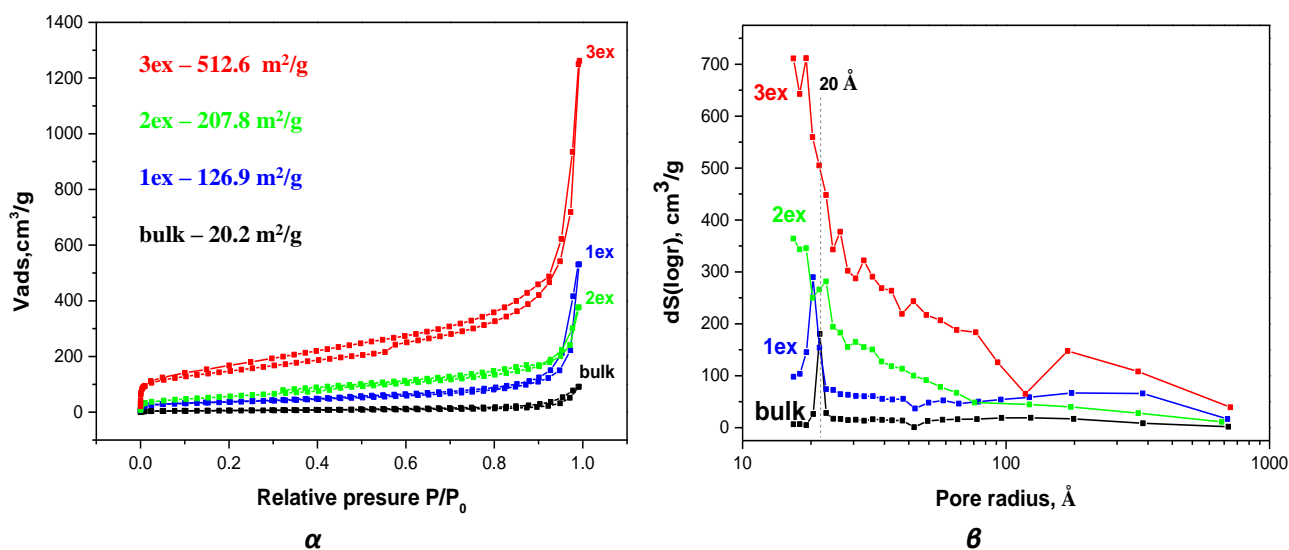
Η ανάλυση SEM (Σχήμα 3) έδειξε τυπική φυλλώδη μορφολογία του $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Το bulk υλικό παρουσιάζει συσσωματώματα πολυστρωματικών πακέτων, ενώ από τα αποφλοιωμένα υλικά το 1ex είναι παρόμοιο με το bulk, το 2ex εμφανίζει μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των πακέτων και το 3ex αποτελείται από μικρά, πολύ απομακρυσμένα πακέτα τα οποία διαμορφώνουν αραιό, σπογγώδες πλέγμα. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τη μεγάλη αύξηση του όγκου των υλικών.



Σχήμα 3. Εικόνες SEM του αρχικού (bulk) και του αποφλοιωμένου (1ex, 2ex, 3ex) $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

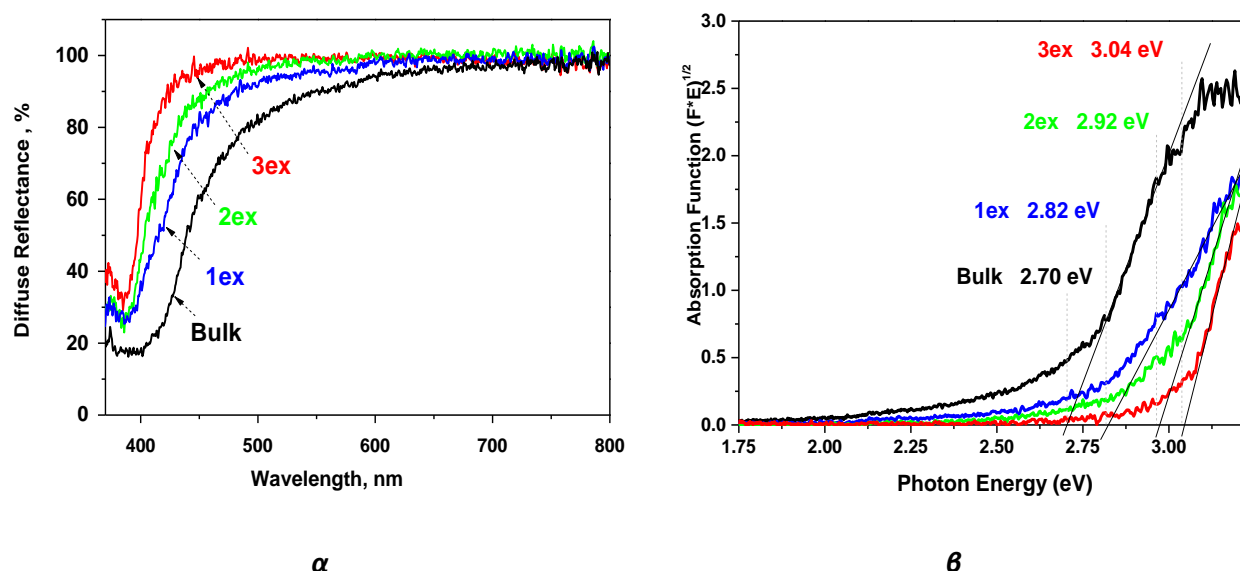
Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης υγρού N_2 και η κατανομή των πόρων για το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (bulk, 1ex, 2ex και 3ex) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4. Παρατηρείται σημαντική αύξηση του V_{ads} για τα αποφλοιωμένα $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Για το δείγμα 1ex η ειδική επιφάνεια BET (SSA_{BET}) που καταγράφηκε ήταν $126,9 \text{ m}^2/\text{g}$ που είναι συγκρίσιμη με τις μεγαλύτερες τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία έως τώρα, ενώ για το δείγμα 2ex η SSA_{BET} ήταν αρκετά μεγαλύτερη στα $207,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Μετά την τρίτη θερμική αποφλοιώση η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε δραματικά φτάνοντας την τιμή $512,6 \text{ m}^2/\text{g}$, η οποία είναι ~ 25 φορές μεγαλύτερη από την $20,2 \text{ m}^2/\text{g}$ του bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Από όσο γνωρίζουμε, αυτή είναι η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια που έχει καταγραφή για το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ έως τώρα.

Η κατανομή των πόρων σύμφωνα με την μέθοδο BJH είναι στενή για το bulk και το 1ex με ακτίνα των πόρων 2,0 και 1,5 nm αντίστοιχα, ενώ τα 2ex και 3ex παρουσιάζουν ευρεία κατανομή με ακτίνα των κύριων πόρων 1,6 και 1,7 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 4. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 (α) και κατανομή πόρων (β) του αρχικού και αποφλοιωμένου $g-C_3N_4$.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) του bulk και αποφλοιωμένου (1ex, 2ex και 3ex) $g-C_3N_4$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 5α. Παρατηρείται ότι η επαναλαμβανόμενη αποφλοίωση έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της ανάκλασης στο ορατό και τη μετατόπιση της κύριας απορρόφησης προς την περιοχή UV (blue shift) του φάσματος. Οι αντίστοιχες καμπύλες απορρόφησης που ελήφθησαν από τις συναρτήσεις Kubelka-Munk έδειξαν σταδιακή αύξηση του εύρους του ενεργειακού χάσματος E_g από 2,70 eV για το bulk έως 3,04 eV για το 3ex (Σχήμα 5β).



Σχήμα 5. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης DRS (α) και οι αντίστοιχες συναρτήσεις απορρόφησης (β) του αρχικού και αποφλοιωμένου $g-C_3N_4$.

Η αλλαγή του χρώματος από έντονο κίτρινο (bulk) προς ανοιχτό κίτρινο (1ex) και λευκό (2ex και 3ex) που παρατηρήθηκε είναι σε συμφωνία με την αυξανόμενη ανάκλαση που καταγράφηκε με την φασματοσκοπία UV-vis. Η διεύρυνση του E_g αποδίδεται στο φαινόμενο κβαντικού

περιορισμού (quantum confinement effect) λόγω της μείωσης του μεγέθους των κρυστάλλων και του πάχους των πολυστρωματικών πακέτων, όπως έδειξαν τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD και SEM.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκόνης bulk και αποφλοιωμένου g-C₃N₄ συντέθηκαν με επαναλαμβανόμενη θερμική επεξεργασία στους 550 °C σε ατμόσφαιρα αέρα. Η μείωση της ποσότητας του αρχικού υλικού για κάθε επόμενη επεξεργασία επέφερε σταδιακή αύξηση του βαθμού αποφλοίωσης του g-C₃N₄ η οποία συνοδεύεται από μείωση της κρυσταλλικότητας του, δημιουργία σπογγώδους μορφολογίας και μετατόπιση της απορρόφησης προς τα μικρότερα μήκη κύματος. Εξαιρετικά μεγάλες είναι η αλλαγές στην ειδική επιφάνεια καταγράφοντας τιμή 512,6 m²/g η οποία είναι ~25 φορές μεγαλύτερη από την 20,2 m²/g του bulk g-C₃N₄. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή g-C₃N₄ με μεγάλη ειδική επιφάνεια σημαντική για την εφαρμογή του ως φωτοκαταλύτη.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν την οικονομική στήριξη του έργου “2D2D PhotoNOx”. Η μεταδιδακτορική έρευνα υλοποιήθηκε με υποτροφία του ΙΚΥ η οποία χρηματοδοτήθηκε από την Πράξη «Ενίσχυση Μεταδιδακτόρων Ερευνητών/Ερευνητριών» από του πόρους του ΕΠ «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση» με άξονες προτεραιότητας 6, 8, 9 και συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ και το ελληνικό δημόσιο.



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, ACS Catal. 2 (2012) 1596-1606.
- [2] X. Song, Q. Yang, X. Jiang, M. Yin, L. Zhou. Appl. Catal. B: Environ. 217 (2017) 322-330.
- [3] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li. Appl. Surf. Sci. 391 (2017) 72-123.
- [4] I. Papailias, N. Todorova, T. Giannakopoulou, N. Ioannidis, N. Boukos, C. Athanasekou, D. Dimotikali, C. Trapalis. Appl. Catal. B: Environ. 239 (2018) 16-26.
- [5] Z. Zhao, Y. Sun, Q. Luo, F. Dong, H. Li, W.-K. Ho. Sci. Rep. 5 (2015) 14643.
- [6] X. Wu, J. Cheng, X. Li, Y. Li, K. Lv. Appl. Surf. Sci. 465 (2019) 1037-1046.