



ΕΡΜΑ 2018, Αθήνα, 12-13 Οκτωβρίου 2018

Σύνθεση Γραφιτικού Νιτρίδιου g-C₃N₄ από Ουρία.

Μελέτη με Θερμική Ανάλυση.

Φειδίας Μπαϊράμης, Ιωάννης Κωνσταντίνου, Τιβέριος Βαϊμάκης

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Πανεπιστημιούπολη Ιωαννίνων, Τ.Θ. 1186, 45110 Ιωάννινα

Presenter's telephone, fax and e-mail address: 10 point type, centered, italicized

Indicate if POSTER ☒ or ORAL ☐ presentation

Περίληψη

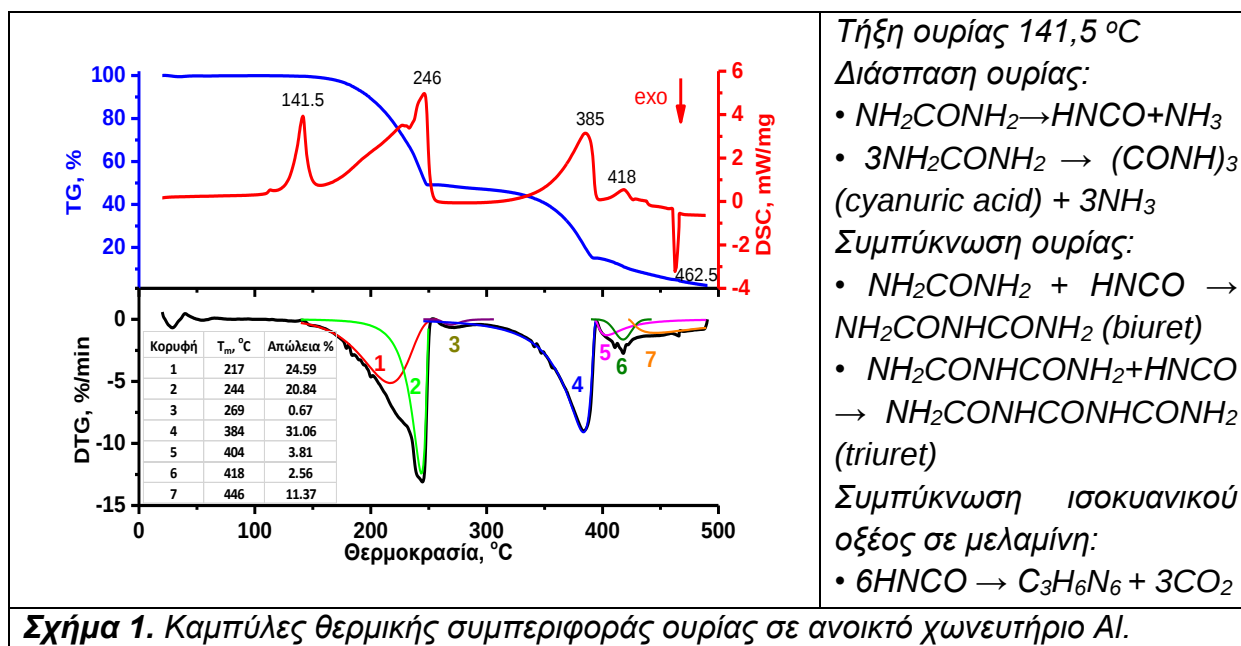
Το g-C₃N₄ λόγω της μεγάλης χημικής και θερμικής σταθερότητα καθώς και των μοναδικών οπτικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του, έχει μελετηθεί σε πολλά πεδία εφαρμογών, όπως αισθητήρες, υπερ-πυκνωτές, προσρόφηση, οργανική σύνθεση, παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση νερού, φωτοκατάλυση, κύτταρα βιο-καυσίμων και μπαταρίες ιόντων λιθίου. Η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σύνθεσης του g-C₃N₄ είναι η θερμική συμπίκνωση ενώσεων πλούσιων σε άζωτο όπως urea, dicyanamide, melamine, thiourea, trithiocyanuric acid, guanidine hydrochloride και triazoles [1]. Η πύρωση λαμβάνει χώρα σε χωνευτήρια Al καλυμμένα μη αεροστεγώς με φύλλο Al. Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη των συνθηκών παρασκευής του g-C₃N₄, καθώς και αναγκαιότητας χρήσης χωνευτηρίων Al.

Η θερμική διάσπαση/πολυμερισμός της ουρίας μελετήθηκε σε συσκευή NETZSCH STA 449C, σε χωνευτήρια από Pt/Rh, Al₂O₃ και Al, με ή χωρίς κάλυμμα, σε ατμόσφαιρα συνθετικού αέρα και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Ουρία (99.5%, Acros Organics) τοποθετείται σε κάψα πορσελάνης καλυμμένης εσωτερικά με φύλλο Al και ξηραίνεται στους 90°C για μία ημέρα. Εν συνεχεία, η κάψα με την ουρία καλύπτεται με φύλλο Al και πυρώνεται στους 550°C για 4h. Η απόδοση σε g-C₃N₄ είναι περίπου 5%, χαρακτηρίζεται δε με τις τεχνικές SEM, XRD και FTIR.

Στο Σχ. 1 δίνονται οι καμπύλες TG και DSC καθώς και η αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG της ουρίας σε ανοικτό χωνευτήριο Al. Η θερμική διάσπαση της ουρίας είναι δυνατόν να ακολουθήσει τις μετατροπές που δίνονται στο Σχ.1. Η συνολική μετατροπή της ουρίας σε μελαμίνη είναι ενδόθερμη. Ο σχηματισμός της μελαμίνης λαμβάνει χώρα μεταξύ 325-390 °C. Μια έντονη εξώθερμη κορυφή στους 462.5 °C, χωρίς σημαντική απώλεια μάζας, αποδίδεται στον πολυμερισμό της μελαμίνης σε γραφικό νιτρίδιο g-C₃N₄. Στις μικροφωτογραφίες SEM του g-C₃N₄ διακρίνεται το φυλλόμορφο σχήμα του καθώς και η συσώρευση σε στοιβάδες (stacking) των φύλλων. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις του g-C₃N₄ στις περιοχές 13.1° και 27.4°. Στο φάσμα FTIR του g-C₃N₄ εμφανίζονται οι δονήσεις των ομάδων N-H, C-N και C=N, ενώ η απορρόφηση στα 810cm⁻¹ αποδίδεται στη χαρακτηριστική δόνηση του δακτυλίου της τριαζίνης [2].

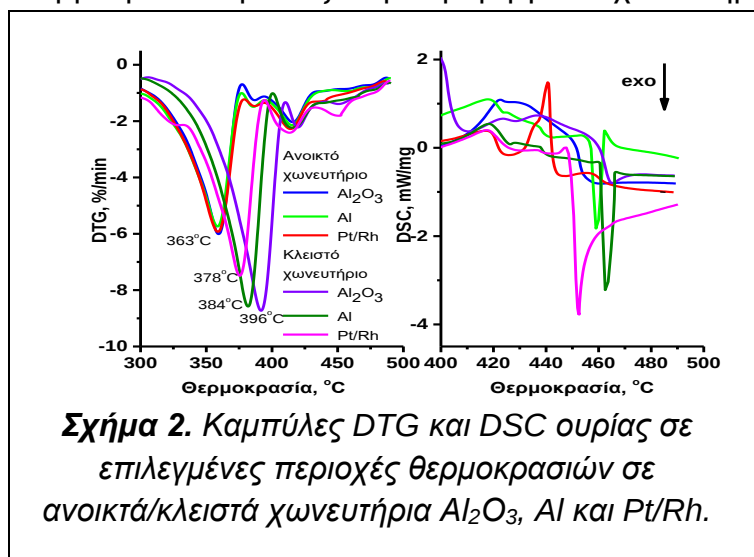
Στο Σχ. 2 οι καμπύλες DTG στην περιοχή θερμοκρασιών όπου σχηματίζεται η μελαμίνη, δείχνουν ότι με ανοικτά χωνευτήρια το στάδιο είναι παρόμοιο ανεξάρτητα





Σχήμα 1. Καμπύλες θερμικής συμπεριφοράς ουρίας σε ανοικτό χωνευτήριο Al.

του υλικού του χωνευτηρίου. Με καλυμμένα χωνευτήρια, το στάδιο αυτό είναι κατά 30% μεγαλύτερο σε απώλεια βάρους και λαμβάνει χώρα σε υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών με αυξανόμενη τιμή για τα χωνευτήρια: $\text{Pt/Rh} < \text{Al} < \text{Al}_2\text{O}_3$.



Σχήμα 2. Καμπύλες DTG και DSC ουρίας σε επιλεγμένες περιοχές θερμοκρασιών σε ανοικτά/κλειστά χωνευτήρια Al_2O_3 , Al και Pt/Rh.

Οι καμπύλες DSC στην περιοχή θερμοκρασιών όπου γίνεται ο πολυμερισμός της μελαμίνης, δείχνουν ότι εξώθερμο στάδιο πολυμερισμού δίνουν το ανοικτό και καλυμμένο χωνευτήριο Al, καθώς και το καλυμμένο χωνευτήριο Pt/Rh.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι το πλέον αποτελεσματικό τόσο για το στάδιο του πολυμερισμού όσο και την ποσότητα του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ είναι τα καλυμμένα χωνευτήρια Al.

Βιβλιογραφία

- [1] Wang Y., Wang X., Antonietti M., Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 68-89 (2012).
- [2] Adhikari S. P., Awasthi G.P., Kim H.J., Park C.H., Kim C.S., Electrospinning Directly Synthesized Porous TiO_2 Nanofibers Modified by Graphitic Carbon Nitride Sheets for Enhanced Photocatalytic Degradation Activity under Solar Light Irradiation *Langmuir*, 32,6163-6175 (2016).