



«Σχολή Θετικών επιστημών»

«Περιβαλλοντική κατάλυση για αντιρρύπανση και παραγωγή
καθαρής ενέργειας»

Διπλωματική Εργασία

«Φωτοκαταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα με χρήση
παραγοντοποιημένου g-C₃N₄ με Ag και Cu»

«Ζωή Καραμάτσκου»

Επιβλέπων καθηγητής: Ιωάννης Λυκάκης

Πάτρα, Μάιος 2026

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή/φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

«Φωτοκαταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα με χρήση
παραγοντοποιημένου g-C₃N₄ με Ag και Cu»

«Ζωή Καραμάτσκου»

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

«Ιωάννης Λυκάκης»

«Καθηγητής Α.Π.Θ.»

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

«Χρήστος Τράπαλης»

«ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος»

Πάτρα, Μάιος 2026

Ευχαριστώ τον κύριο Λυκάκη για την αμέριστη υποστήριξη και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας εργασίας. Οι συμβουλές του και η συνεχής ενθάρρυνσή του συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Περίληψη

Καθώς τα προβλήματα που προκαλούνται από την αυξημένη παρουσία του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι πολλά, είναι επιτακτική ανάγκη να μειωθούν οι εκπομπές του. Ένας αποτελεσματικός τρόπος επίλυσης του συγκεκριμένου προβλήματος, είναι η μετατροπή του CO₂ σε χρήσιμες ενώσεις, που μπορούν στη συνέχεια να αξιοποιηθούν ως καύσιμα, με την πλέον πιο συνήθη μετατροπή να αποτελεί η φωτοκαταλυτική αναγωγή του. Καθώς το μόριο του εμφανίζει υψηλή σταθερότητα, ανά τα χρόνια έχουν μελετηθεί διάφοροι καταλύτες που θα μπορούσαν να είναι αποτελεσματικοί κατά τη χρήση τους στη συγκεκριμένη διεργασία. Τα τελευταία χρόνια, έντονο ενδιαφέρον έχει προσεγγίσει το γραφитικό νιτρίδιο του άνθρακα g-C₃N₄, που έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως χημική και θερμική σταθερότητα, χαμηλό κόστος παραγωγής και μη τοξικότητα. Εμφανίζει ωστόσο και μειονεκτήματα που περιλαμβάνουν τον υψηλό ρυθμό ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών, τη μικρή ειδική επιφάνεια και τη χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα. Για να αντιμετωπιστούν τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα, έχουν μελετηθεί διάφορες τεχνικές τροποποίησης της δομής του, όπως η χρήση συν- καταλυτών, το doping με μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία και ο έλεγχος των δομικών ατελειών του. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του γραφитικού νιτρίδιου του άνθρακα, οι τρόποι παρασκευής του, η χρήση του στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ και τέλος οι διεργασίες τροποποίησής του, για την εξάλειψη των ελαττωμάτων του και τη βελτιστοποίηση της δραστηριότητας του. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προκύπτει ότι η κατάλληλη παραγοντοποίηση του g-C₃N₄ μπορεί να ενισχύσει αποτελεσματικά τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα, καθιστώντας το έτσι ένα από τα πλέον υποσχόμενα υλικά για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂.

Λέξεις – Κλειδιά

Διοξείδιο του άνθρακα, γραφитικό νιτρίδιο του άνθρακα, φωτοκαταλυτική αναγωγή, παραγοντοποίηση με άργυρο και χαλκό, δημιουργία ετεροεπαφών, καταλυτικές διεργασίες

Photocatalytic reduction of carbon dioxide using doped g-C₃N₄ with Ag and Cu

Zoi Karamatskou

Abstract

Since the problems caused by increased CO₂ levels in the atmosphere are numerous, it is imperative to reduce CO₂ emissions. An effective way to address the problem is to convert CO₂ into useful compounds that can then be utilized as fuels. This conversion can occur through its photocatalytic reduction. Since its molecule exhibits high stability, various catalysts, that could be effective in this procedure, have been studied over the years. In recent years, there has been intense interest in graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), which has significant advantages, such as chemical and thermal stability, low production cost, and non-toxicity. However, it also has disadvantages, including a high recombination rate of electrons and holes pairs, a small specific surface area and low catalytic activity. To address these disadvantages, various techniques for modifying its structure have been studied, such as the use of co-catalysts, doping with metals and non-metals and control of structural defects. This paper presents the characteristics of graphitic carbon nitride, its preparation methods, its use in the photocatalytic reduction of CO₂ and finally the modification processes for eliminating its defects and optimizing its activity. The literature review indicates that appropriate doping of g-C₃N₄ can effectively enhance its photocatalytic activity, thus making it one of the most promising materials for the photocatalytic reduction of CO₂.

Keywords

carbon dioxide, graphitic carbon nitride, photocatalytic reduction, silver and copper doping, construction of heterojunctions, catalytic processes

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Abstract	6
Περιεχόμενα	8
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων	10
1. Το g-C ₃ N ₄ ως φωτοκαταλύτης	1
1.1 Δομή του g-C ₃ N ₄	2
1.2 Παρασκευές g-C ₃ N ₄	3
1.3 Διαφορετικές μορφολογίες του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα	4
1.3.1 Bulk g-C ₃ N ₄	4
1.3.2 Νανοφύλλα g-C ₃ N ₄	5
1.3.3 Νανოსωλήνες	7
1.3.4 Νανοσύρματα	8
1.3.5 Κβαντικές κουκίδες	8
1.4 Δομικές ιδιότητες	9
1.4.1 Πολυεπίπεδη δομή	9
1.4.2 sp ² - υβριδισμός	9
1.4.3 Διάκενο ζώνης	9
1.4.4 Επιφάνεια και πορώδες	9
1.4.5 Χημεία των επιφανειών	10
1.5 Ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη	10
1.5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ενεργές θέσεις στα πλαίσια g-C ₃ N ₄	11
1.6 Στρατηγικές σχεδιασμού καταλυτών με βάση το g-C ₃ N ₄	16
1.6.1 Μηχανική διακένου ζώνης	17
1.6.2 Έλεγχος δομικών ατελειών	20
1.6.3 Ρύθμιση διαστάσεων	21
1.6.4 Επιφανειακή ευαισθητοποίηση	22
1.6.5 Δημιουργία ετεροεπαφών	22
1.6.6 Εναπόθεση συν-καταλύτη	24
1.6.7 Εναπόθεση νανοάνθρακα	26
1.7 Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO ₂	27
1.7.1 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αναγωγής	27
2. Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂ προς χρήσιμες ενώσεις	28
2.1 Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO ₂ με χρήση g-C ₃ N ₄	29
2.2 Τροποποίηση του g-C ₃ N ₄ με τη χρήση δομικών ατελειών	31
2.3 non metal doping	52
2.4 Metal doping	56
2.4.1 doping με Ag	57
2.4.2 doping με Cu	72
2.5 Δημιουργία ετεροεπαφών	77

2.5.1 Ετεροεπαφή με ενώσεις Ag	77
2.5.2 Ετεροεπαφές με ενώσεις Cu	80
3. Συμπεράσματα	86
Βιβλιογραφία	90

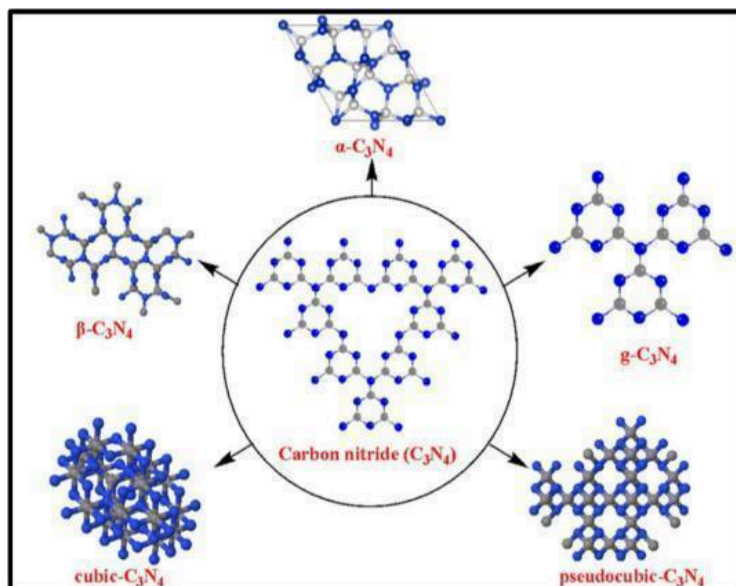
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Σχήμα 1 Απεικόνιση των δομών των νιτριδίων του άνθρακα	1
Σχήμα 2 Σύνθεση του g-C ₃ N ₄ μέσω πυρόλυσης του melon και θειοκυανίου	2
Σχήμα 3 Δομικές μονάδες g-C ₃ N ₄ : a) s-τριαζίνη, b) τρι-s-τριαζίνη	2
Σχήμα 4 a) φωτοαποικοδόμηση κυανού του μεθυλενίου, b) παραγωγή υδρογόνου μέσω διάσπασης μορίου του νερού	6
Σχήμα 5 Κατανομή ενεργών θέσεων οξείδωσης και αναγωγής σε πλαίσια g-C ₃ N ₄ σε μοριακό επίπεδο	11
Σχήμα 6 a) μοριακές δομές του g-C ₃ N ₄ και του τροποποιημένου g-C ₃ N ₄ Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου από την περιεκτικότητα σε b) -NH _x c) -C=O d) -OH e) αναλογία N ₂ /N ₃	13
Σχήμα 7 Πιθανοί μηχανισμοί ενεργών θέσεων, για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του g-C ₃ N ₄	16
Σχήμα 8 Μηχανική διακένου ζώνης για το g-C ₃ N ₄	17
Σχήμα 9 Δύο είδη ντόπινγκ στο πλαίσιο του g-C ₃ N ₄ a) ντόπινγκ κοιλοτήτων, b) ντόπινγκ μεταξύ στρωμάτων	18
Σχήμα 10 Πιθανές υποκατεστημένες θέσεις μη μεταλλικού ντόπινγκ σε στρώμα g-C ₃ N ₄	19
Σχήμα 11 Μηχανισμοί ευαισθητοποίησης φωτοκαταλυτών g-C ₃ N ₄ με a) πλασμονικά μέταλλα b) κβαντικές κουκίδες c) οργανικές χρωστικές	22
Σχήμα 12 Συγκέντρωση του CO σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσία CO ₂ χρησιμοποιώντας g-C ₃ N ₄	29
Σχήμα 13 Παραγωγή CO παρουσία g-C ₃ N ₄ , θερμικά ντοπαρισμένου με O g-C ₃ N ₄ και χημικά ντοπαρισμένου με O g-C ₃ N ₄ , παρουσία CO ₂	30
Σχήμα 14 A) Απόδοση CO στους διάφορους καταλύτες, B) μέση απόδοση CO στα διάφορα δείγματα	32
Σχήμα 15 A) Κυκλικά πειράματα CO ₂ σε 15CN, B) Μοτίβα XRD 15CN πριν και μετά τα κυκλικά πειράματα	33
Σχήμα 16 a) φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες για την αναγωγή του CO ₂ σε όλα τα δείγματα καταλύτη υπό ακτινοβολία με λάμπα Xe 300W για 4 ώρες, b) μέσος ρυθμός εξέλιξης για την αναγωγή του CO ₂ , c) πειράματα αξιολόγησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, d) πρότυπα XRD του 11CN πριν και μετά το κυκλικό πείραμα	34
Σχήμα 17 Εικόνες SEM των A)GCN, B) 11CN, EDS των C) GCN D)11CN	36
Σχήμα 18 Παραγωγή A) CO και B)CH ₄ σε όλα τα δείγματα καταλύτη	37
Σχήμα 19 Πορεία μετατροπής CO ₂	38
Σχήμα 20 Εικόνα SEM του GCN a), του 5.5CN b), Εικόνες TEM του GCN, c) του 5.5CN d), EDS του GCN e), του 5.5CN f)	40
Σχήμα 21 Εξέλιξη διαφορετικών δειγμάτων για A) CO και B) CH ₄ C) ρυθμός εξέλιξης και επιλεκτικότητα προς CO και CH ₄ D) φωτοκαταλυτική αντίδραση με διαφορετικές συνθήκες	42
Σχήμα 22 a) χρονικά εξαρτώμενες φωτοκαταλυτικές καμπύλες εξέλιξης CO b) μέσος ρυθμός έκλυσης CO για τα BCN, HCN, TCN, TCN-1 υπό ακτινοβολία φωτός 350-780 nm c)δοκιμή σταθερότητας της εξέλιξης του CO για το TCN-1 d)αέρια χρωματογραφήματα TCN-1 σε ατμόσφαιρα N ₂ και CO ₂	44
Σχήμα 23 a) Απόδοση CO σε όλα τα δείγματα, b) μέσος ρυθμός παραγωγής CO σε	

όλα τα δείγματα, c) cycling test του δείγματος 25NCN, d) προφίλ XRD του δείγματος 25NCN πριν και μετά το cycling	46
Σχήμα 24 A) Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO ₂ σε φωτοκαταλύτες υπό φωτισμό, B) προφίλ ποσοστού αναγωγής CO ₂ , C) μέση απόδοση CO στο 30CN υπό διαφορετικές συνθήκες, D) μοτίβα XRD του 30CN μετά τους διαδοχικούς κύκλους πειραμάτων, E)κυκλική φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO ₂ στο 30CN	48
Σχήμα 25 εικόνες SEM a) άμορφου g-C ₃ N ₄ b) CM/g-C ₃ N ₄ (c, d) 3DM C/g-C ₃ N ₄ . Εικόνες TEM (e, f) 3DM C/g-C ₃ N ₄ , Στοιχειακή χαρτογράφηση για g) C και h) N του 3DM C/g-C ₃ N ₄	50
Σχήμα 26 a, b) εικόνες SEM c, d) εικόνες TEM του σωλήνα OCN	53
Σχήμα 27 Μοναδιαία κυψελίδα άμορφου g-C ₃ N ₄ με πέντε μη ισοδύναμα άτομα N και C	54
Σχήμα 28 Εικόνες TEM a, b) TCN, c, d) MCN	56
Σχήμα 29 a) Σύγκριση φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας αναγωγής του CO ₂ των ZnO NRs, exfoliated g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ /ZnO NRs, Ag-g-C ₃ N ₄ /ZnO NRs, b) κβαντική απόδοση και εκλεκτικότητα για παραγωγή ακετόνης	59
Σχήμα 30 Απόδοση αναγωγής CO ₂ του φωτοκαταλύτη: a) ρυθμός παραγωγής b)επιλεκτικότητα	63
Σχήμα 31 Ρυθμός έκλυσης CO και περιεκτικότητα σε Ag για a, b) Ag/BCN c, d) Ag/MCN	65
Σχήμα 32 a) ρυθμός παραγωγής CO και CH ₄ , b) κατανάλωση ηλεκτρονίων διαφορετικών δειγμάτων, c) συγκριτικές δοκιμές υπό διαφορετικές συνθήκες, d) φωτοκαταλυτική σταθερότητα Ag _{3.0%} @CN μετά από 7 κύκλους πειραμάτων	70
Σχήμα 33 a) πείραμα ελέγχου για το ρυθμό παραγωγής CO και CH ₄ σε ελαιώδη που περιέχει 10mg καταλύτη, 6mL CH ₃ CN και 4 mL H ₂ O, b) δοκιμή φωτοκαταλυτικής σταθερότητας του Co ₁ Ag _(1+n) -PCN σε σύστημα που περιέχει 6 mL CH ₃ CN και 4 mL H ₂ O c) σχέση επιλεκτικότητας του Co ₁ Ag _(1+n) -PCN ως προς το προϊόν με τον διαλύτη και το δότη ηλεκτρονίων d) επίδραση της αναλογίας διαλυτών στο ρυθμό σχηματισμού και την επιλεκτικότητα προς CO του Co ₁ Ag _(1+n)	71
Σχήμα 34 a) απόδοση της αντίδρασης των δειγμάτων CN και CN-Cu, b) ρυθμός έκλυσης σε δείγματα με διαφορετική περιεκτικότητα σε Cu, c)-d) εξέλιξη του CO και του CH ₄ στο CN (μαύρη γραμμή) και το CN-Cu ₃ (κόκκινη γραμμή) μετά από 4 κύκλους πειραμάτων των 16 ωρών	77
Σχήμα 35 a) παραγωγή CH ₃ OH για τα CN,CA _x (x=5, 10, 20, 30, 40), AO υπό ακτινοβολία για 1 ώρα, b) παραγωγή CH ₃ OH για CN, CG, CA, CAG, υπό ακτινοβολία για 1, 2 και 3 ώρες c) TOF για τα δείγματα υπό ακτινοβολία πλήρους φάσματος και ορατού φωτός αντίστοιχα, d) αποτελέσματα πειράματος ανακύκλωσης του CA στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO ₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός	80
Σχήμα 36 a) φωτοκαταλυτική αναγωγή CO ₂ με H ₂ O υπό ακτινοβολία ορατού φωτός σε καταλύτες (#1) g-C ₃ N ₄ , (#2) pCN, (#3) 0.5% CNTs/pCN, (#4) 3% Cu/pCN, (#5) 1% Cu- 0.5% CNTs/pCN, (#6) 3% Cu-0.5% CNTs/pCN, (#7) 5% Cu- 0.5% CNTs/pCN, b) διάγραμμα επιφάνειας BET και ρυθμοί παραγωγής σε καταλύτες (#1) g-C ₃ N ₄ , (#2) pCN, (#3) 0.5% CNTs/pCN, (#4) 3% Cu/pCN, (#5) 3% Cu-0.5% CNTs/pCN	82

1. Το g-C₃N₄ ως φωτοκαταλύτης

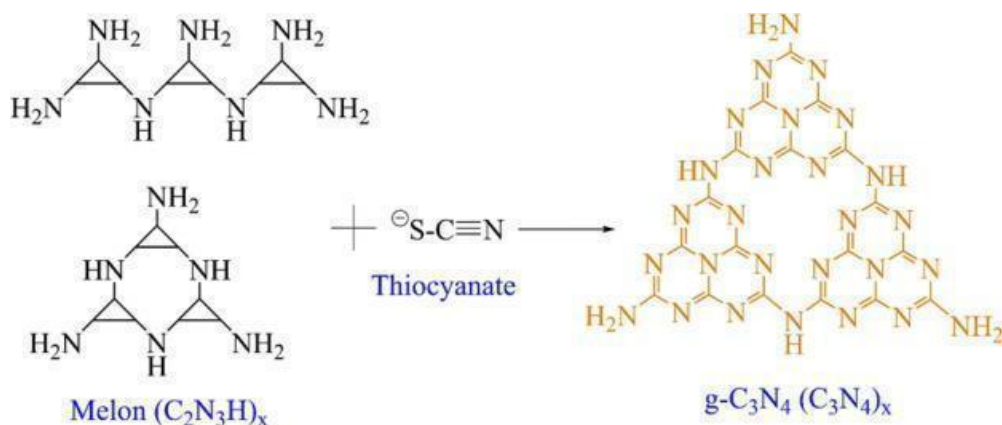
Καθώς οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του φαινομένου του θερμοκηπίου εντείνονται όλο και περισσότερο με την πάροδο του χρόνου, είναι πλέον επιτακτική ανάγκη η εύρεση τρόπων μείωσης της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Η λύση στο πρόβλημα φαίνεται να είναι η μετατροπή του σε χρήσιμα προϊόντα. Η μετατροπή αυτή μπορεί να επιτευχθεί μέσω της φωτοκατάλυσης, γι αυτό και ανά τα χρόνια έχουν μελετηθεί διάφοροι τύποι καταλυτών για τη μετατροπή αυτή. Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον στρέφεται σε έναν πολλά υποσχόμενο φωτοκαταλύτη, το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα. Η πρώτη αναφορά σύνθεσής του χρονολογείται στο 1834, όπου ο Berzelius συνέθεσε ένα πολυμερές με μορφή νιτρίδιου του άνθρακα, το οποίο στη συνέχεια ο Liebig ονόμασε ‘melon’. Πολύ αργότερα, το 1996 βρέθηκαν πέντε πιθανές δομές της ένωσης αυτής το α-C₃N₄, το β-C₃N₄, το g-C₃N₄, το κυβικό-C₃N₄ και το ψευδοκυβικό-C₃N₄, οι δομές των οποίων φαίνονται το Σχήμα 1. Μεταξύ αυτών, τη σταθερότερη δομή αποτελεί το g-C₃N₄. [1]



Σχήμα 1: Απεικόνιση των δομών των νιτρίδιων του άνθρακα [1]

Το 1922 διαπιστώθηκε ότι από τη θέρμανση του ‘melon’ με θειοκυάνιο, παραγόntonταν νιτρίδια του άνθρακα, με τη μορφή g-C₃N₄, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. Η δομή του ‘melon’

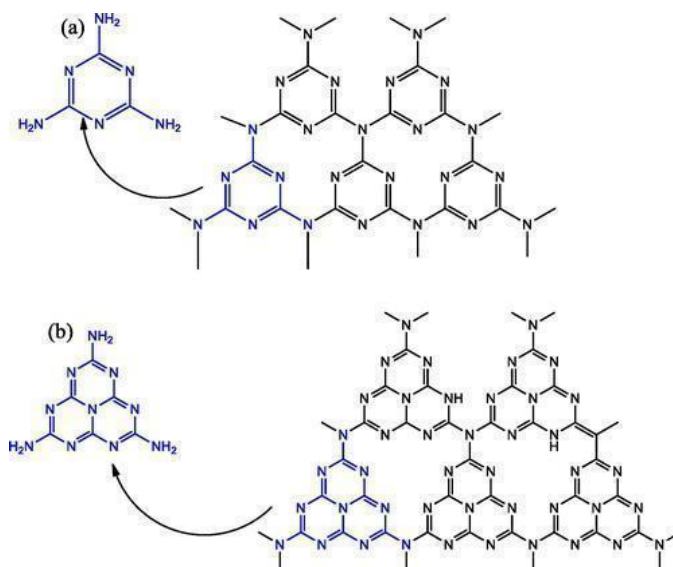
αποδείχθηκε ότι ήταν διαφορετική, ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης και την περιεκτικότητα σε υδρογόνο, και μπορούσε να είναι σκληρό όσο το διαμάντι. [2]



Σχήμα 2: Σύνθεση του g-C₃N₄ μέσω πυρόλυσης του melon και θειοκυανίου [2]

1.1 Δομή του g-C₃N₄

Οι κύριες δομικές μονάδες του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα είναι η s-τριαζίνη και η τρι-s-τριαζίνη, οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3: Δομικές μονάδες g-C₃N₄: a) s-τριαζίνη, b) τρι-s-τριαζίνη [3]

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχει αποδειχθεί ότι η δομή της τρι-s-τριαζίνη είναι πιο σταθερή. [3]

1.2 Παρασκευές $g-C_3N_4$

Παρόλο που ανά τα χρόνια έχουν συντεθεί πολλά διαφορετικά υλικά, η ιδανική δομή για το $g-C_3N_4$ δεν έχει βρεθεί ακόμη. Στην προσπάθεια λοιπόν αυτή για την εύρεση της κατάλληλης δομής, έχουν παρασκευαστεί διάφορα υλικά με διαφορετικές μορφολογίες, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις μελαμίνη και κυανουρικό οξύ, και συνθετικές μεθόδους όπως θερμική συμύκνωση, διαλυματοθερμική σύνθεση, θέρμανση με μικροκύματα, σύνθεση στερεάς φάσης και ηλεκτροθερμική απόθεση. [4]

Στη μέθοδο της θερμικής συμύκνωσης, συγκεκριμένες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων θερμαίνονται έως ότου φτάσουν στη μέγιστη θερμοκρασία σε πυριαντήριο, και εξακολουθούν να θερμαίνονται σε αυτή τη μέγιστη θερμοκρασία για αρκετές ώρες. Έπειτα, η παραχθείσα σκόνη έρχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συλλέγεται. Η δομή του υλικού που παράγεται μπορεί να μελετηθεί με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). [4]

Η διαλυματοθερμική σύνθεση, αποτελεί ενδιαφέρουσα μέθοδο παρασκευής, καθώς είναι εύκολη ως προς τη λειτουργία της, έχει μικρή κατανάλωση ενέργειας και είναι σχετικά οικονομική. Ως αντιδρώντα στην αντίδραση υπάρχουν η πρόδρομη ένωση, πχ. κυανουρικό χλωρίδιο, και NaN_3 και διαλυμένα στους διαλύτες απαντώνται ακετονιτρίλιο και διμεθυλο φορμαμίδιο. Το διάλυμα θερμαίνεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος, συλλέγεται το προϊόν και ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και αιθανόλη. [4]

Στη μέθοδο θέρμανσης με μικροκύματα, η πρόδρομη ένωση, πχ. το κυανουρικό οξύ, θερμαίνεται απευθείας με ακτινοβολία μικροκυμάτων σε προκαθορισμένη θερμοκρασία και για συγκεκριμένο χρόνο. Η σκόνη $g-C_3N_4$ που παράγεται, μπορεί να ληφθεί με έκπλυση με απιονισμένο νερό και αιθανόλη. Σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί, παρασκευάστηκε πυραμιδικό $g-C_3N_4$ με διάκενο ζώνης 2.76 eV, ενώ η νανοκορδέλα $g-C_3N_4$ εμφάνισε διάκενο ζώνης 2.5 eV. [4]

Η μελέτη των παραπάνω αλλά και άλλων μεθόδων σύνθεσης, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η θερμική συμύκνωση είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος παρασκευής, καθώς είναι η πιο απλή και η πιο φιλική περιβαλλοντικά. [4]

Η σύνθεση τηγμένου άλατος είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας αντίδρασης, της καλύτερης κρυσταλλικότητας του προϊόντος και της φιλικότητας προς το περιβάλλον. Με αυτή τη μέθοδο έχει συντεθεί g-C₃N₄ από πολυσυμπύκνωση μελαμίνης με ευτηκτικό KCl- LiCl. Σε άλλο πείραμα, παρασκευάστηκαν τετράγωνοι σωλήνες νιτριδίου του άνθρακα, χρησιμοποιώντας μελαμίνη ως πρόδρομη ένωση. Η καταλυτική απόδοση του ήταν καλύτερη από αυτή του μη τροποποιημένου g-C₃N₄, εξαιτίας της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας και του υψηλού ποσοστού ντόπινγκ με άζωτο. [5]

Πρόσφατα αναπτύχθηκε μία μέθοδος σύνθεσης γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα που ονομάζεται υπερμοριακή αυτοσυναρμολόγηση, και είναι ο αυθόρμητος σχηματισμός υπερμοριακών συσσωματωμάτων μέσω δεσμών υδρογόνου, που οδηγεί σε πιο διατεταγμένες δομές και άφθονες μορφολογίες. Η μέθοδος αυτή εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως η απλή διαδικασία σύνθεσης, η πιο ευέλικτη μορφολογία και η εύκολη ενσωμάτωση και ντόπινγκ. Η καταλυτική απόδοση του παραγόμενου γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα μπορεί να ρυθμιστεί, διαμορφώνοντας τα σχεδιαστικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του, κατά τη σύνθεσή του. Η αλλαγή των διαλυτών και του εύρους θερμοκρασίας επεξεργασίας, μπορεί να επηρεάσει τη μορφολογία του παραγόμενου προϊόντος. [5]

1.3 Διαφορετικές μορφολογίες του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα

Το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα απαντάται με διαφορετικές μορφολογίες, όπως νανοφύλλα, νανοσωλήνες, νανοκουκίδες, νανοςύρματα και 3D g-C₃N₄.

1.3.1 Bulk g-C₃N₄

Από την πυρόλυση πρόδρομων ουσιών πλούσιων σε άζωτο, όπως μελαμίνη, διακυνδιαμίδη, θειουρία και ουρία, προκύπτει bulk g-C₃N₄, το οποίο έχει τρισδιάστατη δομή που προσομοιάζει αυτή του γραφίτη. Αυτή η μορφή χαρακτηρίζεται από διάκενο ζώνης 2.7 eV και εμφανίζει μερικά μειονεκτήματα, όπως η χαμηλή ειδική επιφάνεια, λόγω της στοίβαξης

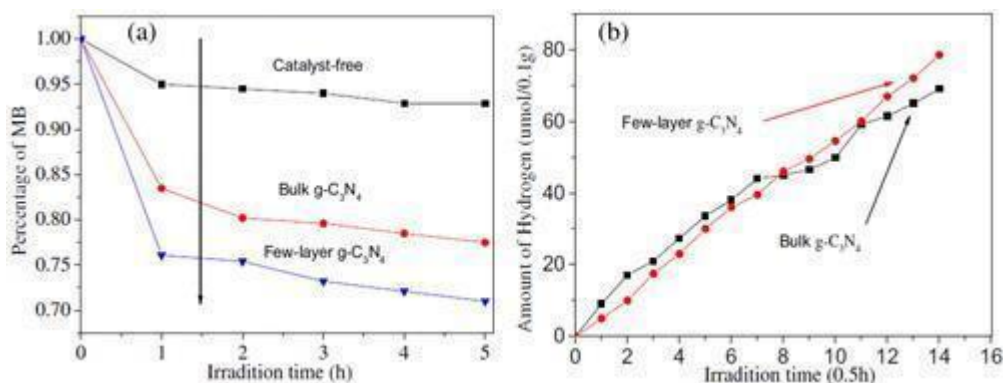
στρωμάτων κατά την πολυσυμπύκνωση, κακή κβαντική απόδοση εξαιτίας της χαμηλής ή και έλλειψης ηλεκτρονικής μετάβασης και υψηλό ρυθμό ανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Για να εξαλειφθούν τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα και να βελτιωθούν οι καταλυτικές ικανότητες του υλικού, έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της απολέπισης (exfoliation) σε νανοφύλλα, νανοσωλήνες και κβαντικές κουκίδες. [3]

1.3.2 Νανοφύλλα g-C₃N₄

Τα νανοφύλλα g-C₃N₄ είναι πιο σταθερά, κβαντικά αποδοτικά, βιοσυμβατά και υδατοδιαλυτά συγκριτικά με το bulk g-C₃N₄ και παρουσιάζουν καλύτερες φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες. [5] Τα νανοφύλλα g-C₃N₄ μπορούν να παραχθούν από το bulk g-C₃N₄ με διάφορες μεθόδους. Η δομή του bulk g-C₃N₄, που όπως αναφέρθηκε προσομοιάζει αυτή του γραφίτη, αποτελείται από πολυεπίπεδα στρώματα, στα οποία τα άτομα άνθρακα και αζώτου συγκρατούνται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ αντίθετα, τα στρώματα μεταξύ τους συνδέονται με αδύναμες ελκτικές δυνάμεις van der Waals. Επομένως, όταν εφαρμοστεί ένα κατάλληλο ποσό ενέργειας, τα στρώματα αυτά μπορούν να διαχωριστούν. Μέθοδοι με τις οποίες μπορούν να παραχθούν νανοφύλλα από bulk g-C₃N₄ είναι η απολέπιση (exfoliation), που μπορεί να είναι χημική, θερμική ή υγρή και η χημική εμφύσηση. [3]

1.3.2.1 Χημική απολέπιση (exfoliation)

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την επεξεργασία του bulk g-C₃N₄ με θειικό συνήθως οξύ, ενώ έχουν γίνει πειράματα χρησιμοποιώντας και νιτρικό ή υδροχλωρικό οξύ. Σε θερμοκρασία 500 ° C αποσυντέθηκε δικυανδιαμίδιο, και παρασκευάστηκε bulk g-C₃N₄, το οποίο στη συνέχεια αναμείχθηκε με πυκνό θειικό οξύ. Έπειτα προστέθηκε νερό και με τη βοήθεια υπερήχων, το πυκνό θειικό οξύ που παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στρώματα του bulk g-C₃N₄, αντιδρά με το νερό παράγοντας θερμότητα, η οποία είναι ικανή να διασπάσει τις έλξεις van der Waals μεταξύ των στρωμάτων και έτσι σχηματίζεται μονοστρωματικό νανοφύλλο. Η απόδοση της διαδικασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου οξέος, καθώς σε μικρές συγκεντρώσεις του θειικού οξέος, η μετατροπή ήταν μικρή. Τα νανοφύλλα σε σύγκριση με το bulk g-C₃N₄ έδειξαν καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση σε αντίδραση αποικοδόμησης του κυανού του μεθυλενίου και παραγωγής υδρογόνου με διάσπαση του μορίου του νερού, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4: α) φωτοαποικοδόμηση κυανού του μεθυλενίου, β) παραγωγή υδρογόνου μέσω διάσπασης μορίου του νερού [3]

Συνοψίζοντας για τη μέθοδο της χημικής απολέπισης, τα νανοφύλλα που παρασκευάζονται έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, αλλά υπάρχουν και αρκετά μειονεκτήματα, όπως η χαμηλή απόδοση, οι περίπλοκες διαδικασίες και η χρήση οξέων, που δε καθιστούν τη διεργασία φιλική προς το περιβάλλον. [3]

1.3.2.2 Θερμική απολέπιση

Κατά τη διεργασία της θερμικής απολέπισης, η εφαρμογή θερμότητας είναι αυτή που σπάει τις έλξεις van der Waals μεταξύ των στρωμάτων του bulk g-C₃N₄ και δημιουργούνται τα νανοφύλλα. Κατά τη θέρμανση, το υδρογόνο που συνδέεται με τις μονάδες τρι-s-τριαζίνης ή s-τριαζίνης αντιδρά με το οξυγόνο και σχηματίζεται αέριο, το οποίο διαφεύγει και δημιουργούνται πόροι, παράλληλα με τη δημιουργία των νανοφύλλων. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζονται νανοφύλλα που έχουν και μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο όγκο πόρων, ενισχύοντας έτσι το πορώδες του υλικού. Σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί για τη δημιουργία νανοφύλλων με θερμική και χημική απολέπιση, η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας BET, έδειξε πως το προϊόν της θερμικής απολέπισης είχε επιφάνεια 216.3 m² /g ενώ το προϊόν χημικής απολέπισης 95.5 m² /g. Η μέθοδος αυτή λοιπόν προσφέρει τα πλεονεκτήματα της απουσίας καταλύτη, του χαμηλού κόστους, της εύκολης εφαρμογής και της μεγάλης απόδοσης, αλλά οδηγεί σε υλικά με χαμηλή κρυσταλλικότητα και εμφανίζουν επομένως χαμηλή ειδική επιφάνεια. [3]

1.3.2.3 Υγρή απολέπιση

Κατά την υγρή απολέπιση ένα κατάλληλο υγρό προστίθεται στο bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και το μίγμα υποβάλλεται σε υπερήχους. Ως υγρό στη συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το νερό, γεγονός που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου, σε συνδυασμό με τη δημιουργία νανοφύλλων με σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια και κρυσταλλικότητα. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου όμως συγκαταλέγονται οι σύνθετες διεργασίες υπερήχων, το υψηλό κόστος και η χαμηλή απόδοση των προϊόντων. [3]

1.3.2.4 Χημική εμφύσηση

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη χρήση διογκωτικών παραγόντων, όπως το χλωριούχο αμμώνιο και το ανθρακικό μαγνήσιο, τα οποία απελευθερώνουν αέρια κατά τη θέρμανσή τους. Σε σχετικό πείραμα, θερμάνθηκε μελαμίνη, ως πρώτη ύλη για την παρασκευή bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$, και ανθρακικού μαγνησίου, το οποίο με τη θέρμανση αποσυντέθηκε και παράχθηκε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο διαχώρισε τα στρώματα του bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Επιπλέον, το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα εμποδίζει τον περαιτέρω πολυμερισμό των μονάδων τρι-s-τριαζίνης. Σε άλλο παρόμοιο πείραμα, ως πρόδρομη ένωση για την παρασκευή του bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ χρησιμοποιήθηκε μελαμίνη, η οποία θερμάνθηκε για 4 ώρες στους 520°C και παράχθηκε αμμωνία, η οποία διαχώρισε τα φύλλα του bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και ταυτόχρονα απέτρεψε τον πολυμερισμό των πλασίων CN. Γενικά η μέθοδος αυτή αποτελεί μια πιο σύντομη διεργασία, ενός βήματος, που αποτρέπει σημαντικά τη συσσωμάτωση των νανοφύλλων και ταυτόχρονα παράγεται ένα υλικό με πιο πορώδη δομή και περισσότερες θέσεις για την πραγματοποίηση αντιδράσεων. Παρ'όλα αυτά αποτελεί σημαντική πρόκληση η εύρεση του κατάλληλου διογκωτικού, που να μην επηρεάζει τις ιδιότητες του παραγόμενου νανοφύλλου.[3]

1.3.3 Νανοσωλήνες

Οι νανοσωλήνες γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα έχουν μονοδιάστατη μορφή και εμφανίζουν χαρακτηριστικά όπως ενισχυμένη απορρόφηση ορατού φωτός, μεγάλη ειδική επιφάνεια, γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων και χαμηλό ρυθμό ανασυνδυασμού φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών.[3]

Οι νανοσωλήνες μπορούν να παραχθούν σύμφωνα με τρία διαφορετικά πρότυπα. Κατά το πρώτο (hard-templating) χρησιμοποιείται ένα πρότυπο με το επιθυμητό σχήμα, το οποίο αλληλεπιδρά με το g-C₃N₄ και αφού πραγματοποιηθεί η πυρόλυση, το πρότυπο απομακρύνεται και το g-C₃N₄ αποκτά δομή ακριβώς ίδια με αυτή του προτύπου. Συχνά στη διεργασία χρησιμοποιείται η σίλικα, καθώς είναι λιγότερο τοξική και μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα χρησιμοποιώντας HF και NH₄HF₂, τα οποία ωστόσο είναι τοξικά και διαβρωτικά. [3]

Σύμφωνα με το δεύτερο πρότυπο (soft-templating), η πρόδρομη ουσία για την παραγωγή g-C₃N₄ πολυμερίζεται μαζί με μία επιφανειοδραστική ουσία, για να πάρει την επιθυμητή μορφή. Η επιλογή του προτύπου είναι πολύ σημαντική, καθώς πολλές ενώσεις υφίστανται θερμική αποδόμηση πριν το σχηματισμό του g-C₃N₄. [3]

Τέλος, κατά το τρίτο πρότυπο (self-templating), σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιήθηκε η μελαμίνη ως μοναδική πρόδρομη ένωση. Η in situ μετατροπή της μελαμίνης σε κυανουρικό οξύ, έγινε απουσία οξέος ή βάσης. Η ποσότητα της μελαμίνης που αντέδρασε και η ποσότητα που δεν αντέδρασε πυρολύονται μαζί, σχηματίζοντας το τελικό προϊόν. [3]

1.3.4 Νανοςύρματα

Τα νανοςύρματα έχουν μονοδιάστατη δομή ράβδου g-C₃N₄ και εμφανίζουν υψηλή αναλογία επιφάνειας προς τον όγκο, παρέχοντας έτσι περισσότερες θέσεις για αντίδραση στην επιφάνειά τους. [3]

1.3.5 Κβαντικές κουκίδες

Οι κβαντικές κουκίδες γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα, αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη επιλογή καθώς έχουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η χημική σταθερότητα, ο έντονος φθορισμός και το μέτριο διάκενο ζώνης. Λόγω του έντονου φθορισμού τους, της θερμικής τους σταθερότητας, της μη τοξικότητας και της υδατοδιαλυτότητάς τους, έχουν χρησιμοποιηθεί για περιβαλλοντική και βιολογική ανίχνευση. [3]

1.4 Δομικές ιδιότητες

Οι δομικές ιδιότητες του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα, είναι υψίστης σημασίας για τη φωτοκαταλυτική του απόδοση, και η κατανόηση αυτών είναι απαραίτητη για την προσαρμογή του σε συγκεκριμένες εφαρμογές και τη βελτίωση της απόδοσής του. [6]

1.4.1 Πολυεπίπεδη δομή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η δομή του g-C₃N₄ αποτελείται από στρώματα ατόμων άνθρακα και αζώτου διατεταγμένα σε ένα επίπεδο εξαγωνικό πλέγμα, δομή που προσομοιάζει αυτή του γραφίτη. Τα στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Η στρωματοποιημένη διαμόρφωση, παρέχει μεγάλη ειδική επιφάνεια για προσρόφηση αντιδραστηρίων και φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. [6]

1.4.2 sp²- υβριδισμός

Τα άτομα του άνθρακα μέσα στο πλέγμα έχουν sp²- υβριδισμό, άρα εμφανίζουν επίπεδη τριγωνική γεωμετρία. Αυτή η διαμόρφωση του άνθρακα είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό απεντοπισμένων π δεσμών, που συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και τις οπτικές ιδιότητες του υλικού. Το δίκτυο αυτό που είναι πλούσιο σε ηλεκτρόνια, διευκολύνει την κινητικότητα και τον διαχωρισμό φορέα- φορτίου, που συμβάλλουν στην αποτελεσματική φωτοκατάλυση. [6]

1.4.3 Διάκενο ζώνης

Το g-C₃N₄ παρουσιάζει ένα μέτριο διάκενο ζώνης, που κυμαίνεται περίπου από 2.7 έως 2.8 eV κι έτσι ανταποκρίνεται στο ορατό φως. Φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το διάκενο ζώνης, μπορούν να διεγείρουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, ξεκινώντας τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Η τιμή αυτή του διακενου ζώνης, του επιτρέπει να αξιοποιεί ένα σημαντικό τμήμα του ηλιακού φάσματος. [6]

1.4.4 Επιφάνεια και πορώδες

Η στρωματική δομή του g-C₃N₄ συμβάλει στο να έχει μεγάλη επιφάνεια, παρέχοντας άφθονες θέσεις για προσρόφηση αντιδρώντων και επακόλουθες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Η απόσταση ενδιάμεσα στα στρώματα, μπορεί να ρυθμιστεί για να δημιουργηθούν μεσοπόροι και μικροπόροι, ενισχύοντας την επιφάνεια και το πορώδες του.

Αυτά τα χαρακτηριστικά διευκολύνουν την αποτελεσματική μεταφορά μάζας και την προσβασιμότητα των αντιδρώντων, προάγοντας τη φωτοκαταλυτική απόδοση. [6]

1.4.5 Χημεία των επιφανειών

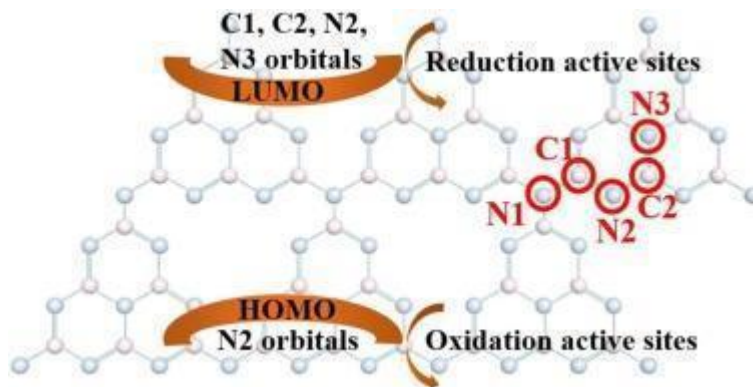
Η επιφάνεια του g-C₃N₄ μπορεί να τροποποιηθεί, με την εισαγωγή διαφόρων λειτουργικών ομάδων, όπως αμινο, υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες επηρεάζουν το επιφανειακό φορτίο, την υδροφιλικότητα και τη χημική δραστηριότητα του υλικού, μετατρέποντάς το έτσι σε καταλληλότερο για συγκεκριμένες φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Η λειτουργικότητα της επιφάνειας επιτρέπει και την προσάρτηση συν-καταλυτών, ενισχύοντας το διαχωρισμό φορτίου και τη συνολική φωτοκαταλυτική απόδοση. [6]

Η κατανόηση όλων των προαναφερθέντων ιδιοτήτων, επιτρέπει το σχεδιασμό και την κατασκευή υλικών g-C₃N₄ με βελτιστοποιημένα χαρακτηριστικά, για ποικίλες φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Έτσι, προσαρμόζοντας την απόσταση των στρωμάτων, το διάκενο ζώνης και τη χημεία της επιφάνειας, μπορεί το g-C₃N₄ να αξιοποιηθεί για την αντιμετώπιση συγκεκριμένων περιβαλλοντικών και ενεργειακών προκλήσεων, συμβάλλοντας σε ένα βιώσιμο και καθαρότερο μέλλον. [6]

1.5 Ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη

Ως μη μεταλλικός καταλύτης, το g-C₃N₄ παρουσιάζει μεγάλες δυνατότητες επίλυσης της περιβαλλοντικής ρύπανσης και της ενεργειακής κρίσης, λόγω των οπτικών του ιδιοτήτων, του χαμηλού κόστους και της εύκολης προσβασιμότητάς του. [7]

Σε μοριακό επίπεδο, στο πλαίσιο του g-C₃N₄ το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) αποτελείται κυρίως από τροχιακά N₂, ενώ το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) αποτελείται από τροχιακά N₂, N₃, C₁ και C₂. Έτσι, τα άτομα N παρέχουν τις ενεργές θέσεις οξείδωσης και αναγωγής και τα άτομα C τείνουν να παρέχουν τις ενεργές θέσεις αναγωγής στη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Ωστόσο, ο διαχωρισμός αυτών των δύο τύπων ατόμων για οξείδωση και αναγωγή είναι δύσκολος, λόγω του χημικού δεσμού που δημιουργεί τη μετατοπισμένη π-συζευγμένη δομή και μειώνει τις ενεργές θέσεις. [7]



Σχήμα 5: Κατανομή ενεργών θέσεων οξείδωσης και αναγωγής σε πλαίσια g-C₃N₄ σε μοριακό επίπεδο [7]

Ένας φωτοκαταλύτης με μεγάλη ειδική επιφάνεια έχει συνήθως πολλές ενεργές θέσεις, ωστόσο αυτός δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας που επηρεάζει τις ενεργές θέσεις. Συμβατικό g-C₃N₄ που παρασκευάζεται μέσω πύρωσης φωτοκαταλυτών που περιέχουν άζωτο, εμφανίζει στρωματική άμορφη δομή με μικρή ειδική επιφάνεια και μειωμένες ενεργές θέσεις στην επιφάνειά του. Αυτό, σε συνδυασμό με την ασθενέστερη ικανότητα προσρόφησης του υποστρώματος, μείωσαν τη μάζα και την ποσότητα των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του συμβατικού g-C₃N₄, οδηγώντας το στο να παρουσιάσει μέτρια φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. [7]

Λαμβάνοντας υπόψη τη μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του συμβατικού g-C₃N₄, η βελτίωση της ενεργού επιφάνειας είναι απαραίτητη για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Μέσω της βασικής και της υβριδικής μηχανικής μπορούν να βελτιωθούν οι ενεργές θέσεις σε συγκεκριμένη επιφάνεια, η ικανότητα προσρόφησης του υποστρώματος και η επιφανειακή επεξεργασία. [7]

1.5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ενεργές θέσεις στα πλαίσια g-C₃N₄

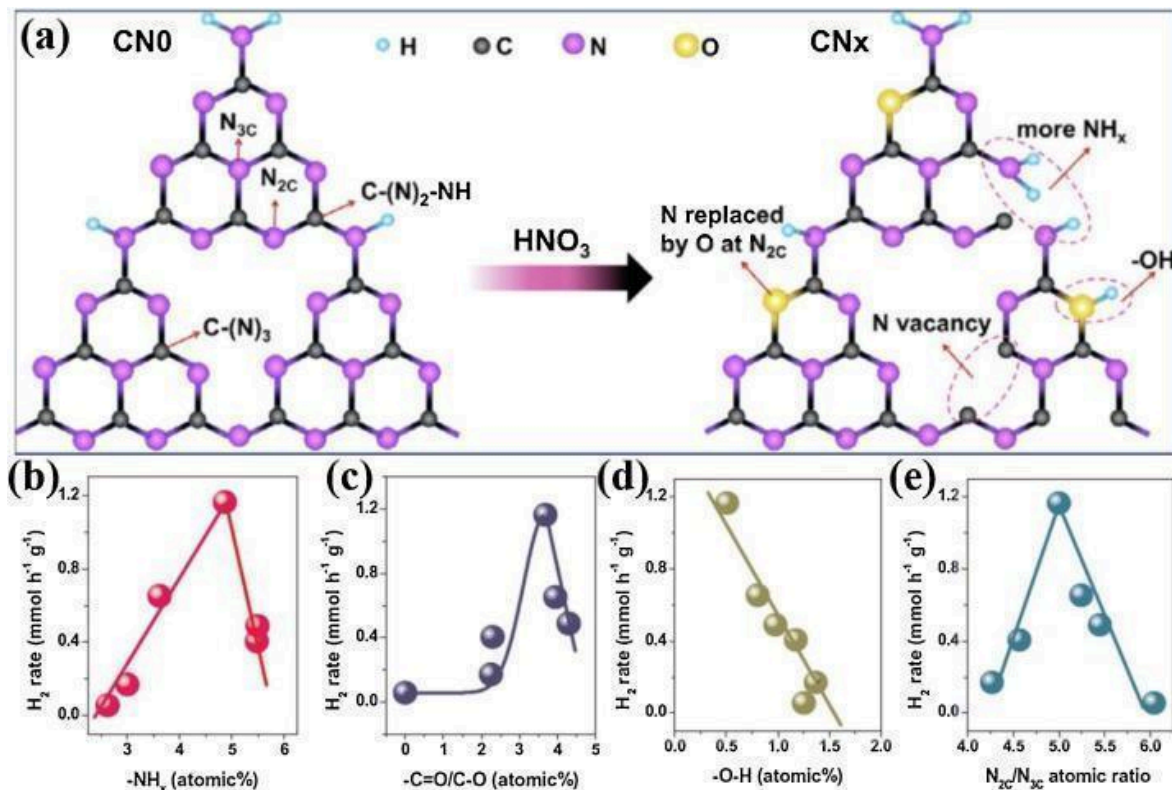
Εφόσον οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες σχετίζονται άμεσα με τις ενεργές θέσεις, η μελέτη των παραγόντων που τις επηρεάζουν είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Η βελτίωση της βασικής και της υβριδικής μηχανικής του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα είναι μία από τις μεθόδους αύξησης των ενεργών θέσεων. [7]

1.5.1.1 Βασική μηχανική

Οι στρατηγικές που έχουν προταθεί για τη βελτίωση της ποσότητας και της ποιότητας των ενεργών θέσεων χωρίζονται σε δύο κυρίως κατηγορίες: στην τροποποίηση του παραδοσιακού g-C₃N₄ και στην τροποποίηση της πρόδρομης ένωσης. [7]

1.5.1.1.1 Τροποποίηση των πρόδρομων ουσιών

Οι παραδοσιακές πρόδρομες ενώσεις τείνουν να κολλάνε μεταξύ τους για να σχηματίσουν άμορφες δομές κατά τη διάρκεια της πύρωσης, λόγω της π-π αλληλεπίδρασης μεταξύ των στρωμάτων. Αυτό περιορίζει σημαντικά τις ενεργές θέσεις του g-C₃N₄. Η εισαγωγή ορισμένων λειτουργικών ομάδων μπορεί να μειώσει τη συζυγή δομή π-π και να αλλάξει τη μορφολογία του. Διάφορες μέθοδοι τροποποίησης της πρόδρομης ένωσης έχουν προταθεί και μία από αυτές είναι μία μέθοδος υδροθερμικού συμπολυμερισμού για την παρασκευή τρισδιάστατης πορώδους δομής με μορφή νανοκλωβού. Αυτή η μέθοδος επιδεικνύει πολλές ενεργές πλευρικές ακμές και παρέχει πρόσθετες καταλυτικά ενεργές θέσεις. Η παρούσα δομή παρασκευάστηκε με επεξεργασία του παραδοσιακού πρόδρομου δικυανδιαμιδίου για την εισαγωγή λειτουργικών ομάδων ουρίας. Τα ληφθέντα δείγματα παρουσιάζουν 20,3 φορές αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σε σχέση με το συμβατικό g-C₃N₄. Η μορφολογία του λαμβανόμενου g-C₃N₄ εξαρτάται από την επιρροή της λειτουργικής ομάδας που προστίθεται. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6, μετά από επεξεργασία με νιτρικό οξύ, στην επιφάνεια του τροποποιημένου g-C₃N₄ υπήρχαν οι λειτουργικές ομάδες -NH_x, -C=O, -OH. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι ομάδες -NH_x, -C=O και το N μπορούν να λειτουργήσουν σαν ενεργές θέσεις που θα αυξήσουν τη φωτοκαταλυτική μετατροπή υδρογόνου, ενώ η ομάδα -OH συνέβαλε αρνητικά στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.



Σχήμα 6: α) μοριακές δομές του g-C₃N₄ και του τροποποιημένου g-C₃N₄

Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου από την περιεκτικότητα σε β) -NH_x γ) -C=O δ) -OH ε) αναλογία N₂/N₃

Μια άλλη μέθοδος τροποποίησης της πρόδρομης ένωσης είναι η άμεση αλλαγή της μορφολογίας της. Οι πρόδρομες ενώσεις όπως το δικυανδιαμίδιο, η μελαμίνη και η ουρία έχουν δομή σωματιδίων μικρού μεγέθους οπότε οδηγούν στο σχηματισμό άμορφου g-C₃N₄. Επομένως η μορφολογία της πρόδρομης ένωσης, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό αυτή του g-C₃N₄. Για την αλλαγή της μορφολογίας του g-C₃N₄, μέσω της αλλαγής της μορφής της πρόδρομης ένωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η υπερμοριακή αυτοσυναρμολόγηση. Ωστόσο η αύξηση της ειδικής επιφάνειας, συνοδεύεται από δομικά ελαττώματα και κενές θέσεις αζώτου. Στην πρώτη περίπτωση μπορεί να γίνει θέση ανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων φορέων ενώ στη δεύτερη μπορεί να προωθηθεί η μετανάστευση φωτογενών ηλεκτρονίων, μειώνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. [7]

1.5.1.1.2 Τροποποίηση του παραδοσιακού g-C₃N₄

Οι κύριες στρατηγικές για τον πολλαπλασιασμό των ενεργών θέσεων του g-C₃N₄, μέσω της τροποποίησης του παραδοσιακού g-C₃N₄ είναι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και η

επεξεργασία της επιφανειακής δραστηριότητας. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας παρατηρείται κατά το μετασχηματισμό του άμορφου g-C₃N₄ σε νανοφύλλα και κβαντικές κουκίδες. Η επεξεργασία της ενεργής επιφάνειας περιλαμβάνει κυρίως την εισαγωγή ενεργών λειτουργικών ομάδων. [7]

Για τη μετατροπή του άμορφου g-C₃N₄ σε νανοφύλλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η απολέπιση με χρήση οξέος, η απολέπιση με υπερήχους και η θερμική οξείδωση. Σε μελέτη που έγινε σε πολυμερή φύλλα νιτριδίου του άνθρακα, η εισαγωγή ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και αμινομάδων και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας, μπορεί να βελτιώσει το διαχωρισμό φορτίου και να παρέχει πρόσθετες ενεργές θέσεις για φωτοκατάλυση.[7]

Επιπλέον, αναφορικά με την επιφανειακή δραστηριότητα, η επεξεργασία πλάσματος χρησιμοποιεί σωματίδια υψηλής ενέργειας για να βομβαρδίσει μια επιφάνεια υλικού και να την ενεργοποιήσει. Το άμορφο g-C₃N₄ μπορεί να υποβληθεί σε τέτοιου είδους επεξεργασία, λόγω της σταθερής χημικής δομής και της σχετικά λείας επιφάνειάς του. Παράδειγμα αυτής της τεχνικής αποτελεί η επεξεργασία πλάσματος σε διάφορους τύπους ατμόσφαιρας, που έδειξε ότι η επεξεργασία πλάσματος σε ατμόσφαιρα υδρογόνου, παρέχει δομή νανοφύλλου για το g-C₃N₄ εμφανίζοντας έτσι πρόσθετες ενεργές θέσεις, καθώς επίσης εισάγονται υδρόφιλες ομάδες (CNH), για την αποτελεσματική σύλληψη μορίων νερού. Επομένως, τόσο οι φωτοκαταλυτικές ενεργές θέσεις, όσο και οι θέσεις προσρόφησης του υποστρώματος αυξάνονται, άρα η μέθοδος θεωρείται αποδοτική. [7]

1.5.1.2 Υβριδική μηχανική

Καθώς το συμβατικό g-C₃N₄ έχει λίγες ενεργές θέσεις λόγω της άμορφης δομής και του σταθερού συζευγμένου π συστήματος, η βελτίωση των δυνατοτήτων του φωτοκαλύτη μέσω της υβριδικής μηχανικής, μπορεί να επιτευχθεί με τη βοήθεια εξωτερικών δυνάμεων. Το ντόπινγκ και η σύνθεση είναι οι κύριες μέθοδοι. [7]

Παρά την ευρεία χρήση του g-C₃N₄ λόγω των ιδιοτήτων του, η ικανότητα προσρόφησης σε κάποια υποστρώματα είναι ελλιπής, εξαιτίας των ανεπαρκών θέσεων προσρόφησης. Επομένως, το ντόπινγκ με άτομο με ειδική προσρόφηση στο υπόστρωμα της αντίδρασης, μπορεί να αυξήσει τις θέσεις προσρόφησης του g-C₃N₄, άρα και τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια. Παράδειγμα αποτελεί το εξαιρετικά κρυσταλλωμένο χλωριούχο λίθιο, που παρασκευάζεται με τη μέθοδο του τηγμένου άλατος. Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού

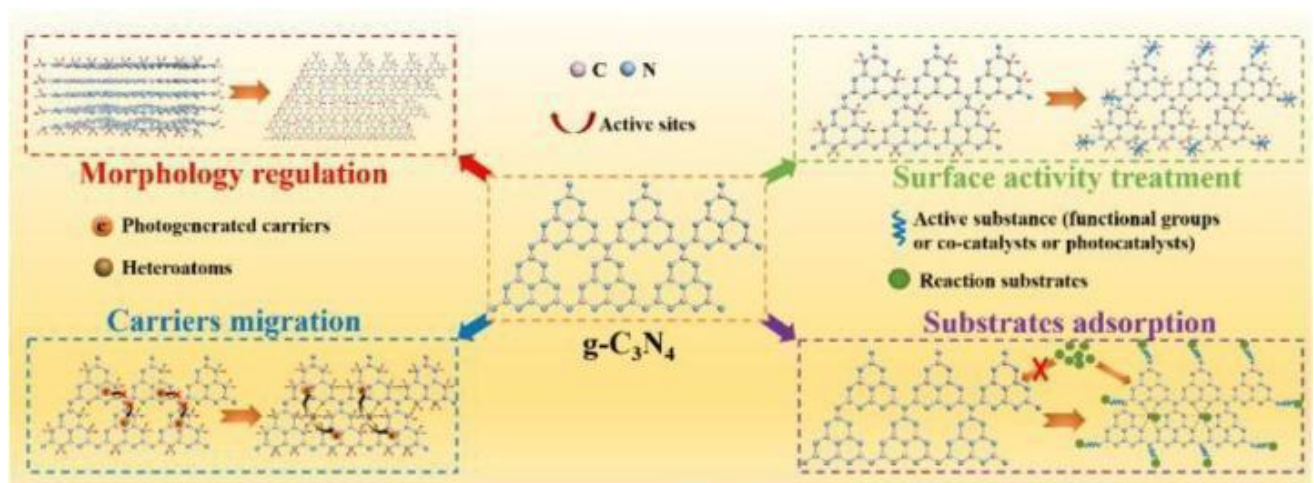
δείχνουν ότι το ντόπινγκ με τα ανιόντα χλωρίου, αυξάνει τη χωρητικότητα προσρόφησης του υποστρώματος, εξαιτίας της δέσμευσης των ανιόντων χλωρίου από το δισθενή μόλυβδο. Το παραχθέν LiCl-CN παρουσιάζει μορφολογία κοίλου σωλήνα. [7]

Διάφορα μέταλλα ή αμέταλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως ιώδιο, φωσφόρος, βόριο, οξυγόνο και θείο και οδηγούν σε βελτιωμένη απόδοση στην παραγωγή H₂, λόγω της τροποποίησης της ηλεκτρονικής δομής. Η χρήση του αμέταλλου βορίου οδηγεί σε μία ντοπαρισμένη δομή του g-C₃N₄ που εμφανίζει σιδηρομαγνητική 2D νανοδομή, που επιβεβαιώνεται με μετρήσεις DFT. Ντοπαρισμένα με βόριο νανοφύλλα g-C₃N₄ που παρασκευάστηκαν με θερμική συμύκνωση ενός σταδίου, οδήγησαν σε καταλύτη με καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για το H₂. Ντοπαρισμένα με κάλιο υπέρλεπτα νανοφύλλα g-C₃N₄ έδειξαν καλύτερο ποσοστό παραγωγής H₂ σε σύγκριση με το παρθένο g-C₃N₄, περίπου 13,1 φορές μεγαλύτερο, έχοντας κβαντική απόδοση 6,98% στα 420 nm. Η μεγαλύτερη αποδοτικότητα τους οφείλεται στη δημιουργία και το διαχωρισμό του φορτίου και τη μεγάλη διάρκεια ζωής των φωτοπαραγόμενων φορέων. [5]

Η σύνθεση συν- καταλυτών μπορεί επίσης να είναι αποδοτική στην αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα, που είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, ο σχηματισμός ετεροδομών είναι αποδοτικός. Αυτό προτιμάται γιατί η χρήση καταλύτη ενός συστατικού, δε μπορεί εύκολα να οδηγήσει σε αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, λόγω της χαμηλής αποδοτικότητας διαχωρισμού ηλεκτρονίων και οπών σε μεμονωμένους φορείς φορτίου. Παράδειγμα αποτελεί η προετοιμασία, μέσω της σύνθεσης τηγμένου άλατος, κρυσταλλικού g-C₃N₄ στηριγμένο σε γραφένιο. Η μελέτη αυτή τόνισε την εισαγωγή του γραφενίου για να βελτιωθεί η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και κατά συνέπεια η προσρόφησή του. [7]

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι η μορφολογία είναι ένας σημαντικός παράγοντας που περιορίζει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του g-C₃N₄, λόγω της στοιβαγμένης άμορφης δομής του. Οι ενεργές θέσεις απαντώνται συνήθως στις ακμές, στα ακόρεστα βηματικά τμήματα (steps), στις επιφανειακές ταράτσες (terraces), στις ασυνέχειες και τα γωνιακά άτομα. Το συμβατικό g-C₃N₄ έχει λίγες ενεργές επιφανειακές θέσεις. Αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια, μέσω της αλλαγής της μορφολογίας, αυξάνεται η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στο g-C₃N₄ και του υποστρώματος αντίδρασης, αυξάνοντας έτσι

τις ενεργές θέσεις στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Επιπλέον, ο γρήγορος ανασυνδυασμός των φωτοπαραγόμενων φορέων, επίσης περιορίζει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, γεγονός που οφείλεται στο ότι τα συζευγμένα N1 άτομα, δεν μπορούν να μεταφέρουν φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια ανάμεσα στις δομικές μονάδες, άρα οι ενεργές επιφανειακές θέσεις δεν έχουν επαρκή φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια. Ωστόσο, το ντόπινγκ με ετεροάτομα μπορεί να ενισχύσει τη μεταφορά των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων μεταξύ των δομικών μονάδων, ενισχύοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. [7]



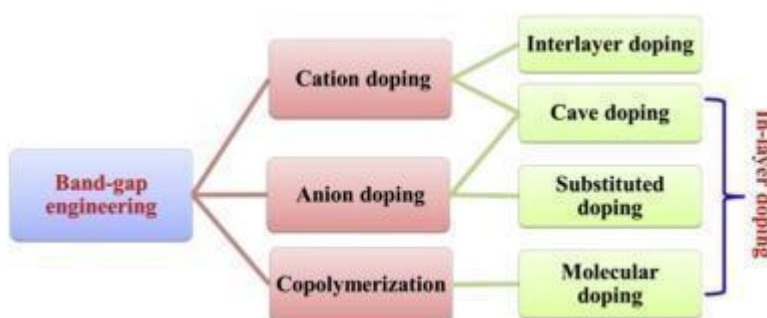
Σχήμα 7: Πιθανοί μηχανισμοί ενεργών θέσεων, για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [7]

1.6 Στρατηγικές σχεδιασμού καταλυτών με βάση το $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Λόγω των μειονεκτημάτων του, το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Για το λόγο αυτό γίνεται μεγάλη προσπάθεια βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής του ικανότητας, με τη χρήση διαφόρων στρατηγικών σχεδιασμού, που περιλαμβάνουν τη μηχανική διακένου ζώνης, τον έλεγχο ελαττωμάτων, την προσαρμογή της υψής των πόρων, το συντονισμό διαστάσεων, την ευαισθητοποίηση της επιφάνειας, της κατασκευής ετεροδομών, τη χρήση συν-καταλύτη και νανοάνθρακα. [8]

1.6.1 Μηχανική διακένου ζώνης

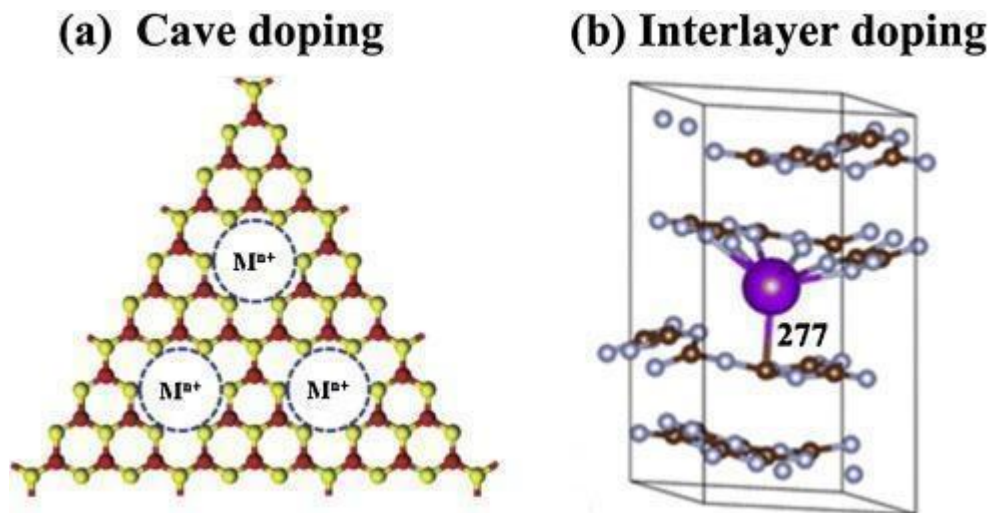
Το ιδανικό διάκενο ζώνης για έναν ημιαγωγό είναι ~2.0 eV. Τα 2.7 eV που εμφανίζει το g-C₃N₄ το κάνουν να μπορεί να αξιοποιήσει μόνο το ηλιακό φως με μήκος κύματος μικρότερο των 460nm. Για το λόγο αυτό στρατηγικές όπως το ντόπινγκ με ένα άτομο (μέταλλο ή αμέταλλο) ή ο συμπολυμερισμός, έχει αποδειχθεί ότι ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση. [8]



Σχήμα 8: Μηχανική διακένου ζώνης για το g-C₃N₄ [8]

Σύμφωνα με το σχήμα 8, υπάρχουν δύο είδη κατιονικού ντόπινγκ, το ντόπινγκ κοιλοτήτων και των ενδιάμεσων στρωμάτων. Τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να ενσωματωθούν σε μεγάλες κοιλοότητες (τριγωνικοί πόροι) μεταξύ των συνδεδεμένων δομών τριαζίνης στο επίπεδο του g-C₃N₄, μέσω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων συντονισμού μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ατόμων αζώτου, όπως φαίνεται στο σχήμα 9. Αυτό είναι το ονομαζόμενο ντόπινγκ κοιλοτήτων. Ιόντα μετάλλων μετάπτωσης που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι Fe³⁺, Zn²⁺, Mn³⁺, Co³⁺, Ni³⁺ και Cu²⁺. Το ντόπινγκ με λευκόχρυσο και παλλάδιο μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την κινητικότητα του φορέα, να περιορίσει το διάκενο ζώνης και να ενισχύσει την απορρόφηση του φωτός. Το ντόπινγκ κοιλοτήτων με αλκαλιμέταλλα όπως λίθιο, νάτριο και κάλιο, προκαλεί ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου σε διαφορετικές παρεμβλλόμενες περιοχές, αυξάνει τη συγκέντρωση του ελεύθερου φορέα, βελτιώνει τη μεταφορά φορτίου και το ρυθμό διαχωρισμού. Πιστεύεται ότι τα άτομα καλίου μπορούν να γεφυρώσουν τα δύο γειτονικά στρώματα g-C₃N₄ τα οποία οδηγούν σε στενό διάκενο ζώνης, σε εκτεταμένα συζευγμένα π συστήματα και στη θέση της ζώνης σθένους με θετική μετατόπιση, επιτυγχάνοντας έτσι αυξημένη συλλογή ορατού φωτός, αποτελεσματικό

διαχωρισμό φορτίου και ισχυρή ικανότητα οξείδωσης. Αντίθετα, το ντόπινγκ με νάτριο, παρουσιάζει υψηλό ρυθμό ανασυνδυασμού φορέων, με αποτέλεσμα τη μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση. [8]

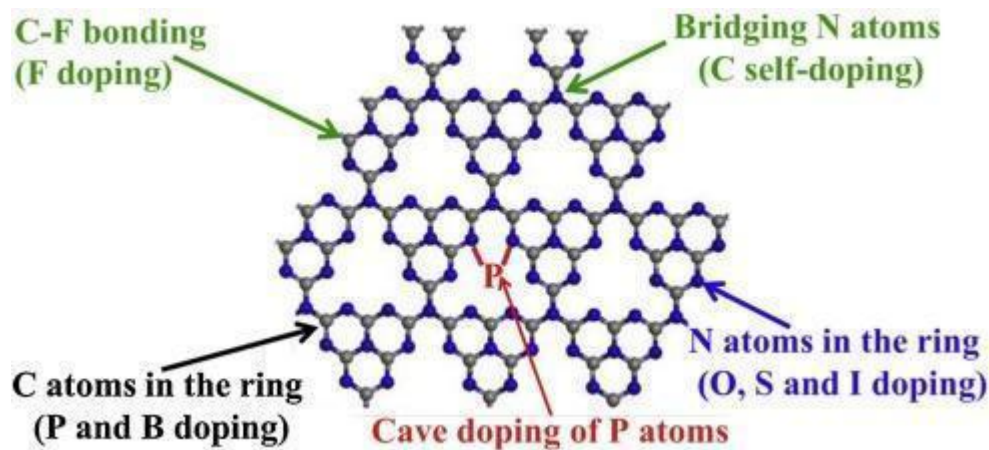


Σχήμα 9: Δύο είδη ντόπινγκ στο πλαίσιο του g-C₃N₄ a) ντόπινγκ κοιλοτήτων, b) ντόπινγκ μεταξύ στρωμάτων [8]

Εκτός από τα μέταλλα, σε αυτή τη διεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αμέταλλα. Σχεδόν όλο το μη μεταλλικό ντόπινγκ (S, P, B, O, C, I), θα μπορούσε να μειώσει το διάκενο ζώνης και να ενισχύσει την ικανότητα συγκομιδής φωτός. Το ντόπινγκ με άνθρακα μπορεί να αντικαταστήσει τα γεφυρωτά άτομα N, ενώ το ντόπινγκ με O, S και I μπορεί να αντικαταστήσει τα άτομα N στους αρωματικούς δακτυλίους τριαζίνης. Το ντόπινγκ με αυτά τα στοιχεία προωθεί τη μετεγκατάσταση των π συζευγμένων ηλεκτρονίων για τη βελτίωση της αγωγιμότητας, της κινητικότητας και του διαχωρισμού των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων. Αντιθέτως, το ντόπινγκ με P και B οδηγεί στο σχηματισμό ισχυρών θέσεων Lewis στη βασική επιφάνεια, λόγω της εγγενούς πόλωσης του δεσμού P-N και της μετεγκατάστασης ενός επιπλέον μονήρους ηλεκτρονίου σε άτομο P, πλούσιο σε ηλεκτρόνια. Το ντόπινγκ με P στα πορώδη νανοφύλλα g-C₃N₄ έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να μειώσει δραστικά το διάκενο ζώνης από 2,98 σε 2,66 eV και να προωθήσει τη φωτοδιέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους του ντοπαρισμένου με P g-C₃N₄, λόγω της δημιουργίας κενών ενεργειακών καταστάσεων εντός του ενεργειακού χάσματος, οι οποίες εντοπίζονται κάτω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας του g-C₃N₄ και προκύπτουν από υβριδισμό

των C 2s₂p, N 2s₂p και P 3s₃p, βελτιώνοντας την απορρόφηση του ορατού φωτός. Τα άτομα S και B, έχει βρεθεί ότι αντικαθιστούν τα άτομα C και N στους δακτυλίους αντίστοιχα. Το ντόπινγκ με F επιτυγχάνει το σχηματισμό δεσμού C-F, μειώνοντας έτσι το διάκενο ζώνης. [8]

Θα πρέπει ωστόσο να τονιστεί ότι το υπερβολικό ντόπινγκ με μέταλλα ή αμέταλλα στοιχεία, μπορεί να είναι επιζήμιο για την ενίσχυση της φωτοκατάλυσης, επειδή μπορεί να λάβει χώρα επιπλέον ανασυνδυασμός ζευγών ηλεκτρονίων- οπών. [8]



Σχήμα 10: Πιθανές υποκατεστημένες θέσεις μη μεταλλικού ντόπινγκ σε στρώμα g-C₃N₄ [8]

Ο συμπολυμερισμός σε μοριακό επίπεδο επίσης χρησιμοποιήθηκε για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του g-C₃N₄, μέσω της ταυτόχρονης διαμόρφωσης του διακένου ζώνης, των ηλεκτρονικών δομών, των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του. Πιστεύεται ότι η τροποποίηση μέσω του συμπολυμερισμού με αρωματικές ενώσεις ή οργανικά πρόσθετα, μπορεί να αυξήσει την επιθυμητή μετατόπιση των π-συζευγμένων ηλεκτρονίων και να μεγιστοποιήσει έτσι τις φωτοχημικές ιδιότητες. Τα συντονισμένα κενά ζώνης της τρια-s-τριαζίνης που κυμαίνονται από 2,67 έως 1,58 eV μπορούν να επιτευχθούν με το συμπολυμερισμό του διακυανδιαμιδίου και διαφορετικές περιεκτικότητες βαρβιτουρικού οξέος. Τα νανοφύλλα g-C₃N₄ που παρασκευάζονται με τη συμπύκνωση της ουρίας και του θειοφενίου, μπορούν να επιτύχουν την υψηλότερη απόδοση για την παραγωγή υδρογόνου στα 420 nm. Αντιθέτως, το μοριακό ντόπινγκ με ένα πυρομεταλλικό διανυδρίτη με έλλειψη ηλεκτρονίων, μπορεί να ενισχύσει την ικανότητα φωτοοξειδωσης, λόγω της

μείωσης τόσο των θέσεων στη ζώνη αγωγιμότητας όσο και στη ζώνη σθένους. Συνοψίζοντας, ο συμπολυμερισμός παρέχει περισσότερες δυνατότητες για σχεδιασμό αποτελεσματικών πολυμερών φωτοκαταλυτών με επιθυμητές ηλεκτρικές ιδιότητες και διάκενο ζώνης μέσω της ενσωμάτωσης οργανικών μορίων, προσφέροντας πληροφορίες για το μηχανισμό της ετερογενούς κατάλυσης των οργανικών ημιαγωγών σε μοριακά επίπεδα. [8]

1.6.2 Έλεγχος δομικών ατελειών

Υπάρχει η γενική παραδοχή πως η δραστηριότητα των φωτοκαταλυτών μπορεί να βελτιωθεί μέσω της βελτίωσης της κινητικότητας και του διαχωρισμού φορτίου-φορέα, που προκύπτουν από την ενισχυμένη κρυσταλλικότητα του g-C₃N₄. Πέραν της κρυσταλλικότητας όμως, ερευνάται εκτενώς η δημιουργία άμορφων δομών και κενών θέσεων αζώτου, που συμβάλλουν στη βελτίωση της δραστηριότητας στο ορατό φως, εξαιτίας της εκτεταμένης προσφόρησης και της αυξημένης διάρκειας ζωής των φορέων και του φορτίου. Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, αποδείχθηκε ότι οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις των δεσμών υδρογόνου και των δυνάμεων van der Waals του άμορφου g-C₃N₄ μπορούν να διαταραχθούν κατά την επεξεργασία στους 620°C και ατμόσφαιρα Ar, δημιουργώντας έτσι άμορφο g-C₃N₄ με μικρότερο εύρος σειράς. Με αυτό τον τρόπο το διάκενο ζώνης μπορεί από 2,7 να πάει στα 1,9 eV. [8]

Σε ατμόσφαιρα H₂, NH₃ ή κενού και σε υψηλή θερμοκρασία, μπορούν να δημιουργηθούν κενά άνθρακα ή αζώτου, μειώνοντας και πάλι το διάκενο ζώνης και βελτιώνοντας τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Η δημιουργία των κενών αζώτου, μπορεί να διευρύνει το εύρος απορρόφησης του ορατού φωτός και να αναστείλει το γρήγορο ανασυνδυασμό φορέων και φορτίων. Επίσης, σε ατμόσφαιρα NH₃ με θερμική επεξεργασία μπορούν να παραχθούν νανοφύλλα g-C₃N₄ με υψηλό πορώδες και κενά άνθρακα, μέσω της χάραξης των θέσεων του άνθρακα στο πλέγμα από τις δραστικές ρίζες που προκύπτουν από την αποσύνθεση της NH₃. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η κρυσταλλικότητα του g-C₃N₄. Ωστόσο, τα υπερβολικά πολλά κενά αζώτου, μπορεί να έχουν το αντίθετο από το επιθυμητό αποτέλεσμα, καθώς μπορούν να περιορίσουν την έκλυση υδρογόνου. [8]

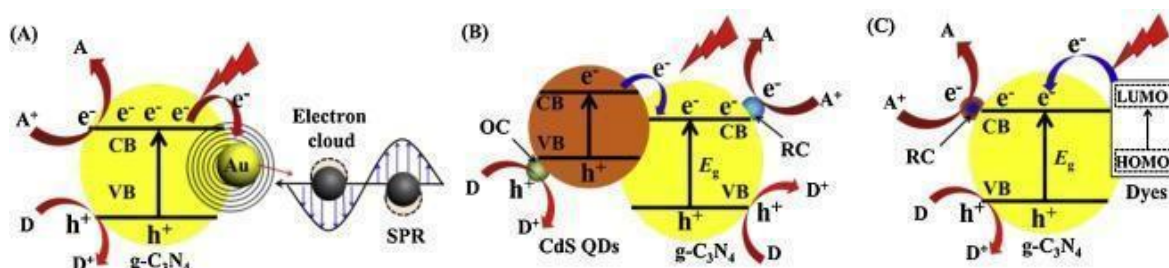
1.6.3 Ρύθμιση διαστάσεων

Οι ημιαγωγοί με νανοδομές g-C₃N₄ μπορεί να εμφανίζουν πλεονεκτήματα συγκριτικά με το άμορφο g-C₃N₄, όπως η μεγαλύτερη επιφάνεια και διαλυτότητα και η συντονιζόμενη ηλεκτρονική δομή του. Ο διαχωρισμός φορτίου μπορεί να επιτευχθεί ταχύτερα στα εξαιρετικά λεπτά νανοφύλλα g-C₃N₄ καθώς οι φορείς φορτίου μπορούν γρήγορα να φτάσουν στην οξειδοαναγωγική επιφάνεια, σε σύγκριση με το παραδοσιακό 3D g-C₃N₄. Η αποτελεσματικότητα και η εκλεκτικότητα σε αντιδράσεις όπως η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα και του οξυγόνου, μπορεί να βελτιωθεί, ελέγχοντας τον αριθμό των στρωμάτων χωρίς την αλλαγή της ατομικής δομής. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι η δομή και η μορφολογία του καταλύτη είναι χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις εφαρμογές του φωτοκαταλύτη, γι αυτό και ο έλεγχος των διαστάσεων του στοχεύει στην καταλυτική δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα, μέσω των φυσικών του διαστάσεων. Η πιο πολλά υποσχόμενη δομή για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές αποδεικνύεται το 2D εξαιρετικά λεπτό νανοφύλλο g-C₃N₄, ενώ υπάρχουν και οι 0D κβαντικές κουκίδες, οι 1D νανοσωλήνες/νανοράβδους/ νανοςύρματα και οι 3D δομές. [8]

Τα νανοφύλλα μπορούν να παραχθούν με δύο διαφορετικούς τρόπους: top-down απολέπιση του στρωματοποιημένου άμορφου g-C₃N₄ και bottom-up συναρμολόγησης πρόδρομων ενώσεων σε 2D μορφή. Έχει αποδειχθεί ότι τα μονοστρωματικά ή με λίγα στρώματα νανοφύλλα g-C₃N₄, εμφανίζουν μεγαλύτερη επιφάνεια. Αυτά μπορούν να παραχθούν μέσω υγρής απολέπισης άμορφου στρωματοποιημένου g-C₃N₄ με υπερήχους. Ως διαλύτες για τη διεργασία αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν το νερό, η ακετόνη, η μεθανόλη, η αιθανόλη, η 1-ισοπροπανόλη, το διμεθυλοφορμαμίδιο, το ακετονιτρίλιο, η N-μεθυλο-πυρολιδόνη και το 1,4-διοξάνιο, που έχουν την κατάλληλη επιφανειακή ενέργεια για να υπερνικηθούν οι ασθενείς δυνάμεις van der Waals μεταξύ των στρωμάτων και να μετατραπεί σε 2D νανοφύλλα. Η παραπάνω διεργασία περιλαμβάνει μειονεκτήματα όπως η χρήση οργανικών διαλυτών, το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για να γίνει η απολέπιση με υπερήχους και η χαμηλή απόδοση. Η χημική απολέπιση σε όξινο ή αλκαλικό διάλυμα μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό νανοφύλλων g-C₃N₄ μονής στοιβάδας με αρνητικά φορτισμένο καρβοξύλιο και θετικά φορτισμένες ομάδες -NH₂/NH₃⁺. Αυτή η διεργασία μπορεί να μειώσει το χρόνο χρήσης υπερήχων από 10 σε 2 ώρες. [8]

1.6.4 Επιφανειακή ευαισθητοποίηση

Η επιφανειακή ευαισθητοποίηση περιλαμβάνει τεχνικές όπως τα πλασμονικά μέταλλα, την ευαισθητοποίηση μέσω κβαντικών κουκίδων και τις οργανικές χρωστικές. Στόχος της είναι η βελτίωση της απορρόφησης του ορατού φωτός από τους ημιαγωγούς με βάση το g-C₃N₄. Ευγενή μέταλλα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, καθώς λειτουργούν ως παγίδες ηλεκτρονίων, συν- καταλύτες αναγωγής και φωτοευαισθητοποιητές, ενισχύοντας την απορρόφηση του ορατού φωτός. Σε πειράματα που διεξήχθησαν, νανοσωματίδια Ag εναποτέθηκαν σε νανοφύλλα g-C₃N₄ και η φωτοκαταλυτική παραγωγή του H₂ ήταν σημαντικά βελτιωμένη. Η τροποποίηση με κβαντικές κουκίδες μπορεί να επιφέρει πολλαπλάσια ενίσχυση στην παραγωγή H₂, εξαιτίας της αυξημένης απορρόφησης του ορατού φωτός και του ενισχυμένου διαχωρισμού φορτίου. Τέλος, διάφορα είδη οργανικών χρωστικών, όπως το φθαλοκυανικό μαγνήσιο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σχηματίσουν ετεροδομές με το g-C₃N₄. Η χρήση της μονοστρωματικής χρωστικής μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ λόγω της δημιουργίας, μεταφοράς και χρήσης φορτίου, ωστόσο θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή, καθώς ένα πολύ πυκνό στρώμα της χρωστικής μπορεί να οδηγήσει σε κάλυψη των δραστικών θέσεων του καταλύτη και συνεπώς σε μείωση της δραστηριότητάς του. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για περαιτέρω μελέτη φαίνεται να συγκεντρώνει η ταυτόχρονη ευαισθητοποίηση του g-C₃N₄ από δύο οργανικές χρωστικές ή ανόργανους φωτοευαισθητοποιητές. [8]



Σχήμα 11: Μηχανισμοί ευαισθητοποίησης φωτοκαταλυτών g-C₃N₄ με a) πλασμονικά μέταλλα b) κβαντικές κουκίδες c) οργανικές χρωστικές [8]

1.6.5 Δημιουργία ετεροεπαφών

Τα είδη ετεροεπαφών που μπορούν να σχηματιστούν και να ενισχύσουν το διαχωρισμό φορτίου και κατά συνέπεια τη δραστηριότητα του καταλύτη, είναι τέσσερα: επαφές Schottky

και ετεροεπαφές τύπου I, II και III. Από αυτές, οι τύπου II και οι Schottky επιτυγχάνουν σε μεγαλύτερο βαθμό το διαχωρισμό οπών και φορτίου. Στις ετεροεπαφές τύπου II, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του ημιαγωγού με τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας. Αντίθετα, στο Z-scheme το πού θα λάβουν χώρα οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις εξαρτάται από τις επιφανειακές ιδιότητες που εμφανίζει ο ημιαγωγός με την υψηλότερη ενεργειακή στάθμη ζώνης σθένους και αγωγιμότητας. Τα Z-scheme με βάση το g-C₃N₄ εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως υψηλή οξειδοαναγωγική ικανότητα, σταθερότητα και υψηλή αποδοτικότητα στο διαχωρισμό φορτίου, χαρακτηριστικά που τα καθιστούν πιο αποδοτικά σε σχέση με το απλό g-C₃N₄. [8]

Στις ετεροεπαφές τύπου I, ο ημιαγωγός I εμφανίζει υψηλότερο διάκενο ζώνης από τον ημιαγωγό II. Η ζώνη σθένους του ημιαγωγού II πρέπει να βρίσκεται πιο πάνω από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού I, ενώ ταυτόχρονα, η ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού II θα πρέπει να είναι κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού I. Έτσι, τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού I μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού II και οι οπές της ζώνης σθένους του ημιαγωγού I στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού II. Σε πείραμα που μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CH₄, με σύστημα ετεροεπαφής τύπου I με AgCl και g-C₃N₄, παρατηρήθηκε χαμηλότερος ρυθμός ανασυνδυασμού και βελτιωμένος διαχωρισμός φορτίου, που οδήγησαν σε βελτιωμένη καταλυτική δραστηριότητα. [22]

Στις ετεροεπαφές τύπου II, η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους του ημιαγωγού I είναι υψηλότερα από του ημιαγωγού II, κι έτσι τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού I μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού II, ενώ οι οπές από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού I στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού II. Με το σχηματισμό ετεροεπαφών τύπου II, εμποδίζεται ο ανασυνδυασμός των ηλεκτρονίων και των οπών εξαιτίας του γρήγορου διαχωρισμού φορτίου. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του g-C₃N₄, το φως ενεργοποιεί το g-C₃N₄ και ο άλλος ημιαγωγός λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων ή οπών. Σε πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια TiO₂ με σύστημα ετεροεπαφής τύπου II με το g-C₃N₄, η ικανότητα προσρόφησης αυξήθηκε κατά 7 φορές. Η απόδοση ως προς το προϊόν της αντίδρασης, ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή κατά τη μεμονωμένη χρήση είτε TiO₂ είτε g-C₃N₄. [22]

Στην περίπτωση του Z-scheme, φαίνεται πως οι καταλύτες που έχουν σχεδιαστεί έτσι, εμφανίζουν υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση. Τα ηλεκτρόνια και στους δύο ημιαγωγούς διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ οι οπές παραμένουν στη ζώνη σθένους. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια με χαμηλή ικανότητα αναγωγής μεταβαίνουν από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού I στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού II και ανασυνδυάζονται με τις οπές του ημιαγωγού II. Οι αντιδράσεις αναγωγής λαμβάνουν χώρα στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού I και οι αντιδράσεις οξείδωσης στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού II. Στους φωτοκαταλύτες αυτού του είδους, οι δύο ημιαγωγοί έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω διόδων που προσομοιάζουν το σχήμα Z, ενώ εμφανίζουν και το καλύτερο δυναμικό οξειδοαναγωγής. Στους φωτοκαταλύτες με το g-C₃N₄, θα πρέπει τόσο η ζώνη σθένους, όσο και η ζώνη αγωγιμότητας να βρίσκεται χαμηλότερα από τον άλλο ημιαγωγό που συμμετέχει στο σχηματισμό Z-scheme. Για παράδειγμα, όταν το g-C₃N₄ σχηματίζει ετεροεπαφή με τον αιματίτη (α-Fe₂O₃) η απόδοση της μετατροπής του CO₂ σε CO είναι κατά 2.64 φορές μεγαλύτερη, από όταν χρησιμοποιείται καθαρό g-C₃N₄. [22]

Στην ετεροεπαφή Schottky, τα ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό I διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και οι οπές παραμένουν στη ζώνη σθένους. Έπειτα τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού I μετακινούνται στο μέταλλο και ανάγονται. Αναφορικά με το g-C₃N₄, οι ετεροεπαφές Schottky μπορεί να είναι με βάση κάποιο μέταλλο, σουλφίδια ή τον άνθρακα. Νανοφύλλα g-C₃N₄ σε συνδυασμό με κράμα Au-Cu χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του CO₂ σε CH₃CH₂OH και παρατηρήθηκε καλύτερος διαχωρισμός φορτίου και μειωμένος ανασυνδυασμός, επομένως η απόδοση της αντίδρασης αυξήθηκε. [22]

Η αύξηση της επιφάνειας επαφής μπορεί να συμβάλει στην ικανοποιητική μεταφορά φορτίου και στο διαχωρισμό του. Η διεπιφάνεια επαφής 2D-2D είναι αυτή που εμφανίζει τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής και καθιστά πιο αποτελεσματικό το διαχωρισμό φορτίου, σε σύγκριση με τις 0D-1D και 1D-2D. [8]

1.6.6 Εναπόθεση συν-καταλύτη

Όπως είναι γνωστό, το g-C₃N₄ έχει υψηλό ρυθμό ανασυνδυασμού φορτίου και οπών γι αυτό και περιορίζεται η δραστηριότητά του ως φωτοκαταλύτης. Αυτός ο υψηλός ρυθμός μπορεί να

υπερνικηθεί με την εναπόθεση συν- καταλύτη στην επιφάνεια του g-C₃N₄ μέσω της οποίας βελτιώνεται ο διαχωρισμός φορτίου και ενισχύεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Επιπλέον, η χρήση συν-καταλύτη μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων από την αντίδραση φωτοαναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Οι καταλύτες αυτοί μπορεί να είναι ευγενή μέταλλα, αδρανή μέταλλα, αμέταλλα και υβριδικά (nano carbons). Αναφορικά με την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, οι συν- καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως ο Pt, τα σύμπλοκα Ru, LDH, MOFs, φωσφορικά και ο άνθρακας. [8]

1.6.6.1 Ντόπινγκ με μέταλλα

Η προσθήκη μετάλλων στο g-C₃N₄ επηρεάζει τα φάσματα απορρόφησης, το διάκενο ζώνης και τη φωτοαναγωγή του του CO₂ σε CO. Σύμφωνα με τη μέθοδο DRS, η ικανότητα απορρόφησης φωτός για το ντοπαρισμένο και το καθαρό g-C₃N₄ εμφανίζει διαφορές στην περιοχή UV-Vis. Η απόκριση του ντοπαρισμένου με αλκάλια g-C₃N₄ παρατηρήθηκε σε μεγαλύτερο μήκος κύματος σε σχέση με το καθαρό, εξαιτίας των αλλαγών που προκύπτουν λόγω του ντόπινγκ στην ηλεκτρονική δομή, ενώ παράλληλα παρατηρείται ότι το ντοπαρισμένο g-C₃N₄ εμφανίζει μεγαλύτερο εύρος απορρόφησης. Επίσης, το ντοπαρισμένο με Rb και K g-C₃N₄ εμφανίζει πτώση της ενέργειας διακένου ζώνης και καθίστανται ικανά να απορροφούν το ορατό φως. [22]

Εκτός από τα αλκαλιμέταλλα, ντόπινγκ μπορεί να γίνει και με μέταλλα μετάπτωσης. Η εισαγωγή Mo στη δομή διευρύνει την περιοχή φασματικής απόκρισης και βελτιώνει το διαχωρισμό φορέα φορτίου και οδηγεί τελικά σε σημαντική αύξηση στη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο και μονοξείδιο του άνθρακα. [22]

Έχει μελετηθεί επίσης η επίδραση του ντόπινγκ Cr και Fe σε g-C₃N₄ με πρόσμιξη B και αποδείχθηκε ότι η απόκριση στη ζώνη του ορατού φωτός ήταν βελτιωμένη και ο ρυθμός ανασυνδυασμού μειώθηκε σημαντικά. Αυτά είχαν ως αποτέλεσμα την επιλεκτική παραγωγή CO από το CO₂. Σύμφωνα με το μηχανισμό της αντίδρασης, τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του B-CN μεταφέρονται στο μέταλλο μετάπτωσης, ανάγοντας το CO₂ και μετατρέποντάς το σε CH₄ και CO. [22]

1.6.6.2 Ντόπινγκ με αμέταλλα

Όπως και το ντόπινγκ με μέταλλα, έτσι και στην περίπτωση των αμετάλλων, στόχος είναι η μείωση του διακένου ζώνης. Αν κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας αντικατασταθούν στη δομή του g-C₃N₄ άτομα N ή C από άτομα O, θα μεταβληθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητές του. Σε πείραμα που διεξήχθη και παρασκευάστηκαν νανοσωλήνες g-C₃N₄ ντοπαρισμένοι με O, παρατηρήθηκε αυξημένος ρυθμός παραγωγής CH₃OH από το CO₂. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε, εμφάνισε μεγάλη ειδική επιφάνεια με αρκετές ενεργές θέσεις, αυξάνοντας έτσι την ικανότητα προσρόφησης του CO₂. Επιπλέον παρατηρήθηκε βελτιωμένη ικανότητα προσρόφησης φωτός και μείωση του διακένου ζώνης. [22]

Στην περίπτωση του ντοπαρισμένου με S g-C₃N₄, το S απαντάται στο πλέγμα με τη μορφή δεσμών C-S, και η ειδική επιφάνεια του καταλύτη είναι μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού g-C₃N₄. Επιπλέον, εμφανίζει καλύτερη απορρόφηση φωτός κυρίως στην περιοχή UV. Τα κύρια προϊόντα που προκύπτουν από την αναγωγή του CO₂ στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η CH₃CHO και το CH₄ και η μετατροπή του είναι υψηλότερη σε σχέση με το καθαρό g-C₃N₄. Υπάρχει επίσης το ντοπαρισμένο με C και O g-C₃N₄ το οποίο μπορεί να έχει τρεις διαφορετικές δομές, ανάλογα με την ποσότητα των προσμίξεων. Ο συγκεκριμένος καταλύτης εμφανίζει υψηλή υδροφιλικότητα που ενισχύει την προσρόφηση H₂O και CO₂ στην επιφάνειά του και μετατρέπει το CO₂ σε CO, ενώ εμφανίζει και σταθερότητα ακόμα και μετά από τέσσερις καταλυτικούς κύκλους. [22]

1.6.7 Εναπόθεση νανοάνθρακα

Διάφορα υλικά με βάση τον άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ντόπινγκ του g-C₃N₄ με στόχο να υπερνικήσουν τα μειονεκτήματα του g-C₃N₄ και να αυξήσουν τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, να μειώσουν το διάκενο ζώνης και να αυξήσουν την προσρόφηση. Για παράδειγμα η χρήση γραφενίου (2D νανοφύλλο), ευνοεί τη μεταφορά φορτίου, αναστέλλει τον ανασυνδυασμό φορτίου και βελτιώνει τη δραστηριότητα του καταλύτη στην παραγωγή H₂. [8]

1.7 Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO_2

Για πρώτη φορά η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 αναφέρθηκε από τον Halmann το 1978. Καθώς το CO_2 αποτελεί ένα πολύ σταθερό μόριο, άρα απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας για τη μετατροπή του σε άλλα προϊόντα, πολλοί ήταν οι καταλύτες που μελετήθηκε η χρήση τους, όπως CdS , ZnO , GaP , SiC , TiO_2 . Τα προϊόντα που μπορούν να προκύψουν από την αντίδραση είναι πολλά, όπως CO , CH_4 , HCOOH , CH_3OH και άλλα. Καθώς όμως οι διαθέσιμοι καταλύτες για την αντίδραση, εμφανίζουν χαμηλούς ρυθμούς μετατροπής και χαμηλή επιλεκτικότητα, ήταν αναγκαίο να μελετηθεί η χρήση διαφορετικών καταλυτών. Το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ μελετήθηκε αρχικά για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του νερού, ωστόσο στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε και για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 . [22]

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 περιλαμβάνει την απορρόφηση του φωτός, τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, το διαχωρισμό φορτίου, τη μεταφορά του φορτίου στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ωστόσο, ο ανασυνδυασμός του φορτίου και η επανοξείδωση των ήδη αναγμένων προϊόντων, μειώνουν την αποδοτικότητα της αντίδρασης, γι αυτό και μελετάται η σύνθεση συν- καταλυτών και η τροποποίηση της δομής των καταλυτών, για την αύξηση της δραστηριότητας των χρησιμοποιούμενων καταλυτών. [22]

1.7.1 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αναγωγής

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 αποτελεί μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία, γι αυτό και ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης είναι δύσκολο να παρουσιαστεί. Ωστόσο, έχουν μελετηθεί πιθανοί μηχανισμοί, μέσω των οποίων μπορεί να προχωρά η αντίδραση. Αξίζει να σημειωθεί ότι το pH παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό των προϊόντων, καθώς σε αλκαλικά διαλύματα, το CO_2 μετατρέπεται σε ανθρακικές και διττανθρακικές ενώσεις, οι οποίες είναι δύσκολο να αναχθούν. Επομένως, κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται ουδέτεροι ηλεκτρολύτες για την αντίδραση. [22]

Η παραγωγή φορμαλδεΰδης μέσω της πρωτονιούποστηριζόμενης διεργασίας μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων είναι η απλούστερη οδός που μπορεί να ακολουθήσει η αντίδραση. Σύμφωνα με αυτή, το μόριο του CO_2 ενεργοποιείται μέσω της αλληλεπίδρασης του ατόμου του O με την ενεργή θέση του καταλύτη και στη συνέχεια πραγματοποιείται ο σχηματισμός της ασταθούς ρίζας $\text{COOH}^\bullet$. Έπειτα μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων σχηματίζονται HCOOH , HCHO

και CH₄. Η άλλη πιθανή οδός είναι αυτή της παραγωγής καρβενίου. Σύμφωνα με αυτή, τα βασικά ενδιάμεσα της αντίδρασης είναι τα H•-, C•-, και CH₃•- και σχηματίζεται CH₃OH ως παραπροϊόν. Σημαντική διαφορά ανάμεσα στις δύο διεργασίες είναι ότι στην περίπτωση της παραγωγής καρβενίου, δεν υπάρχει ο σχηματισμός αλδευδών και καρβοξυλικών οξέων. Πρόσφατα διατυπώθηκε η υπόθεση ότι ο ρυθμός παραγωγής των υδρογονανθράκων αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης. [22]

Σκοπός εργασίας

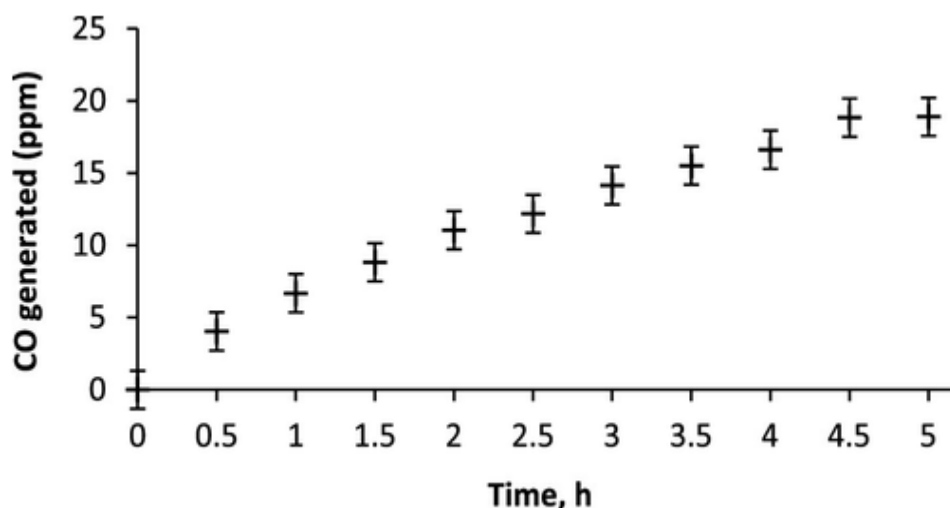
Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα, με τη χρήση ως καταλύτη παραγοντοποιημένου γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα με Cu και Ag. Στο πλαίσιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα από διάφορες ερευνητικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί την τελευταία δεκαετία και εστιάζουν στην επίδραση που είχε το doping με τα διαφορετικά αυτά μέταλλα και η δημιουργία ετεροεπαφών με ημιαγωγούς οξειδίων των μετάλλων αυτών, στη δραστηριότητα του καταλύτη. Αναφέρονται επίσης παραδείγματα τροποποίησης της δομής του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα μέσω των δομικών ατελειών και η επίδραση αυτών στην απόδοση των προϊόντων της αντίδρασης. Τέλος, γίνεται συγκριτική παρουσίαση των προϊόντων που παράγονται και πόσο πιο αποδοτική είναι η αντίδραση, ανάλογα με την τροποποίηση που έχει υποστεί ο καταλύτης, καθώς και το μέταλλο που φέρει.

2. Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂ προς χρήσιμες ενώσεις

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η χρήση του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα ως φωτοκαταλύτη στην αντίδραση της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Τα μειονεκτήματα ωστόσο που εμφανίζει, όπως ο υψηλός ρυθμός ανασυνδυασμού φορτίου/οπών, η χαμηλή απορρόφηση ηλιακού φωτός και η μικρή ειδική επιφάνεια, κάνουν αναγκαία την τροποποίησή του, για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του. Η τροποποίηση αυτή μπορεί να περιλαμβάνει την τροποποίηση της δομής του, το doping με μέταλλα ή αμέταλλα, τη χρήση ετεροεπαφών και συν- καταλυτών. Τα συνήθη προϊόντα που προκύπτουν από τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα είναι μεθανόλη, αιθανόλη, μυρμηκικό οξύ, καθώς και μεθάνιο και μονοξείδιο του άνθρακα.

2.1 Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂ με χρήση g-C₃N₄

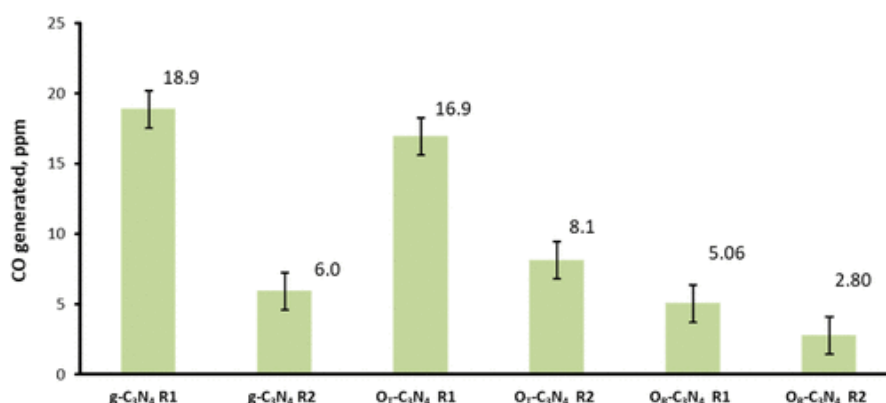
Σε πείραμα που διεξήχθη για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε μη τροποποιημένο g-C₃N₄ και O-g-C₃N₄ ως καταλύτης. Στόχος της εργασίας ήταν, εκτός από τη μελέτη της καταλυτικής απόδοσης της αντίδρασης, να μελετηθεί και η σταθερότητα που εμφανίζει το g-C₃N₄ κατά τη χρήση του. Για τη μελέτη της δομής του g-C₃N₄ πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις FTIR και XPS. Το g-C₃N₄ που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε από μελαμίνη με τη μέθοδο θερμικού πολυμερισμού, ενώ το O-g-C₃N₄ με επεξεργασία του g-C₃N₄ με H₂O₂. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε batch φωτοαντιδραστήρα αέριας φάσης, ασυνεχούς λειτουργίας από ανοξείδωτο χάλυβα και τα αέρια προϊόντα που ελήφθησαν, αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία. Σύμφωνα με τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης, το διάκενο ζώνης του g-C₃N₄ στα 2,8 eV και για το O-g-C₃N₄ στα 2,7 eV. Ο χρωματογραφικός προσδιορισμός των προϊόντων της αντίδρασης έδειξε ότι παράχθηκε μόνο CO σαν προϊόν.



Σχήμα 12: Συγκέντρωση του CO σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσία CO₂ χρησιμοποιώντας g-C₃N₄ [9]

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε έλεγχος απουσία διοξειδίου του άνθρακα και παρατηρήθηκε η συνεχής παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα ως προϊόν με μειωμένη παραγωγή κατά την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη. Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι μόρια του διοξειδίου του άνθρακα παραμένουν προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Εκτός από το καθαρό g-C₃N₄ χρησιμοποιήθηκε και θερμικά ντοπαρισμένο με οξυγόνο g-C₃N₄, όπου πάλι λήφθηκε ως προϊόν το μονοξείδιο του άνθρακα, που με την επαναχρησιμοποίηση η παραγωγή του μειωνόταν. Σε αντίστοιχη διαδικασία, με χρήση χημικά ντοπαρισμένου με οξυγόνο g-C₃N₄, η απόδοση του μονοξειδίου του άνθρακα ήταν ακόμη μικρότερη (Σχήμα 13).



Σχήμα 13: Παραγωγή CO παρουσία g-C₃N₄, θερμικά ντοπαρισμένου με O g-C₃N₄ και χημικά ντοπαρισμένου με O g-C₃N₄, παρουσία CO₂[9]

Σύμφωνα τώρα με την ανάλυση XPS παρατηρήθηκαν αλλαγές στη δομή του καταλύτη πριν και μετά την αναγωγή. Η προσθήκη οξυγόνου, το οποίο προέρχεται από το νερό που προστίθεται στον αντιδραστήρα, είτε κατά τη σύνθεση του O-g-C₃N₄ είτε κατά τη χρήση του g-C₃N₄ φαίνεται να αντικαθιστά στη δομή άτομα αζώτου. Επομένως η δομή του g-C₃N₄ υφίσταται φωτοδιάβρωση και οξείδωση, οδηγώντας έτσι σε μειωμένη απόδοση CO.[9]

Από τη μελέτη αυτή προκύπτει ότι το κύριο προϊόν της αντίδρασης με καταλύτη το καθαρό και το ντοπαρισμένο με οξυγόνο g-C₃N₄ είναι το CO και το καθαρό g-C₃N₄ είναι πιο αποτελεσματικό ως καταλύτης. Η παραγωγή του CO μειώνεται με την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη και η παραγωγή CO (ακόμα και απουσία του CO₂) δημιουργεί αμφιβολίες για τη σταθερότητα του g-C₃N₄, καθώς αποδεικνύεται ότι η φωτοδιέγερση οδηγεί τελικά σε οξείδωση του καταλύτη και μείωση της φωτοκαταλυτικής του δραστηρότητας. [9]

2.2 Τροποποίηση του g-C₃N₄ με τη χρήση δομικών ατελειών

Τα δομικά ελαττώματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε ελαττώματα όγκου (3D), επίπεδα ελαττώματα (2D), γραμμικά ελαττώματα (1D) και σημειακά ελαττώματα (0D). Τα σημειακά ελαττώματα περιλαμβάνουν κενές θέσεις άνθρακα ή αζώτου στη δομή του g-C₃N₄. Τα ηλεκτρόνια κατά την έκθεση στο φως μπορούν να μεταβούν στα επίπεδα ενέργειας του ελαττώματος κι από εκεί στη ζώνη αγωγιμότητας, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ενέργεια που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων, βοηθώντας έτσι το διαχωρισμό φωτοπαραγόμενων φορέων και φορτίου. Επιπλέον, οι κενές θέσεις λειτουργούν ως πρόσθετες θέσεις προσρόφησης, αυξάνοντας έτσι την ικανότητα προσρόφησης του καταλύτη. Οι θέσεις αυτές επίσης παγιδεύουν τα παραγόμενα ηλεκτρόνια, αναστέλλοντας έτσι τον ανασυνδυασμό των ζευγών ηλεκτρονίων/ οπών. [10]

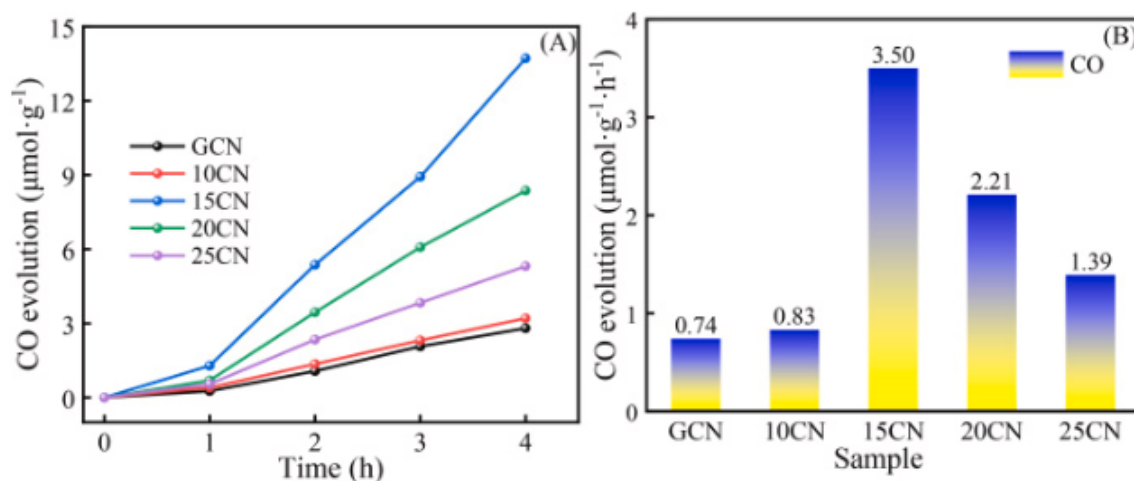
Οι κενές θέσεις αζώτου επιταχύνουν το διαχωρισμό των παραγόμενων φορτίων, καθώς λειτουργούν ως θέσεις προσρόφησης για το μόρια, και συμβάλλουν έτσι στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Η επεξεργασία του g-C₃N₄ με οξύ αποτελεί μια ήπια και φιλική προς το περιβάλλον διεργασία για τη δημιουργία κενών θέσεων στη δομή του g-C₃N₄. Συχνά χρησιμοποιούμενο οξύ είναι το μυρμηκικό. Η επεξεργασία του g-C₃N₄ με μυρμηκικό οξύ, διαταράσσει τη διάταξη των δεσμών C-N, αποβάλλονται άτομα αζώτου και δημιουργούνται έτσι οι κενές θέσεις. [10]

Στο παρακάτω πείραμα, το πλούσιο σε κενές θέσεις αζώτου g-C₃N₄ παρασκευάστηκε με διάλυση της σκόνης g-C₃N₄ σε διάφορες ποσότητες μυρμηκικού οξέος. (0, 10, 15, 20 και 25 mL). Ανάλογα με την ποσότητα μυρμηκικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε, τα δείγματα ονομάζονται ως GCN, 10CN, 15CN, 20CN, 25CN. Η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων προσδιορίστηκε με ανάλυση XRD, η οποία έδειξε ότι η επεξεργασία με το μυρμηκικό οξύ δεν επηρεάζει τη δομική ακεραιότητα του g-C₃N₄. Παρατηρήθηκε όμως πως η απόσταση του πλέγματος των δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία έχει μειωθεί και τα στρώματα είναι πιο στενά συνδεδεμένα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας, το δείγμα 15CN εμφανίζει αυξημένη αναλογία C/N σε σύγκριση με το GCN, πράγμα που σημαίνει ότι η επεξεργασία με το μυρμηκικό οξύ προκάλεσε διάσπαση δεσμών C-N και μείωση της περιεκτικότητας σε άζωτο.

Οι κενές θέσεις αζώτου λειτουργούν ως κέντρα προσρόφησης για το CO₂ και ενισχύουν την αποτελεσματική μετατροπή των μορίων CO₂. Ωστόσο, ο μεγάλος αριθμός κενών θέσεων

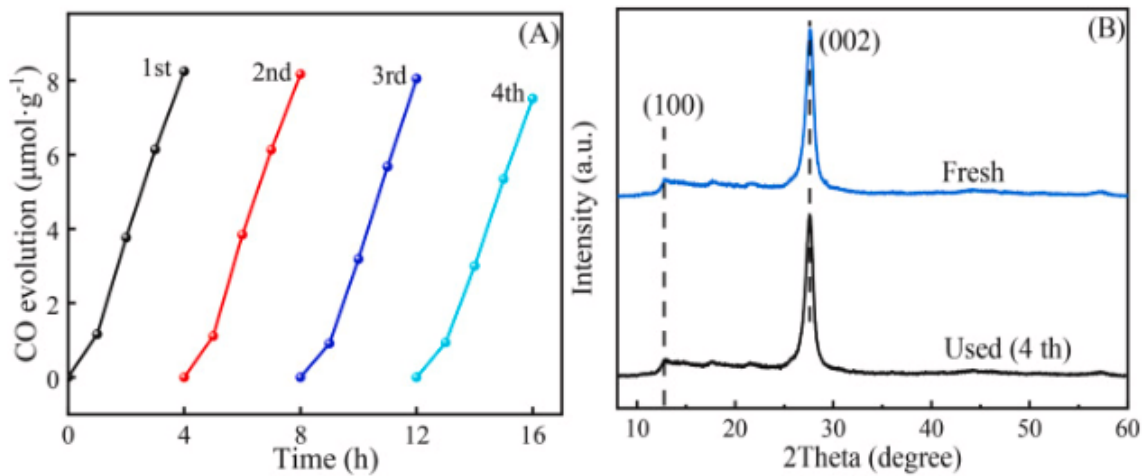
αζώτου μπορεί να αναστείλει τη φωτοκαταλυτική απόδοση του καταλύτη. Από τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης προκύπτει ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση στη UV περιοχή. Προκύπτει επίσης ότι η επεξεργασία με το μυρμηκικό οξύ δεν επηρεάζει το διάκενο ζώνης καθώς το GCN και το 15CN έχουν 2.70 και 2.74 eV αντίστοιχα.

Σύμφωνα με πειράματα φυσικής προσρόφησης, το 15CN εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα φυσικής προσρόφησης του CO_2 από το GCN, λόγω των κενών θέσεων αζώτου που περιέχει και λειτουργούν ως κέντρα προσρόφησης για το CO_2 . Το ποσοστό του CO_2 που μετατρέπεται σε CO είναι αρκετά μεγαλύτερο στα δείγματα που έχουν υποβληθεί σε επεξεργασία με μυρμηκικό οξύ συγκριτικά με το GCN, άρα έχουν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση. Πιο συγκεκριμένα, το 15CN εμφανίζει μέση τιμή ποσοστού μετατροπής 4,73 φορές μεγαλύτερη από το GCN.



Σχήμα 14: Α) Απόδοση CO στους διάφορους καταλύτες, Β) μέση απόδοση CO στα διάφορα δείγματα [10]

Το 15CN ως ο καταλύτης με την καλύτερη απόδοση, υποβλήθηκε σε πειράματα σταθερότητας. Σύμφωνα με την ανάλυση XRD προέκυψε ότι η κρυσταλλική δομή δεν αλλοιώνεται κατά τη χρήση. Μετά από τέσσερα διαδοχικά πειράματα, αποδείχθηκε ότι υπάρχει μια μικρή μείωση στην φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα, που ενδέχεται να οφείλεται στην κατανάλωση των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη.[10]



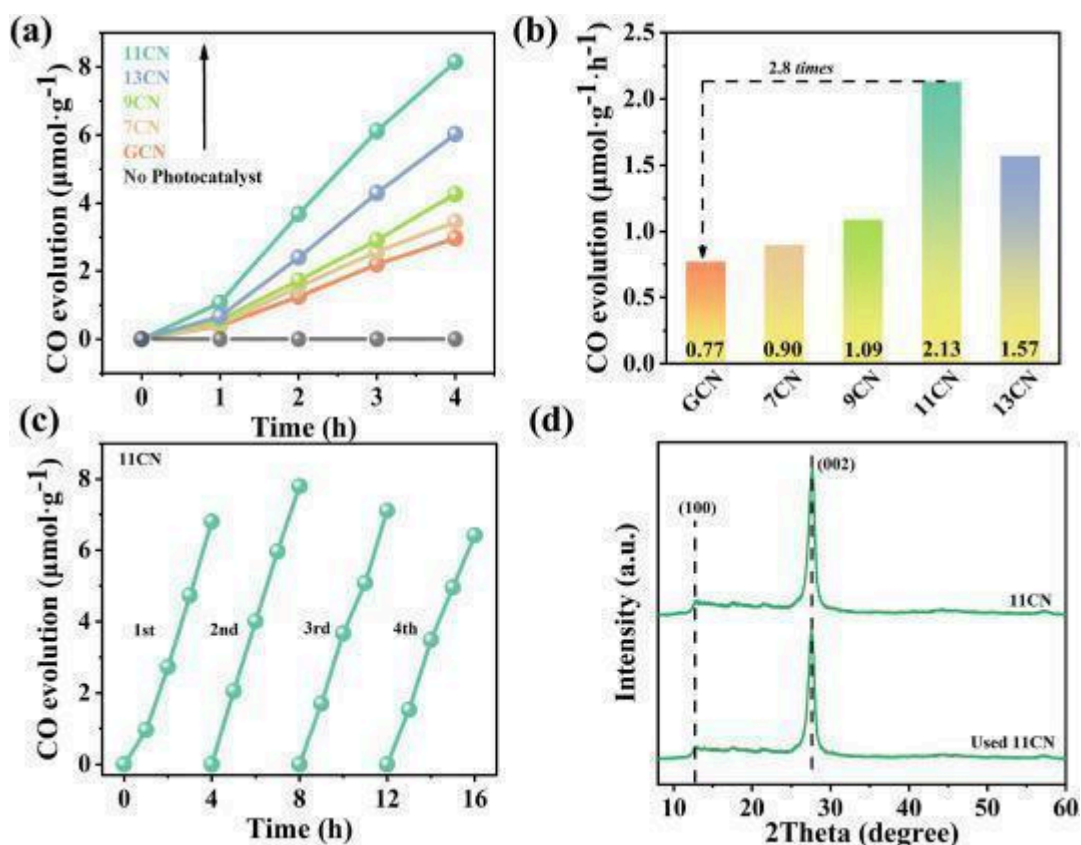
Σχήμα 15: Α) Κυκλικά πειράματα CO₂ σε 15CN, Β) Μοτίβα XRD 15CN πριν και μετά τα κυκλικά πειράματα [10]

Εκτός από το μυρμηκικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία του g-C₃N₄ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το οξαλικό οξύ, το οποίο λόγω της ομάδας COOH που περιέχει, μπορεί να αντιδράσει με την αμινομάδα του g-C₃N₄ και να σχηματίσει αμιδικό δεσμό. Η δημιουργία του δεσμού αυτού οδηγεί στην καταστροφή της διατεταγμένης δομής και στη δημιουργία των ελαττωμάτων της δομής.[12]

Για την παρασκευή του καταλύτη, αναμίχθηκε ποσότητα g-C₃N₄ με οξαλικό οξύ και απιονισμένο νερό, σε θερμοκρασία δωματίου με ανάδευση για 24 ώρες. Στη συνέχεια διηθήθηκε υπό κενό, πλύθηκε και ξηράνθηκε στους 60 βαθμούς για 8 ώρες. Η ποσότητα οξαλικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 7, 9, 11 και 13 g, γι αυτό και οι καταλύτες ονομάστηκαν αντίστοιχα 7CN, 9CN, 11CN και 13CN. Η ανάλυση SEM αποδεικνύει ότι η δομή του GCN και του 11CN δεν εμφανίζουν ιδιαίτερες διαφορές, επομένως η επεξεργασία με οξαλικό οξύ δεν επηρεάζει τη μορφολογία του g-C₃N₄. Η ειδική επιφάνεια του GCN και του 11CN προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Brunauer- Emmett-Teller (BET) και έδειξε ότι το μέγεθος πόρων είναι παρόμοιο, με αυτό του 11CN να είναι ελάχιστα μεγαλύτερο, και η αθροιστική επιφάνεια προσρόφησης και εκρόφησης του 11CN είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από το GCN. Ανάλυση EDS έδειξε ότι η αναλογία ατόμων C/N στο GCN και το 11CN είναι 1.03 και 1.29 αντίστοιχα, γεγονός που εξηγείται λόγω της θραύσης του δεσμού C-N με την επεξεργασία με οξαλικό οξύ και της μείωσης της ποσότητας του N. Μελετήθηκε επίσης και

η ικανότητα διαχωρισμού φορτίου και αποδείχθηκε ότι την υψηλότερη ικανότητα την εμφανίζει το 11CN και η σειρά είναι 11CN>13CN>9CN>7CN>GCN. [12]

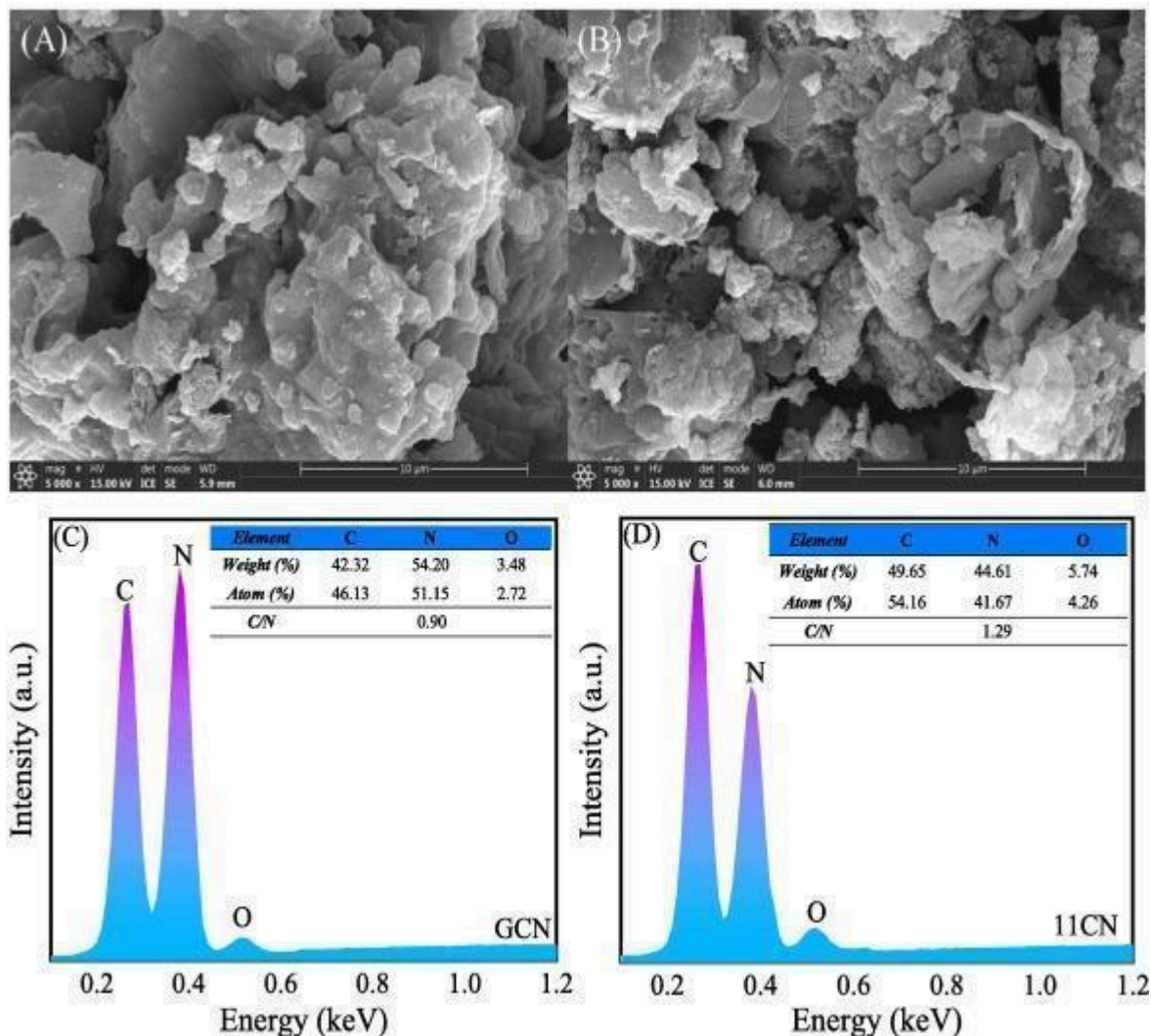
Όλα τα δείγματα που έχουν επεξεργαστεί με οξαλικό οξύ εμφάνισαν μεγαλύτερη δραστηριότητα από το καθαρό GCN. Το 11CN είναι αυτό που εμφάνισε την υψηλότερη δραστηριότητα ενώ το 13CN που έχει περισσότερα κενά αζώτου, έχει χαμηλότερη καταλυτική δράση. Η ποσότητα του παραγόμενου CO αυξάνεται ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καταλύτη, με την ίδια σειρά που αυξάνεται η ικανότητα διαχωρισμού φορτίου, δηλαδή 11CN>13CN>9CN>7CN. Επιπλέον, μελετήθηκε η σταθερότητα του καταλύτη 11CN μετά από τέσσερις κύκλους μετατροπής του CO₂ και από το διάγραμμα XRD προκύπτει ότι εμφανίζει ισχυρή δομική σταθερότητα.



Σχήμα 16: α) φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες για την αναγωγή του CO₂ σε όλα τα δείγματα καταλύτη υπό ακτινοβολία με λάμπα Xe 300W για 4 ώρες, β) μέσος ρυθμός εξέλιξης για την αναγωγή του CO₂, γ) πειράματα αξιολόγησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, δ) πρότυπα XRD του 11CN πριν και μετά το κυκλικό πείραμα [12]

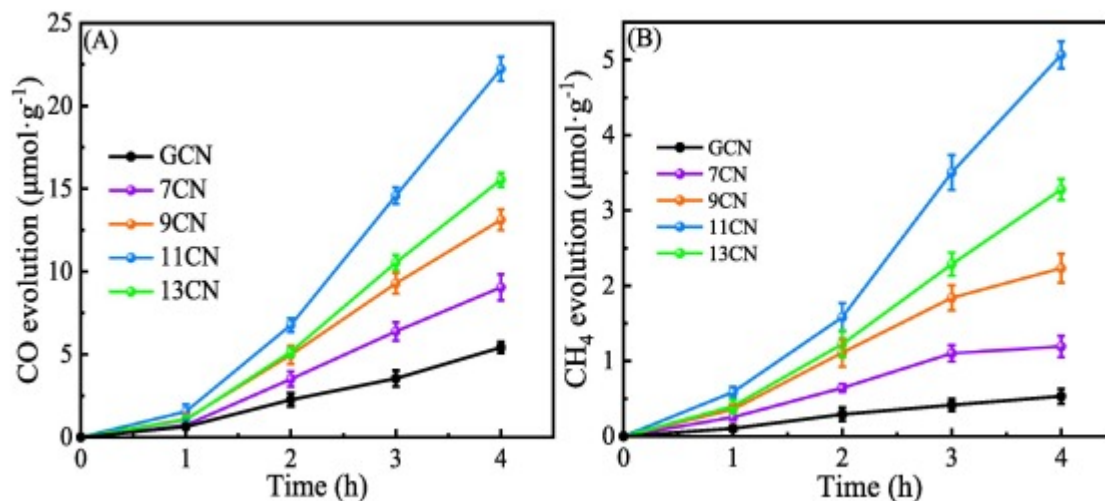
Το 11CN εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης του CO₂ σε σύγκριση με το GCN, η οποία μπορεί να αποδοθεί στα κενά αζώτου, που χρησιμεύουν ως αποτελεσματικά κέντρα προσρόφησης για τα μόρια του CO₂. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά ως εξής: με την ακτινοβολία φωτός τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από το VB στο CB του καταλύτη, όπου τα κενά αζώτου δρουν ως παγίδα ηλεκτρονίων και αναστέλλουν τον ανασυνδυασμό των φωτοπαραγόμενων οπών και ηλεκτρονίων. Τα κενά αζώτου διευκολύνουν την αποτελεσματική αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων CO₂ και των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων, ενισχύοντας την ικανότητα προσρόφησης του CO₂ και την αναγωγή του. [12]

Σε άλλο πείραμα που διεξήχθη, και χρησιμοποιήθηκε για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ καταλύτης g-C₃N₄ με κενές θέσεις αζώτου, για την επεξεργασία του g-C₃N₄ χρησιμοποιήθηκε όξινο θειώδες νάτριο. Αφού πρώτα παρασκευάστηκε το g-C₃N₄, αναμείχθηκε με απιονισμένο νερό και την επιθυμητή ποσότητα όξινου θειώδους νατρίου. Η ποσότητα που προστέθηκε ήταν 7, 9, 11 και 13 g αντίστοιχα, γι αυτό και τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως 7CN, 9CN, 11CN και 13CN. Επισημαίνεται ότι η επεξεργασία του g-C₃N₄ με όξινο θειώδες νάτριο, δεν επηρεάζει τη βασική κρυσταλλική δομή του g-C₃N₄, κάτι που επιβεβαιώνεται από την ανάλυση XRD των δειγμάτων. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του όξινου θειώδους νατρίου, με το 11CN να έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, η οποία είναι περίπου 40% μεγαλύτερη από του GCN. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η δημιουργία κενών θέσεων αζώτου, αυξάνει τις θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Παρόλα αυτά, περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του όξινου θειώδους νατρίου, μπορεί να προκαλέσει κατάρρευση μερικών πόρων, με συνέπεια τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Η ανάλυση SEM για το GCN και το 11CN, έδειξε για το πρώτο μια άμορφη δομή από σφιχτά στοιβαγμένα νανοφύλλα, ενώ για το δεύτερο μια συγκεκριμένη δομή πόρων που δημιουργούν στον καταλύτη περισσότερες θέσεις προσρόφησης. Η ανάλυση EDS έδωσε για το GCN αναλογία C/N 0,90 ενώ για το 11CN αναλογία C/N 1,29. [11]



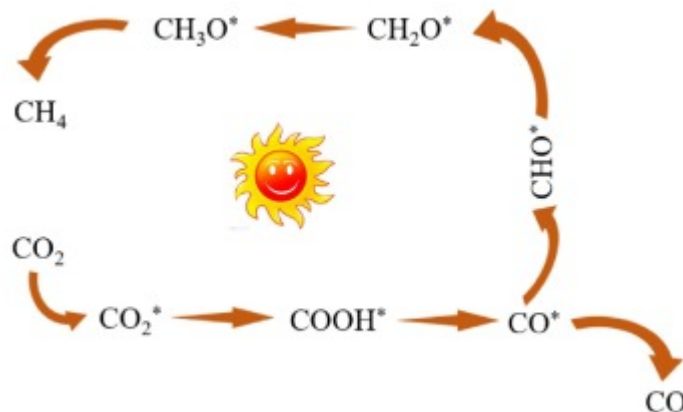
Σχήμα 17: Εικόνες SEM των A)GCN, B) 11CN, EDS των C) GCN D)11CN [11]

Το δυναμικό CB τόσο του GCN όσο και του 11CN, είναι το απαιτούμενο για να επιτευχθεί η αναγωγή του CO₂ σε CO και CH₄ ωστόσο του 11CN είναι πιο αρνητικό, οπότε εμφανίζει ισχυρότερες αναγωγικές ιδιότητες και παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό αναγωγής του CO₂. Τα προϊόντα της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ ανιχνεύθηκαν με αέρια χρωματογραφία και είναι το CO και το CH₄. Στο αρχικό στάδιο της αντίδρασης, η παραγωγή των προϊόντων είναι χαμηλή. Όσο περνάει ο χρόνος της αντίδρασης, η παραγωγή προϊόντων εμφανίζει γραμμική αύξηση. Στα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με όξινο θειώδες νάτριο, η παραγωγή προϊόντων είναι μεγαλύτερη από του GCN και εμφανίζουν σχετική επιλεκτικότητα προς το CO. Ο ρυθμός παραγωγής αυξάνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα του όξινου θειώδους νατρίου, με το 11CN να έχει το μεγαλύτερο ρυθμό μετατροπής, που είναι 3,19 φορές υψηλότερο για το CO από το GCN και 8,29 φορές υψηλότερο για το CH₄.



Σχήμα 18: Παραγωγή Α) CO και Β)CH₄ σε όλα τα δείγματα καταλύτη [11]

Περαιτέρω πειράματα διεξήχθησαν για τη μελέτη της δομικής σταθερότητας και της καταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη. Επιλέχθηκε ο καταλύτης 11CN και εκτελέστηκαν διαδοχικά πειράματα κύκλου δραστηριότητας, κάτω από τις ίδιες συνθήκες και παρατηρήθηκε ότι μετά από έξι κύκλους, η δραστηριότητα του καταλύτη παρέμεινε σταθερή. Δοκιμές XRD έδειξαν ότι η κρυσταλλική δομή του καταλύτη παραμένει αμετάβλητη μετά τον κύκλο πειραμάτων. Η σταθερότητα της δομής στρωμάτων νανοφύλλων επιβεβαιώνεται και από μετρήσεις TEM και XPS. Παρατηρήθηκε επίσης ότι με την παράταση του χρόνου ακτινοβολήσης, αυξάνεται η παραγωγή COOH*, που αποτελεί σημαντικό ενδιάμεσο για τη μετατροπή του CO₂ σε CO και CH₄. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εισαγωγή κενών θέσεων αζώτου ενισχύει την απόδοση της αντίδρασης, καθώς οι κενές θέσεις αζώτου μπορούν να ενισχύσουν τη δημιουργία ενδιάμεσων COOH*, εξαιτίας της επιτάχυνσης της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επιπλέον, λόγω της παρουσίας των κενών θέσεων αζώτου, διευκολύνεται η προσρόφηση του CO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς παρέχονται περισσότερες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο σχήμα 18 φαίνεται η πορεία των μετατροπών του CO₂ στην επιφάνεια του 11CN. [11]

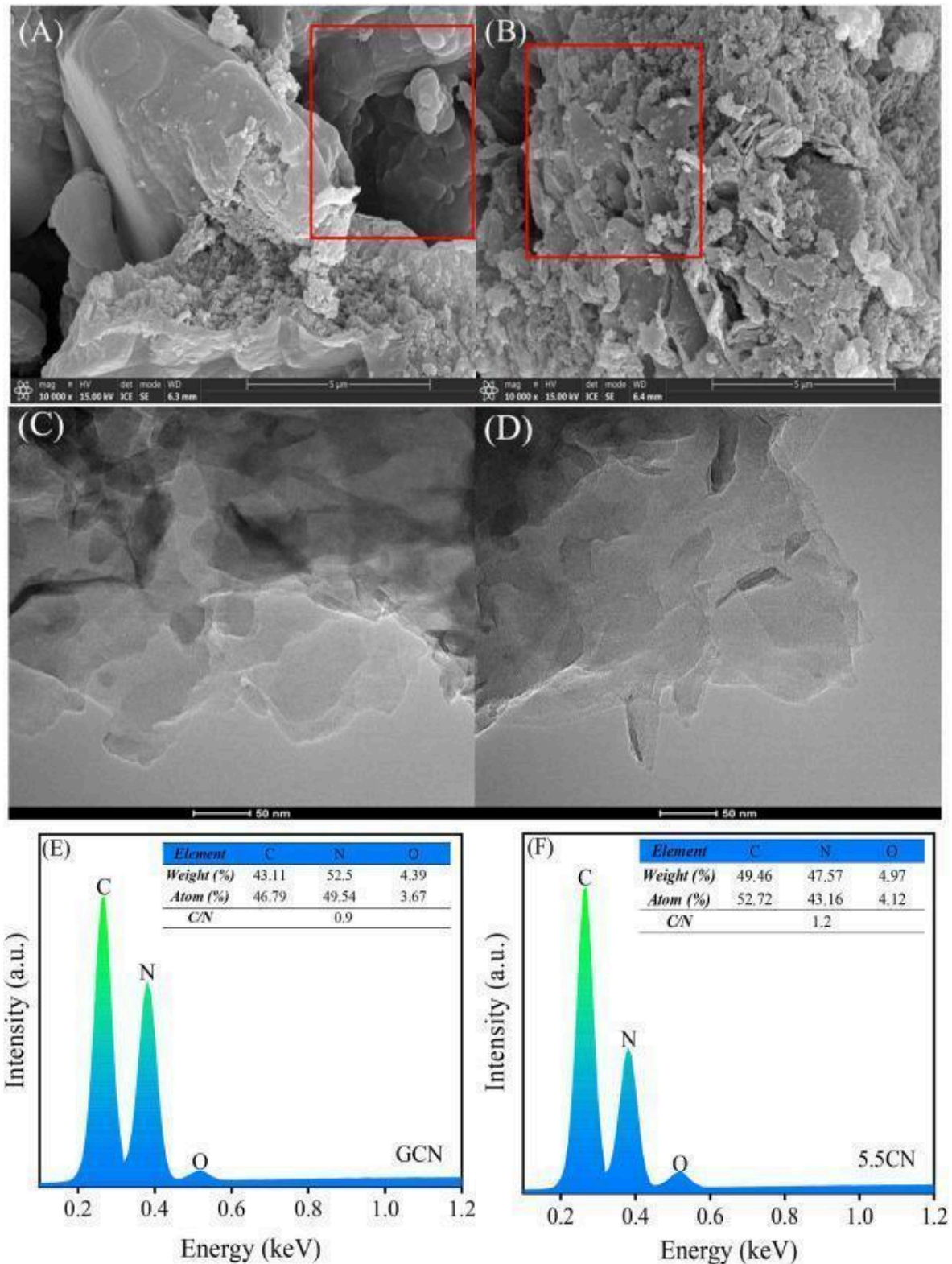


Σχήμα 19: Πορεία μετατροπής CO₂ [11]

Άλλη ουσία που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία του g-C₃N₄ είναι το ισοπροποξειδίο του αργιλίου. Αυτό είναι ένα ήπιος αναγωγικός παράγοντας που αντιδρά με το g-C₃N₄ σε χαμηλή θερμοκρασία και εμφανίζει εξαιρετική διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες, επιτρέποντας έτσι την ομοιόμορφη ανάμιξη με το g-C₃N₄ σε φάση διαλύματος. Κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας το ισοπροποξειδίο του αργιλίου, λόγω της αναγωγικής του ιδιότητας, απομακρύνει από τα πλέγματα άτομα αζώτου και σχηματίζονται τα κενά. Για την παρασκευή του καταλύτη, 0,5 g g-C₃N₄ διαλύθηκαν σε 50 mL απόλυτης αιθανόλης και στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα ισοπροποξειδίου του αργιλίου (0,04 mol, 0,05 mol, 0,055mol, 0,06 mol) και το μίγμα αναδεύτηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησαν φυγοκέντρωση, πλύση με απόλυτη αιθανόλη, ξήρανση στους 60°C για 12 ώρες και τέλος άλεση. Τα δείγματα ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη ποσότητα ισοπροποξειδίου, ονομάστηκαν 4CN, 5CN, 5,5CN και 6CN. Έπειτα πραγματοποιήθηκε διφασική αντίδραση αερίου-στερεού σε κυκλικό κλειστό σύστημα με πηγή φωτός λάμπα Xe 300W. Το δείγμα απλώθηκε σε σανίδα χαλαζιακής άμμου και τοποθετήθηκε στο κέντρο του αντιδραστήρα, Εξασφαλίστηκαν οι συνθήκες κενού και στη συνέχεια εγχύθηκε ποσότητα CO₂, ενώ η θερμοκρασία του συστήματος διατηρήθηκε στους 100°C. Μετά την έναρξη της αντίδρασης, γινόταν δειγματοληψία αερίου αυτόματα κάθε 1 ώρα και η περιεκτικότητα προσδιορίστηκε με τη χρήση αερίου χρωματογράφου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. [13]

Αξιολόγηση των παρασκευασθέντων δειγμάτων με XRD έδειξε ότι η γενική δομή του g-C₃N₄ διατηρείται μετά την τροποποίηση με ισοπροποξειδίο του αργιλίου. Οι καμπύλες

κατανομής μεγέθους πόρων για το GCN και το 5,5CN, επιβεβαιώνει την ύπαρξη μεσοπορώδους δομής και στα δύο υλικά. Η επιφάνεια BET του 5,5CN είναι 1.8 φορές μεγαλύτερη από αυτή του GCN, πράγμα που σημαίνει ότι μπορεί να ευνοηθεί η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. Επιπροσθέτως, το 5.5CN έχει μεγαλύτερο όγκο πόρων από το GCN, που σημαίνει ότι μπορεί να προσροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα CO₂. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το ισοπροποξείδιο του αργιλίου, μπορεί να σπάσει το δεσμό C=N-C και να δημιουργήσει κενές θέσεις αζώτου, μεταβάλλοντας έτσι την ειδική επιφάνεια και τη δομή των πόρων του GCN, με αποτέλεσμα το 5,5CN να έχει περισσότερες ενεργές θέσεις για αναγωγή του CO₂, εμφανίζοντας έτσι βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Δοκιμή TEM του GCN και του 5.5CN δείχνει ότι και τα δύο έχουν δομή νανοφύλλου, ενώ η δοκιμή EDS δείχνει μεγαλύτερη μοριακή αναλογία C/N στο 5.5CN, γεγονός που επιβεβαιώνει το σχηματισμό κενών θέσεων αζώτου. Τα αποτελέσματα των δοκιμών φαίνονται στο σχήμα 20. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS δείχνουν ότι η αναλογία C/N του GCN είναι 1.04 ενώ του 5.5CN 1.67. Αναφορικά με την αναγωγή του CO₂, το μόνο προϊόν που ανιχνεύτηκε με την αέρια χρωματογραφία ήταν το CO, καθιστώντας τον καταλύτη εκλεκτικό ως προς ένα μοναδικό προϊόν. Όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ισοπροποξείδιο του αργιλίου εμφάνισαν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από το GCN, με το 5.5CN να είναι αυτό με την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Η απόδοση του 5.5CN σε σχέση με το GCN είναι 2.04 φορές υψηλότερη. Υπό ακτινοβολία μονοχρωματικού φωτός μήκους κύματος 420 nm η φαινομενική κβαντική απόδοση του 5.5CN είναι 1.3 φορές υψηλότερη από του GCN, ενώ υπό μονοχρωματικό φως μήκους κύματος 460 nm και 520 nm είναι 1 και 3 φορές αντίστοιχα μεγαλύτερη. Μελετήθηκε επίσης η δομική σταθερότητα και η δραστηριότητα του 5.5CN μέσω 6 κύκλων πειραμάτων και παρατηρήθηκε από την ανάλυση XRD ότι η κρυσταλλική δομή του 5.5CN δεν υφίσταται σημαντικές αλλαγές. [13]

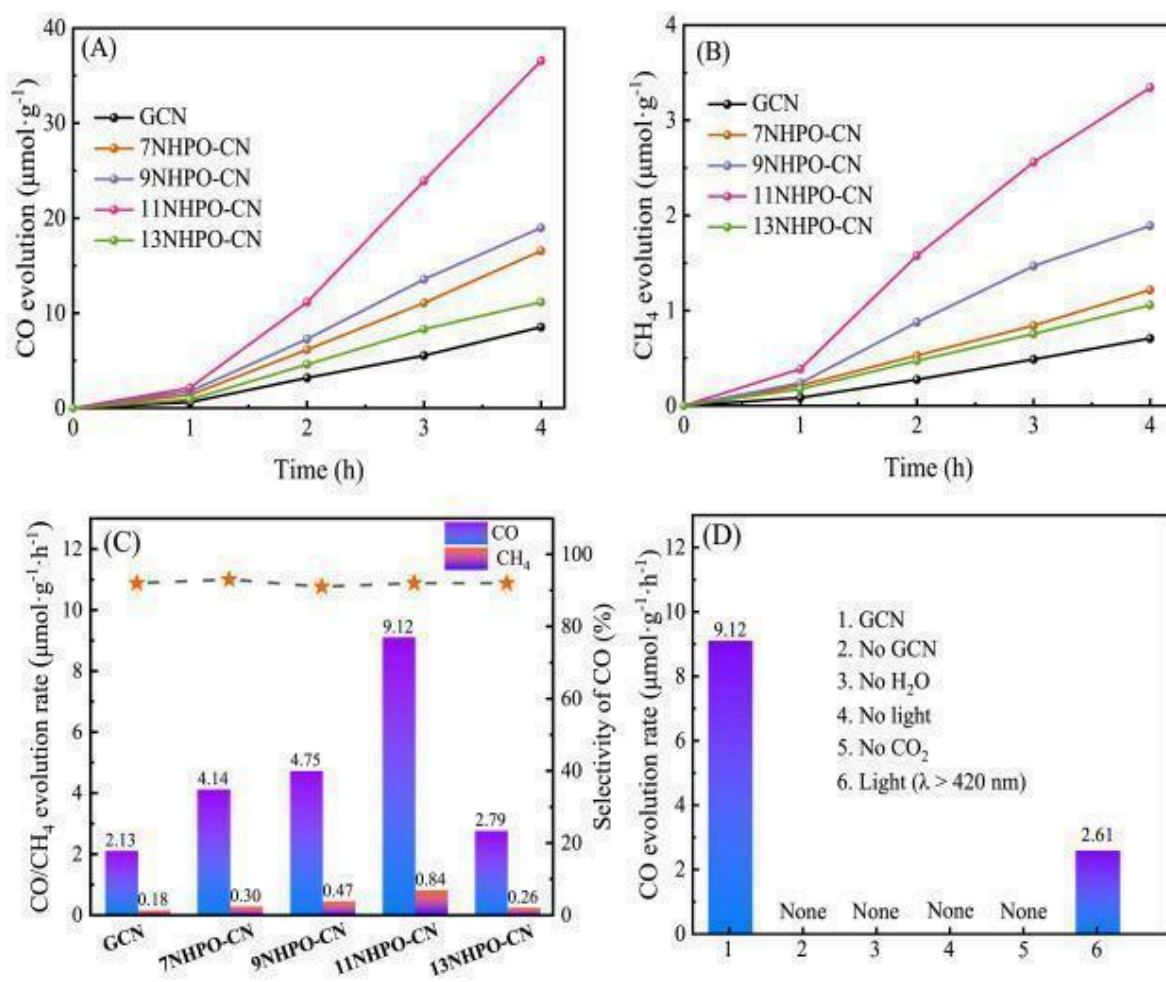


Σχήμα 20: Εικόνες SEM του GCN a), του 5.5CN b), Εικόνες TEM του GCN c), του 5.5CN d), EDS του GCN e), του 5.5CN f) [13]

Σε άλλο πείραμα που μελετά την επίδραση των κενών θέσεων αζώτου στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη, η επεξεργασία του GCN έγινε με υποφωσφορώδες νάτριο (NHPO), το οποίο είναι ένα αναγωγικό άλας. Για τη σύνθεση των καταλυτών, 0.5g g-C₃N₄ αναμίχθηκαν με διαφορετικές ποσότητες υποφωσφορώδους νατρίου (7, 9, 11 και 13 g) σε ποτήρι ζέσεως με 50 mL απιονισμένο νερό και αναδεύτηκαν για 24 ώρες. Το διάλυμα στη συνέχεια πλύθηκε με απιονισμένο νερό και αλκοόλη κι έπειτα ξηράνθηκε σε φούρνο για 12 ώρες. Ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη ποσότητα NHPO τα δείγματα ονομάστηκαν αντίστοιχα 7NHPO-CN, 9NHPO-CN, 11NHPO-CN και 13NHPO-CN. 20 mg δείγματος τοποθετήθηκε στο κέντρο κυκλικού κλειστού αντιδραστήρα αέριας-στερεής φάσης. Μετά την επίτευξη κενού 5 mL CO₂ εγχύθηκαν στο σύστημα με πηγή φωτός λάμπα Xe 300W. [14]

Από πειράματα φυσικής προσρόφησης που διεξήχθησαν, προκύπτει ότι το 11NHPO-CN παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης CO₂ σε σχέση με το GCN. Ανάλυση SEM για το 11NHPO-CN και το GCN δείχνει ότι οι δομή δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, και η δομή νανοφύλλου του 11NHPO-CN μελετήθηκε με TEM. Η ανάλυση EDS έδειξε ότι η αναλογία C/N στο 11NHPO-CN αυξήθηκε σημαντικά σε σχέση με το GCN, γεγονός που επιβεβαιώνει το σχηματισμό κενών θέσεων αζώτου μετά την επεξεργασία με NHPO. Μπορεί η επεξεργασία με NHPO να δρα ευεργετικά για το σχηματισμό των κενών θέσεων αζώτου και τη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας, όμως η περίσσεια κενών θέσεων μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο, καθώς μπορεί να προωθήσει τον ανασυνδυασμό των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Η τεχνολογία SPV έδειξε ότι το 11NHPO-CN έχει τον πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό φορέα φορτίου. Μελετήθηκε επίσης η απόδοση ανασυνδυασμού φωτοπαραγόμενου φορέα και προέκυψε ότι τα δείγματα NHPO-CN έχουν μειωμένου ρυθμό ανασυνδυασμού από το GCN. Από πειράματα συνολικής περιόδου 4 ωρών, για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας προκύπτει ότι κατά την πρώτη ώρα όλα τα δείγματα εμφανίζουν αναποτελεσματική αναγωγή του CO₂ προς CO και CH₄. Κατά τη δεύτερη ώρα, παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές. Μετά από 4 ώρες, τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με NHPO έχουν πολύ υψηλότερη δραστηριότητα από το GCN, όπως φαίνεται στο σχήμα 21. Οι ρυθμοί παραγωγής του CO και του CH₄ για το δείγμα 11NHPO-CN είναι 4,3 και 4,7 φορές αντίστοιχα μεγαλύτεροι από το GCN. Αποδεικνύεται επίσης ότι το κυρίαρχο προϊόν της αντίδρασης είναι το CO, με επιλεκτικότητα που υπερβαίνει το 90%. Εξετάστηκαν επίσης

οι επιπτώσεις της απουσίας συγκεκριμένων συνθηκών, ώστε να αξιολογηθεί η σημασία τους.[14]



Σχήμα 21: Εξέλιξη διαφορετικών δειγμάτων για Α) CO και Β) CH₄ C) ρυθμός εξέλιξης και επιλεκτικότητα προς CO και CH₄ D) φωτοκαταλυτική αντίδραση με διαφορετικές συνθήκες [14]

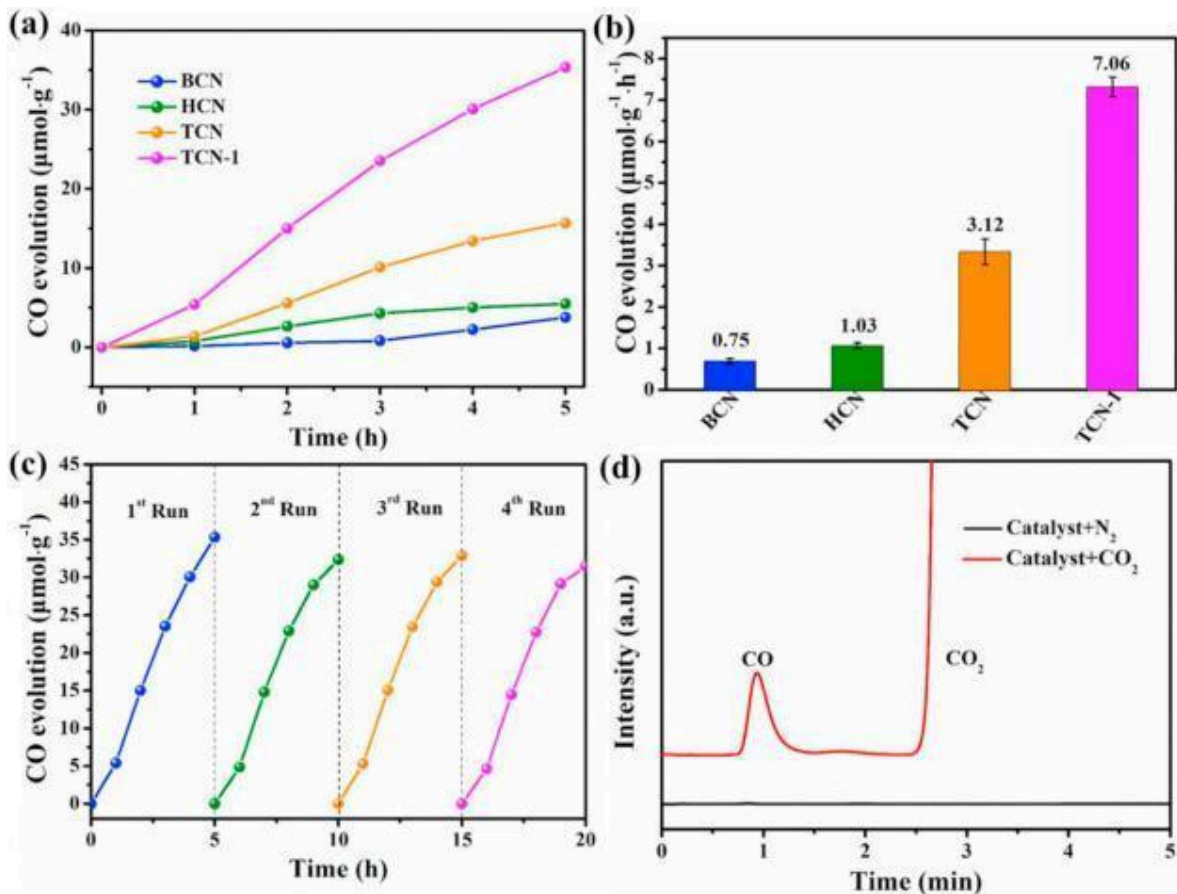
Μελετήθηκε επίσης η διατήρηση της δραστηριότητας του καταλύτη 11NHPO-CN μέσα από ένα πείραμα τεσσάρων κύκλων και προέκυψε από τις αποδόσεις των CO και CH₄ ότι η καταλυτική δραστηριότητα παραμένει σταθερά υψηλή, ακόμα και μετά από 4 κύκλους, ενώ ταυτόχρονα η δομή του δεν εμφάνισε σημαντικές διαφορές πριν και μετά τη χρήση. [14]

Η αναγωγή του CO₂ μελετήθηκε σε άλλη εργασία με καταλύτη με δομή κοίλου σωλήνα (TCN) με κενές θέσεις αζώτου. Η δομή κοίλου σωλήνα με κενές θέσεις αζώτου (TCN-1) παρασκευάστηκε με υπερμοριακή αυτοσυναρμολόγηση ακολουθούμενη από θερμική επεξεργασία υδρογόνου. Η φυλλώδης δομή του g-C₃N₄ (HCN) παρασκευάστηκε από το bulk

g-C₃N₄(BCN) το οποίο θερμάνθηκε στους 550°C και διατηρήθηκε για 2 ώρες, υποβλήθηκε σε υπερήχους για 12 ώρες, πλύθηκε και ξηράνθηκε. Για την παρασκευή των πλούσιων σε κενά αζώτου πορώδων μικροσωληνίσκων με τη μέθοδο αυτοσυναρμολόγησης και θερμικής επεξεργασίας υδρογόνου, 1 g μελαμίνη προστέθηκε σε 60 mL απιονισμένου νερού και θερμάνθηκε στους 90 βαθμούς για 20 λεπτά. Στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 180°C για 24 ώρες και στη συνέχεια με θερμική συμπίκνωση στους 550°C υπό ατμόσφαιρα αζώτου παρασκευάστηκε το TCN. Αυτό στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 500°C σε ατμόσφαιρα αργού-υδρογόνου και διατηρήθηκε για 2 ώρες, ώστε να παραχθεί το TCN-1. [15]

Από ανάλυση XRD προκύπτει ότι η δομή του BCN και του TCN-1 είναι παρόμοιες, πράγμα που σημαίνει ότι η επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αργού και υδρογόνου δεν επηρεάζει τη γενική δομή του g-C₃N₄. Από τα φάσματα FTIR προκύπτει ότι το δείγμα TCN-1 εμφανίζει ενισχυμένες κορυφές στην περιοχή που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάνυσης του N-H, πράγμα που σημαίνει ότι η συγκέντρωση των ομάδων N-H αυξάνεται σταδιακά, και αποδεικνύει ότι η κενή θέση αζώτου, οδηγεί σε απώλεια της περιοδικότητας εντός του επιπέδου τρι-s-τριαζίνης. Επιπλέον, το TCN-1 έχει λεπτότερο και ομαλότερο τοίχωμα σωλήνα από το TCN. Ένας μεγάλος αριθμός νανοπόρων στο TCN-1 είναι ενσωματωμένος στο τοίχωμα του ελασματοειδούς σωλήνα και αυτές οι πορώδεις δομές σχετίζονται με το σχηματισμό αερίων που απελευθερώνονται κατά την πυρολυτική συμπίκνωση. Επιπλέον, ο σχηματισμός κενών θέσεων αζώτου προσδιορίζεται με XPS, από όπου προκύπτει ότι η αναλογία N/C του BCN είναι 1,33 ενώ για το TCN και το TCN-1 είναι 1.25 και 1.19 αντίστοιχα. Η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων στο TCN-1 έχει μειωθεί σε σύγκριση με το TCN, ωστόσο η απόδοση προσρόφησης του CO₂, έχει βελτιωθεί σημαντικά. [15]

Η φωτοκαταλυτική απόδοση αναγωγής του CO₂ προς CO είναι φανερά βελτιωμένη για το TCN-1, καθώς είναι 4 φορές μεγαλύτερη από το BCN, 3 φορές μεγαλύτερη από το HCN και 2.3 φορές μεγαλύτερη από το TCN. Εξετάστηκε επίσης η σταθερότητα του καταλύτη TCN-1 μετά από τέσσερις κύκλους και φάνηκε ότι δεν υφίσταται αισθητή απενεργοποίηση και εμφανίζει καλή δομική σταθερότητα, όπως φαίνεται στο σχήμα 22.



Σχήμα 22: α) χρονικά εξαρτώμενες φωτοκαταλυτικές καμπύλες εξέλιξης CO β) μέσος ρυθμός έκλυσης CO για τα BCN, HCN, TCN, TCN-1 υπό ακτινοβολία φωτός 350-780 nm γ) δοκιμή σταθερότητας της εξέλιξης του CO για το TCN-1 δ) αέρια χρωματογραφήματα TCN-1 σε ατμόσφαιρα N₂ και CO₂ [15]

Η ικανότητα προσρόφησης του TCN-1 είναι περίπου 2 φορές μεγαλύτερη από του TCN. Τέλος, η απόδοση φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ σε CO του TCN-1 είναι 2.2 φορές μεγαλύτερη από το TCN και 8.8 φορές μεγαλύτερη από το BCN. [15]

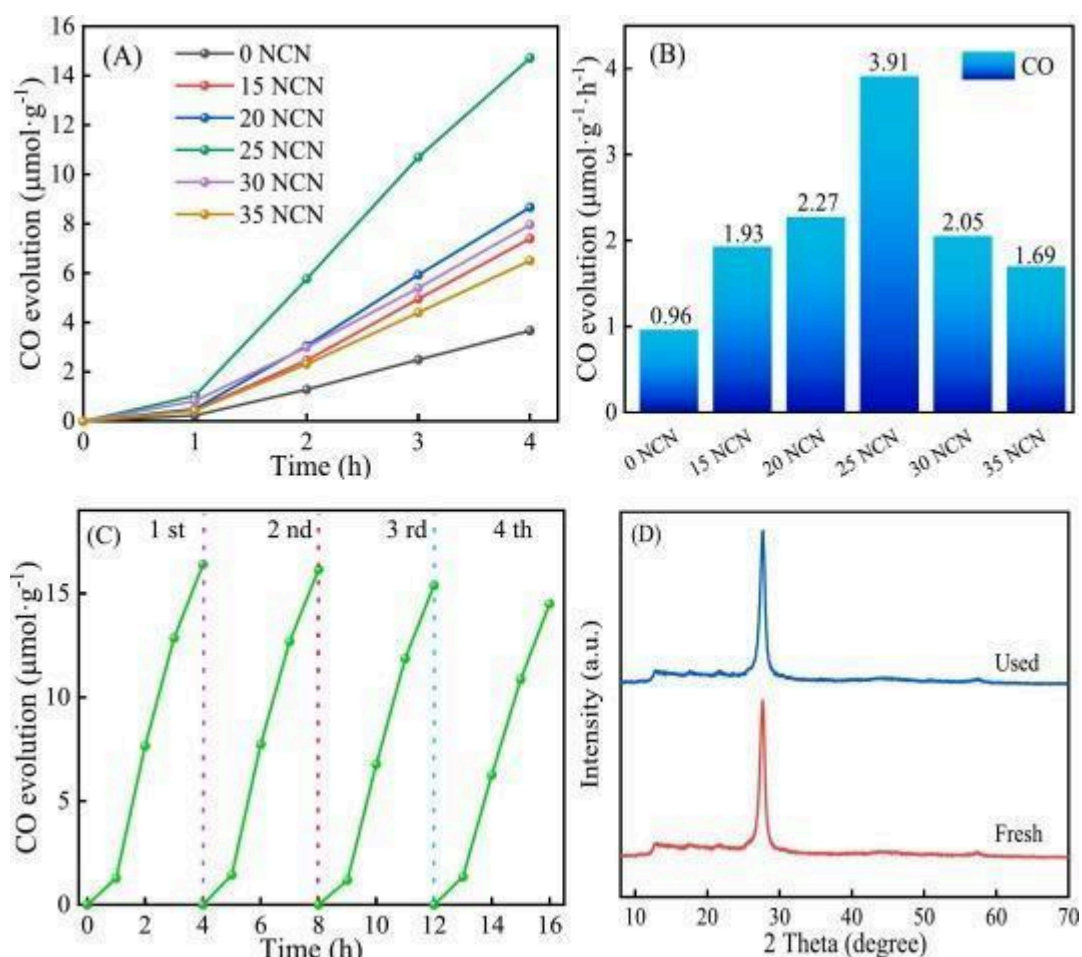
Εκτός από τη δομή με κενές θέσεις αζώτου, υπάρχουν και οι δομές με κενές θέσεις άνθρακα. Στο παρακάτω πείραμα, για την επεξεργασία του g-C₃N₄ χρησιμοποιήθηκε NaClO, που έχει ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες. Οι κενές θέσεις άνθρακα, βελτιστοποιούν τη δομή του g-C₃N₄ και επιτυγχάνουν τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Επιπλέον, μπορούν να ενισχύσουν την προσρόφηση των μορίων CO₂. Όλα αυτά οδηγούν στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης της αναγωγής του CO₂. [16]

Για την παρασκευή των δειγμάτων, 0.5 g g-C₃N₄ αναμίχθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL με 50, 35, 30, 25, 20 και 15 mL απιονισμένου νερού και στη συνέχεια προστέθηκαν 0, 15, 20, 25, 30 και 35 mL διαλύματος NaClO. Ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και το προκύπτον στερεό διηθήθηκε και πλύθηκε έως ότου να μην ανιχνευτεί Na στο διήθημα που μετρήθηκε σε ICP-OES. Τα δείγματα, ανάλογα με την ποσότητα του NaClO που χρησιμοποιήθηκε, ονομάστηκαν αντίστοιχα 0NCN, 15NCN, 20NCN, 25NCN, 30NCN και 35NCN. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε κλειστό σύστημα συνεχούς κυκλοφορίας, με πηγή φωτός λάμπα Xe 300W. [16]

Η δομή των δειγμάτων μελετήθηκε και προέκυψε το συμπέρασμα ότι η βασική κρυσταλλική δομή του g-C₃N₄ δεν επηρεάζεται από την επεξεργασία με NaClO. Με την αύξηση του όγκου NaClO που χρησιμοποιήθηκε, δημιουργούνται ελαττώματα στη δομή των νανοφύλλων και σχηματίζονται πιο ενεργές θέσεις, αυξάνοντας έτσι την ειδική επιφάνεια. Η υπερβολική ωστόσο ποσότητα NaClO μπορεί να οδηγήσει σε δομική κατάρρευση του g-C₃N₄. Σύμφωνα με την ανάλυση SEM το 25 NCN εμφανίζει μικρότερο μέγεθος, πορώδη δομή και ελαττώματα στην επιφάνεια, επομένως έχει άφθονες ενεργές θέσεις και θέσεις προσρόφησης. Επίσης, από την ανάλυση EDS προέκυψε ότι η μοριακή αναλογία C/N για το GCN είναι μεγαλύτερη από αυτή του 25 NCN, καθώς είναι 0.64 και 0.60 αντίστοιχα. Επιβεβαιώνεται έτσι ότι σχηματίζονται κενές θέσεις άνθρακα, εφόσον η περιεκτικότητα μειώνεται. Επιπλέον, το διάκενο ζώνης του 25NCN είναι ελαφρώς μικρότερο από αυτό του GCN, γεγονός που μπορεί να βελτιώσει την ικανότητα προσρόφησης του φωτός και συμβάλλει στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στο ορατό φως. Οι κενές θέσεις άνθρακα που δημιουργούνται με την επεξεργασία με NaClO μπορούν να αναστείλουν τον ανασυνδυασμό των ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, και το δείγμα 25NCN είναι αυτό που έχει την υψηλότερη απόδοση διαχωρισμού, άρα και την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. [16]

Στο σχήμα 23 φαίνεται η παραγωγή του CO από την αναγωγή του CO₂ μέσα σε χρονικό διάστημα τεσσάρων ωρών. Όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με NaClO έχουν υψηλότερη δραστηριότητα από το δείγμα αναφοράς και μετά την πρώτη ώρα της αντίδρασης, που ακόμα οι συνθήκες δεν έχουν σταθεροποιηθεί, ο ρυθμός παραγωγής αυξάνεται γραμμικά. Ο ρυθμός παραγωγής CO στο 25NCN είναι 3.07 φορές υψηλότερος από το g-C₃N₄ αναφοράς. Επομένως εξάγεται το συμπέρασμα ότι η επεξεργασία με NaClO βελτιώνει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του g-C₃N₄. Μελετήθηκε επίσης η

σταθερότητα του καταλύτη μετά από κύκλους πειραμάτων και από τα μοτίβα XRD φαίνεται ότι η δομή του 25NCN δε μεταβάλλεται μετά τη χρήση του, εμφανίζει επομένως εξαιρετική σταθερότητα. [16]



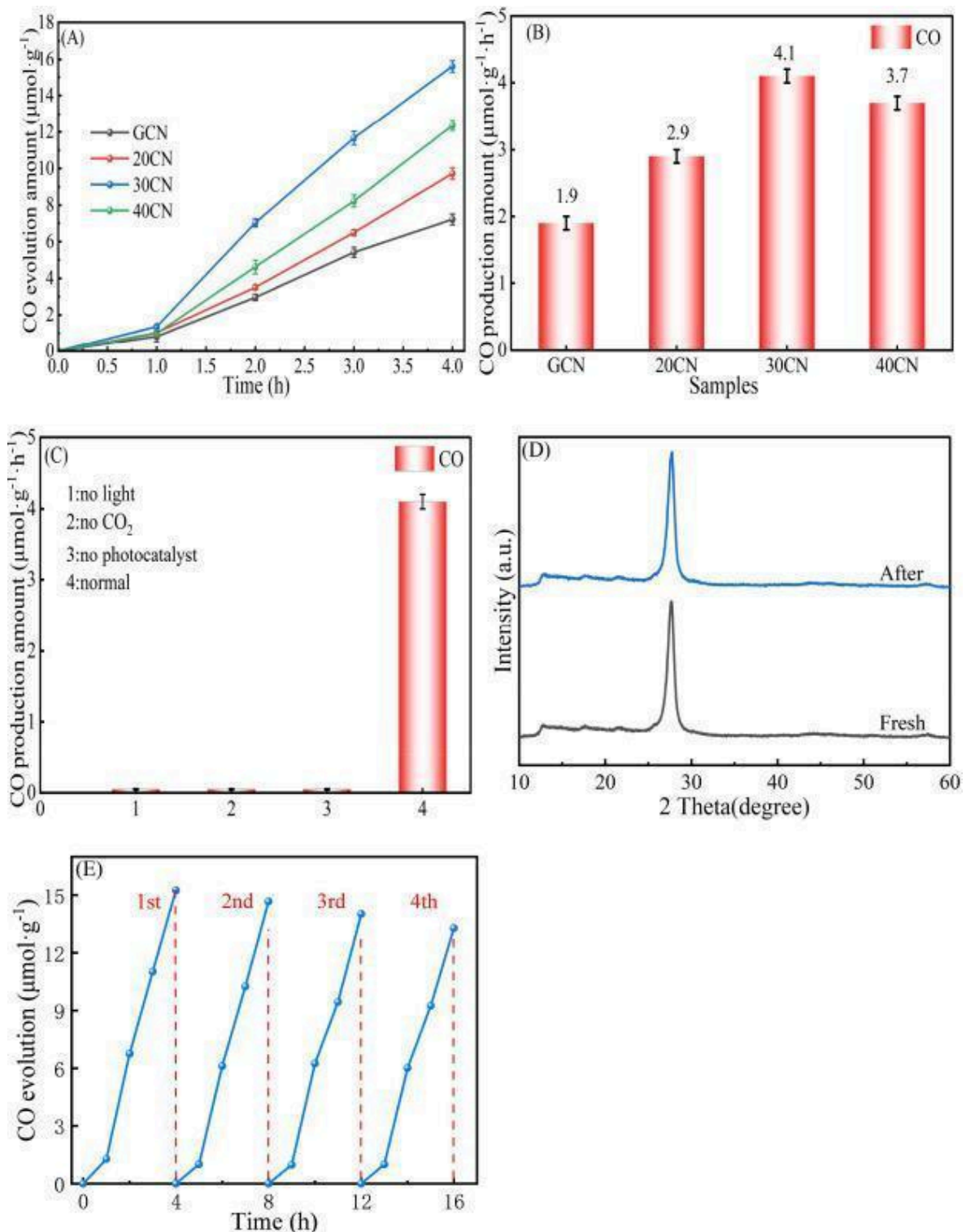
Σχήμα 23: a) Απόδοση CO σε όλα τα δείγματα, b) μέσος ρυθμός παραγωγής CO σε όλα τα δείγματα, c) cycling test του δείγματος 25NCN, d) προφίλ XRD του δείγματος 25NCN πριν και μετά το cycling [16]

Σε αντίστοιχη εργασία που μελετήθηκαν οι κενές θέσεις άνθρακα στο g-C₃N₄, για την επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε θειώδες οξύ. Για την παρασκευή του καταλύτη, 0,5g g-C₃N₄, που παρασκευάστηκε με θερμική πολυσυμπύκνωση, αναμιγνύονται με 20, 30 και 40 mL διαλύματος H₂SO₃ αντίστοιχα και τα μίγματα αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 50 mL με απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αναδεύτηκε για 24 ώρες και ακολούθησε διήθηση υπό κενό και πλύση με απιονισμένο νερό. Το στερεό που παράχθηκε, ξηράνθηκε στους 60°C για 8 ώρες και κονιοποιήθηκε. Ανάλογα με τον όγκο του οξέος που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία, οι καταλύτες ονομάστηκαν ως 20CN, 30CN και 40CN αντίστοιχα.

Χρησιμοποιήθηκε επίσης δείγμα αναφοράς, το οποίο δεν υποβλήθηκε σε επεξεργασία και χαρακτηρίζεται ως GCN. Το πείραμα έλαβε χώρα σε φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα με λάμπα Xe 300W. Τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης συλλέγονταν ανά διαστήματα 60 λεπτών μέσω βαλβίδας και αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. [17]

Η ανάλυση XRD των καταλυτών έδειξε πως η κρυσταλλική δομή του g-C₃N₄ δεν επηρεάστηκε από την επεξεργασία με το H₂SO₃. Επιπλέον, η μελέτη της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών δείχνει ότι η επεξεργασία των δειγμάτων με το οξύ, δεν προκαλεί ουσιαστική αλλαγή, ενώ από την EDS προέκυψε ότι το 30CN έχει τη χαμηλότερη μοριακή αναλογία C/N, που είναι 0,81, άρα εμφανίζει τις περισσότερες κενές θέσεις άνθρακα. Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας δείχνουν ότι το 30CN παρουσιάζει σχεδόν τετραπλάσια χωρητικότητα διπλής στιβάδας σε σχέση με το GCN, γεγονός που υποδεικνύει ότι διευρύνεται αποτελεσματικά η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια με την εισαγωγή των κενών θέσεων άνθρακα. [17]

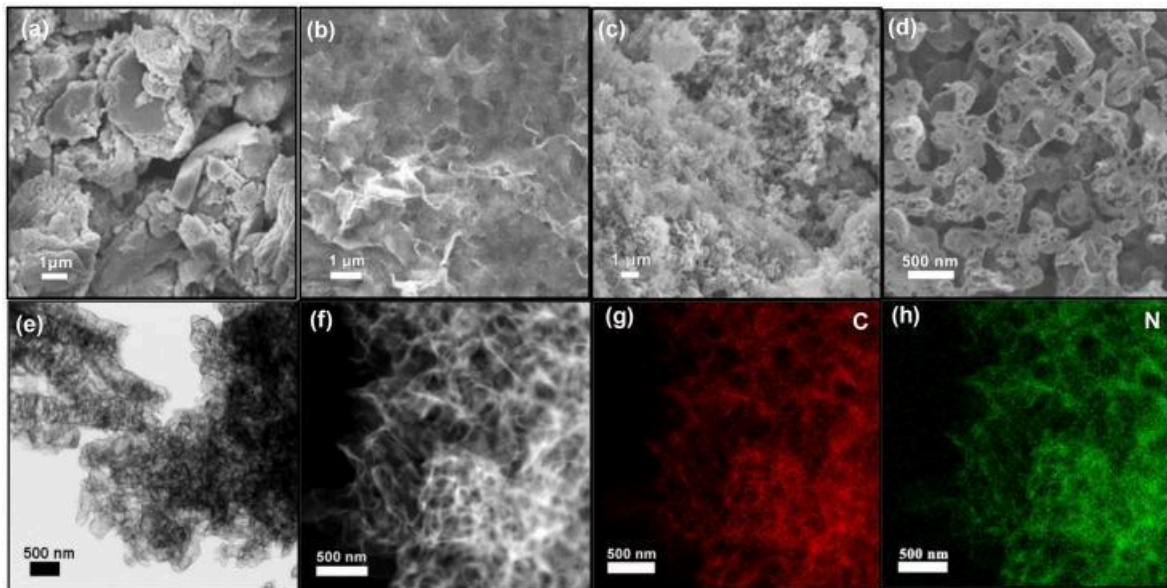
Η μελέτη της παραγωγής CO έδειξε ότι οι καταλύτες που έχουν υποστεί επεξεργασία με οξύ, εμφανίζουν υψηλότερο ρυθμό παραγωγής, με το 30CN να είναι αυτό που εμφανίζει την υψηλότερη δραστηριότητα, δηλαδή 2,15 φορές μεγαλύτερη από το GCN. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα ελέγχου απουσίας φωτός ή καταλύτη, για να διαπιστωθεί ότι η παραγωγή του CO προέρχεται αποκλειστικά από την αναγωγή του CO₂. Επιπλέον, μελετήθηκε η σταθερότητα το 30CN, που υποβλήθηκε σε τέσσερις διαδοχικούς κύκλους διεργασίας. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 24D με τα μοτίβα XRD πριν και μετά τους διαδοχικούς κύκλους, η κρυσταλλική δομή του καταλύτη δεν αλλοιώνεται, επομένως ο καταλύτης εμφανίζει δομική ακεραιότητα και καταλυτική απόδοση. [17]



Σχήμα 24: Α) Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂ σε φωτοκαταλύτες υπό φωτισμό, Β) προφίλ ποσοστού αναγωγής CO₂, Γ) μέση απόδοση CO στο 30CN υπό διαφορετικές συνθήκες, Δ) μοτίβα XRD του 30CN μετά τους διαδοχικούς κύκλους πειραμάτων, Ε)κυκλική φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ στο 30CN[17]

Σε άλλη εργασία μελετήθηκε η επίδραση στην φωτοκαταλυτική απόδοση του g-C₃N₄ του συνδυασμού 3D-μακροπόρων και των κενών θέσεων άνθρακα. Για την σύνθεση του καταλύτη, που αναφέρεται ως 3DM c/g-C₃N₄ χρησιμοποιήθηκαν σφαίρες μεθακρυλικού μεθυλίου (PPMA). Για την παρασκευή του, 4g κυανουρικού οξέος και 2g μελαμίνης διαλύθηκαν σε 100 mL διαλύματος PPMA, αναδεύτηκαν για 20 λεπτά και ξηράνθηκαν στους 80°C. Έπειτα το δείγμα πυρώθηκε στους 500°C για 2 ώρες. Δείγμα αναφοράς (CM)/g-C₃N₄ συντέθηκε χρησιμοποιώντας διαλύτη που περιέχει 4g κυανουρικού οξέος, 2g μελαμίνη και 40mL αιθανόλη, απουσία PPMA. Το διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία 60°C έως ότου εξατμιστεί η αιθανόλη και έπειτα πυρώθηκε στους 550°C για 4 ώρες. Τέλος, το g-C₃N₄ αναφοράς συντέθηκε με μελαμίνη, κυαναμίδιο, δικυανδιαμίδιο και θειουρία στους 550°C για 4 ώρες. Το πείραμα έλαβε χώρα σε φωτοαντιδραστήρα με παράθυρο χαλαζία και χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe 300W. Μετά από τέσσερις ώρες λειτουργία, το σύστημα εκκενώθηκε και τα προϊόντα αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή FID. [18]

Μοτίβα XRD για το 3DM C/g-C₃N₄ και το CM/g-C₃N₄ δείχνουν ότι η κρυσταλλική δομή τους δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές από το g-C₃N₄. Αυτό υποδηλώνει ότι η επεξεργασία με το PPMA δεν επηρεάζει την κρυσταλλική δομή. Ωστόσο, στο κρυσταλλικό επίπεδο (100) παρατηρήθηκε μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους στα 3DM c/g-C₃N₄ και CM/g-C₃N₄ εξαιτίας του σχηματισμού πορωδών δομών. Στο επίπεδο (002) που αντιστοιχεί στο ενδιάμεσο στρώμα του συστήματος αρωματικού δακτυλίου, οι εντάσεις των 3DM c/g-C₃N₄ και CM/g-C₃N₄ μειώθηκαν, καθώς οι συζευγμένοι αρωματικοί δακτύλιοι καταστρέφονται ελαφρά και μειώνεται το μέγεθος του ενδιάμεσου στρώματος. Αναλύσεις SEM και TEM που φαίνονται στο σχήμα 25, δείχνουν ότι g-C₃N₄ έχει μεγάλα ακανόνιστα σωματίδια, το CM/g-C₃N₄ έχει ακανόνιστες δομές πόρων, ενώ στο 3DM C/g-C₃N₄ σχηματίζεται ένας αριθμός μακροπόρων, εξαιτίας των σφαιρών του PPMA, οι οποίες αφαιρέθηκαν μέσω πύρωσης σε υψηλή θερμοκρασία και σχηματίστηκαν οι 3D δομές μακροπόρων. Ο σχηματισμός αυτών των μακροπόρων αυξάνει αποτελεσματικά τις επιφανειακές δραστικές θέσεις. Επιπλέον μελετήθηκε η αναλογία C/N και βρέθηκε ότι στο 3DM C/g-C₃N₄ είναι χαμηλότερη από το g-C₃N₄, επομένως έχουν σχηματιστεί οι κενές θέσεις άνθρακα. [18]



Σχήμα 25: εικόνες SEM a) άμορφου g-C₃N₄ b) CM/g-C₃N₄ (c, d) 3DM C/g-C₃N₄. Εικόνες TEM (e, f) 3DM C/g-C₃N₄, Στοιχειακή χαρτογράφηση για g) C και h) N του 3DM C/g-C₃N₄ [18]

Αναλύσεις για το εμβαδόν επιφάνειας BET και την κατανομή μεγέθους πόρων οδηγούν στα εξής αποτελέσματα: το 3DM C/g-C₃N₄ έχει πολλούς μεσοπόρους και μακροπόρους, ενώ το CM/g-C₃N₄ και το g-C₃N₄ έχουν ακανόνιστα σωματίδια με λίγους πόρους. Το εμβαδόν επιφάνειας BET είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το 3DM C/g-C₃N₄, του οποίου ο όγκος των πόρων είναι διπλάσιος από το CM/g-C₃N₄ και τριπλάσιος από το g-C₃N₄. Επιπλέον, το 3DM C/g-C₃N₄, εμφανίζει ενισχυμένη απορρόφηση ορατού φωτός, που αποδίδεται στην ύπαρξη κενών θέσεων άνθρακα, και βελτιώνει την καταλυτική απόδοση.[18]

Το προϊόν της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ ήταν η CH₃OH. Ο ρυθμός παραγωγής της όταν χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης το 3DM C/g-C₃N₄ ήταν αντίστοιχα 2 και 4 φορές υψηλότερος όταν χρησιμοποιήθηκε CM/g-C₃N₄ και g-C₃N₄. Ο καταλύτης 3DM C/g-C₃N₄ υποβλήθηκε και σε τέσσερις κύκλους διεργασίας, για τον έλεγχο της σταθερότητάς του και αποδείχθηκε ότι η απόδοσή του μειώνεται ελαφρώς μετά τον τέταρτο κύκλο, ωστόσο η παραγόμενη CH₃OH είναι περίπου το 83,8% που παράγεται στον πρώτο κύκλο. [18]

Έχει μελετηθεί επίσης η προσθήκη μεταλλικών ιόντων κατά την πολυμερική συμπύκνωση των πρόδρομων ενώσεων του g-C₃N₄, η οποία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δομικών ελαττωμάτων και την ύπαρξη αυξημένου αριθμού ελευθέρων ομάδων -NHx. Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιήθηκαν ιόντα Ni²⁺, κατά τη θερμική

επεξεργασία, που δρουν ως δομικός τροποποιητής και οδηγούν στη δημιουργία κενών θέσεων άνθρακα με ταυτόχρονη διατήρηση των αμινομάδων άκρων στο g-C₃N₄ (Cv-CN). Στην περίπτωση αυτή, προάγεται ο διαχωρισμός φορέα φορτίου, εξαιτίας των κενών θέσεων άνθρακα, και ενισχύεται η προσρόφηση του CO₂ μέσω των δεσμών υδρογόνου, εξαιτίας της ύπαρξης των ομάδων -NH₂. [19]

Ο σχηματισμός των κενών θέσεων άνθρακα βασίζεται στο γεγονός ότι τα άτομα N συνδέονται κατά προτίμηση με το Ni²⁺ και όχι με τα άτομα C, αποσύροντας την πυκνότητα των ηλεκτρονίων από το N και καθιστώντας τα γειτονικά άτομα C ασταθή, σπάζοντας έτσι τους δεσμούς C-N και απελευθερώνοντας τα άτομα C. Στη συνέχεια, τα εκτεθειμένα άτομα N στην περιφέρεια ενώνονται με το υδρογόνο που απελευθερώνεται κατά τη θερμική συμπίκνωση, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό των ομάδων -NH₂, που στη συνέχεια μέσω δεσμών υδρογόνου, δεσμεύουν το CO₂. Σε ανάλυση προσρόφησης- εκρόφησης N₂ φάνηκε ότι το CN, έχει αυξημένη ειδική επιφάνεια και συνολικό όγκο πόρων, σε σύγκριση με το άμορφο g-C₃N₄, ενώ αντίθετα το Cv-CN έχει ελαφρώς μειωμένη ειδική επιφάνεια και συνολικό όγκο πόρων, εξαιτίας της κάλυψης των πόρων από Ni²⁺. [19]

Για τη σύνθεση νανοσωλήνων g-C₃N₄ (CN), αναμίχθηκαν 2g μελαμίνης με 1g χλωριούχο υδροξυλαμμώνιο σε απιονισμένο νερό 40mL και αναδεύτηκαν για 1 ώρα. Έπειτα το διάλυμα θερμαίνεται στους 120°C, διηθείται και ξηραίνεται στους 80°C για αρκετές ώρες. Στη συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται στους 520°C υπό ατμόσφαιρα N₂ για 4 ώρες, και αφού ακολουθήσει ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το δείγμα είναι έτοιμο. Το Cv-CN λαμβάνεται μέσω της προσθήκης ποσότητας Ni²⁺ κατά τη θερμική επεξεργασία. 200 mg νανοσωλήνων g-C₃N₄ διασκορπίζονται σε 30mL απιονισμένο νερό με χρήση υπερήχων για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθεται Ni(NO₃)₂·6H₂O και το διάλυμα αναδεύεται για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθεί διήθηση και πλύση με απιονισμένο νερό και αιθανόλη. Το πλούσιο σε κενές θέσεις άνθρακα g-C₃N₄ λαμβάνεται μετά από πυρόλυση στους 520°C για 4 ώρες υπό ατμόσφαιρα N₂. Χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες Ni(NO₃)₂·6H₂O 1, 3, 5, 10, 15 και 20% κατά βάρος και τα δείγματα ονομάστηκαν αντίστοιχα 1Cv-CN, 3Cv-CN, 5Cv-CN, 10v-CN, 15Cv-CN, 20Cv-CN. Το πείραμα έλαβε χώρα σε κλειστό γυάλινο αντιδραστήρα και χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός λάμπα LED 100W. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτές FID και TCD. Στο

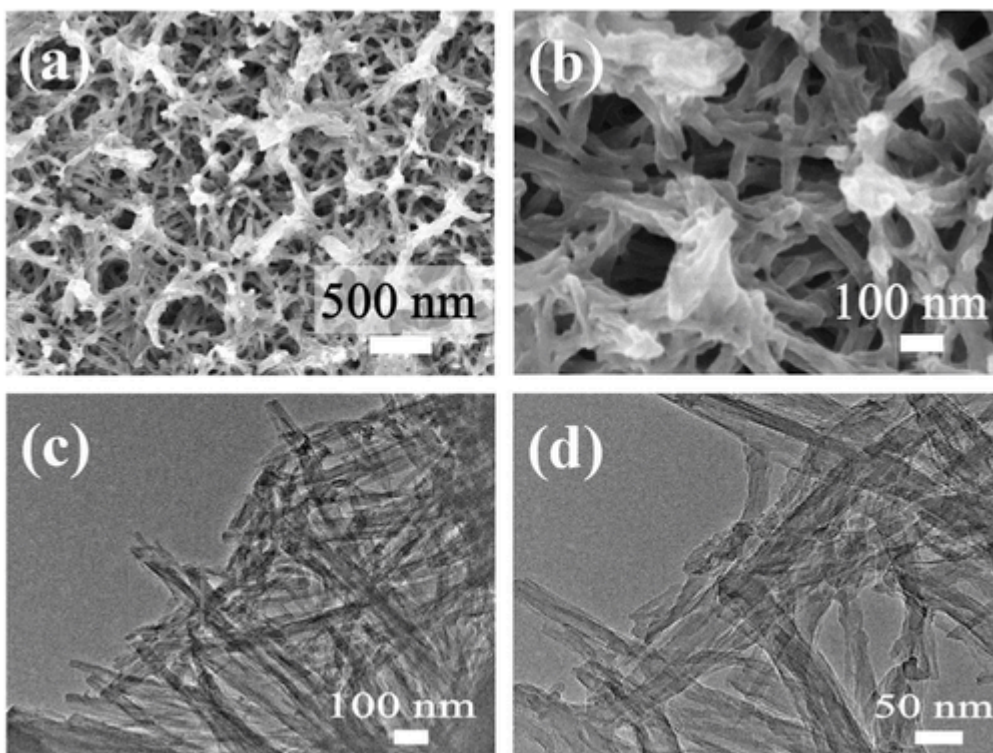
πείραμα χρησιμοποιήθηκε σύμπλοκο κοβαλτίου ([Co(bpy)₃]²⁺) ως μοριακός συν-καταλύτης, που παρέχει ενεργές θέσεις για την ενεργοποίηση του CO₂ και την αναγωγή του σε CO. [19]

Το κύριο προϊόν της αναγωγής του CO₂ είναι το CO, ενώ ανιχνεύτηκαν και μικρές ποσότητες H₂. Μετά από 5 ώρες λειτουργίας, το άμορφο g-C₃N₄ σαν καταλύτης, εμφάνισε τη χαμηλότερη μετατροπή του CO₂, ενώ οι νανοσωλήνες g-C₃N₄ είχαν αρκετά βελτιωμένη απόδοση. Το C_v-CN ήταν ακόμα πιο αποτελεσματικό, καθώς η μετατροπή του CO₂ ήταν 66 και 3 φορές μεγαλύτερη από το άμορφο και τους νανοσωλήνες αντίστοιχα. Επιπλέον, η φωτοκαταλυτική απόδοση απουσία του συμπλόκου κοβαλτίου ήταν 33 φορές χαμηλότερη από όσο παρουσία αυτού, ενώ επιπλέον ενισχύει την επιλεκτικότητα την αντίδρασης ως προς το προϊόν CO. Από τους καταλύτες με διαφορετική περιεκτικότητα σε Ni(NO₃)₂·6H₂O, ο 5C_v-CN ήταν αυτός που φάνηκε να έχει την καλύτερη απόδοση. Η έκλυση του CO έφτασε στο μέγιστο βαθμό στις πρώτες πέντε ώρες της αντίδρασης και συνεχίστηκε έπειτα με βραδύτερο ρυθμό. Έγιναν επίσης δοκιμές σε διάφορα μήκη κύματος και αποδείχθηκε ότι η μέγιστη απόδοση επετεύχθη υπό φωτισμό LED 456nm, ενώ η δραστηριότητα μειώθηκε σημαντικά σε μικρότερα ή μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τέλος, ο καταλύτης 5C_v-CN υποβλήθηκε σε πέντε κύκλους λειτουργίας και έδειξε αξιοσημείωτη σταθερότητα αλλά και ελαφρά μείωση στην παραγωγή CO. [19]

2.3 non metal doping

Καθώς τα δισδιάστατα νανοφύλλα πολυεπίπεδης δομής έχουν συνήθως μεγάλη ειδική επιφάνεια, άρα και περισσότερες θέσεις αντίδρασης, έχουν πολλά υποσχόμενες δυνατότητες για φωτοκατάλυση. Τα 2D νανοφύλλα μπορούν να ληφθούν με το σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των στρωμάτων του άμορφου g-C₃N₄, ωστόσο αυτά θα συσσωματωθούν ξανά, λόγω της υψηλής τους επιφανειακής ενέργειας. Η ανεξέλεγκτη αυτή συσσωμάτωση μπορεί να αποφευχθεί με τη συναρμολόγηση μεμονωμένων νανοφύλλων σε ιεραρχικές νανοδομές, όμως η διεργασία αυτή είναι περίπλοκη και δε μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα. Καθώς επίσης τα νανοφύλλα έχουν την τάση να καμπυλώνουν, σε μια διεργασία θερμικής οξείδωσης με τη βοήθεια ροής αέρα, μπορούν να αυτοσυναρμολογηθούν σε ιεραρχική μονοδιάστατη (1D) δομή νανοσωλήνες. Ταυτόχρονα, το ντόπινγκ με ετεροάτομο O αντικαθιστά άτομα C ή N στη δομή κατά τη θερμική οξείδωση και βελτιώνει της ιδιότητες του καταλύτη. [20]

Στο πείραμα που διεξήχθη, οι ιεραρχικοί ντοπαρισμένοι με Ο νανοσωλήνες (OCN-Tube) μελετήθηκαν ως προς τη δομή και τη μορφολογία τους με ανάλυση SEM και TEM, και τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 26. Το OCN-Tube εμφανίζει ομοιόμορφη πορώδη δομή δικτύου, χωρίς να έχει άμορφα συσσωματώματα, ενώ παρατηρείται ότι η στοιχειώδης μονάδα της δομής είναι η νανοδομή 1D με ομοιόμορφη διάμετρο, η οποία εμφάνισε σωληνοειδή δομή πολλαπλών τοιχωμάτων, παρόμοια με αυτή των νανοσωλήνων. Η δομή αυτή εμφανίζει πλεονεκτήματα όπως αυξημένη ειδική επιφάνεια, πολλαπλά κανάλια σκέδασης φωτός, ενισχυμένη συλλογή φωτός και βελτιωμένη κινητική μοριακής διάχυσης. [20]

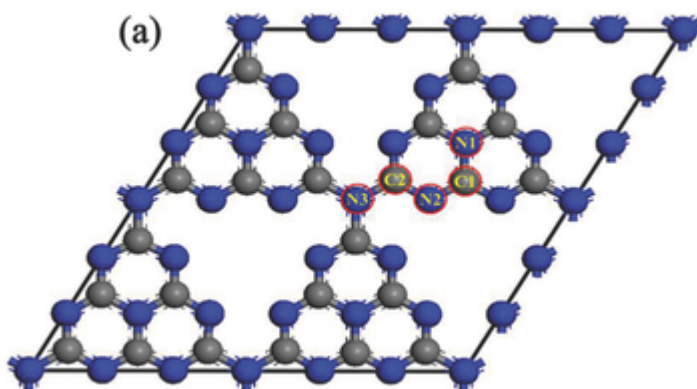


Σχήμα 26: a, b) εικόνες SEM c, d) εικόνες TEM του σωλήνα OCN [20]

Για την παρασκευή του OCN-Tube με ιεραρχική δομή νανοσωλήνων, σπάνε οι δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στα νανοφύλλα του άμορφου g-C₃N₄ μέσω θερμικής απολέπισης. Εξαιτίας της ροής ζεστού αέρα, τα νανοφύλλα καμπυλώνουν και μετατρέπονται σε νανοσωλήνες. Έπειτα μετακινούνται στη δροσερή ζώνη του σωληνωτού κλιβάνου και συμπυκνώνονται, αυτοσυναρμολογώντας τις ιεραρχικές πορώδεις δομές. Τα προϊόντα που λήφθηκαν από διαφορετικές περιοχές του αντιδραστήρα εμφάνισαν διαφορές στη δομή τους

και αυτό το γεγονός υποδεικνύει ότι απαιτείται επαρκής χρόνος για το σχηματισμό νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων. [20]

Τα μοτίβα XRD του OCN-Tube έδειξαν δομή παρόμοια με αυτή του g-C₃N₄ εμφανίζοντας όμως αλλαγή στη δομή των μοτίβων τρι-s-τριαζίνης, η οποία οφείλεται στην αντικατάσταση ατόμων C και N από το O. Η στοίβαξη μεταξύ των στρωμάτων της δομής του OCN-Tube είναι πιο χαλαρή. Τόσο το άμορφο g-C₃N₄ όσο και το OCN-Tube εμφανίζουν μεσοπόρους και μακροπόρους, ενώ η δομή του OCN-Tube φαίνεται πως είναι πιο πορώδης. Επιπλέον, η ειδική επιφάνεια BET του OCN-Tube βρέθηκε ότι είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερη από αυτή του άμορφου g-C₃N₄. Από τις ισόθερμες προσρόφησης φαίνεται ότι το OCN-Tube έχει καλύτερη ικανότητα προσρόφησης CO₂ από το άμορφο g-C₃N₄. Στη μοναδιαία κυψελίδα του άμορφου g-C₃N₄ εμφανίζονται δύο μη ισοδύναμα άτομα C και τρία μη ισοδύναμα άτομα N, γι αυτό και παρασκευάστηκαν πέντε μοντέλα OCN-Tube στα οποία αντικαθιστούνταν αυτά τα άτομα με O. Τα άτομα αυτά φαίνονται στο σχήμα 27. Το άτομο που τείνει να υποκατασταθεί περισσότερο από το O είναι το διασυντονισμένο άτομο N₂. [20]



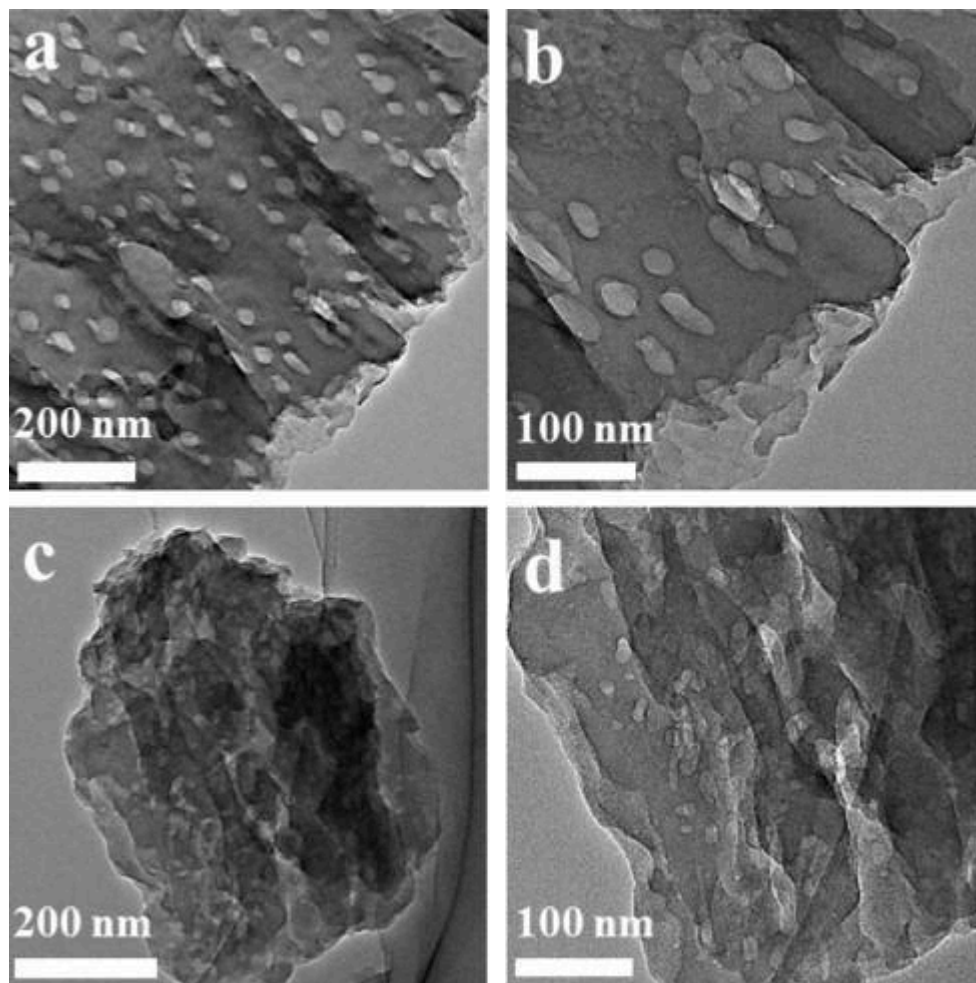
Σχήμα 27: Μοναδιαία κυψελίδα άμορφου g-C₃N₄ με πέντε μη ισοδύναμα άτομα N και C [20]

Το κύριο προϊόν της αναγωγής του CO₂ ήταν η CH₃OH και στην περίπτωση του άμορφου g-C₃N₄ αλλά και του OCN-Tube, με το δεύτερο να εμφανίζει μέσο ρυθμό παραγωγής πέντε φορές μεγαλύτερο από το άμορφο g-C₃N₄, ενώ δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μείωση παραγωγής προϊόντος σε τρεις κύκλους λειτουργίας. [20]

Καθώς η δομή του g-C₃N₄ επηρεάζεται από την πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του, στο παρόν πείραμα μελετήθηκε η χρήση μελαμίνης και θειουρίας ως πρόδρομη ένωση. Τα προϊόντα παρήχθησαν με θέρμανση θειουρίας και μελαμίνης

αντίστοιχα, στους 520°C σε χωνευτήριο αλουμίνας για 2 ώρες και ακολούθησε ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η δομή του προϊόντος που προήλθε από τη θειουρία είναι ντοπαρισμένη με S και ονομάστηκε TCN, ενώ αυτό που προέρχεται από τη μελαμίνη ονομάζεται MCN. Στον αντιδραστήρα που πραγματοποιήθηκε το πείραμα προστέθηκε και 1% κ.β συν-καταλύτης Pt και ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe, ενώ ο αντιδραστήρας καθαρίστηκε με άζωτο, για να διασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. [21]

Για τη μελέτη της δομής καταγράφηκαν μοτίβα XRD, τα οποία έδειξαν ότι δεν υπάρχουν εμφανείς διαφορές για τα TCN και MCN, όμως φάνηκε ότι το MCN έχει καλύτερη κρυσταλλικότητα. Οι εικόνες TEM έδειξαν ότι τα δύο δείγματα έχουν κοκκώδη δομή με ακανόνιστα μεγέθη πόρων με διαμέτρους από 10 έως 40 nm και έχουν πολυάριθμα τυχαία οργανωμένα νανοφύλλα που σχηματίζουν πολυεπίπεδη δομή. Φαίνεται επίσης ότι τα σωματίδια του MCN είναι παχύτερα και έχει υψηλότερο βαθμό πολυμερισμού. Οι εικόνες TEM φαίνονται στο σχήμα 28. Από τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης προέκυψε ότι το TCN μπορεί να απορροφήσει περισσότερη ηλιακή ενέργεια και να παράγει περισσότερα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου αποδεικνύουν το σχηματισμό μεγάλων μεσοπόρων και μακροπόρων, ενώ προκύπτει ότι το μέγεθος πόρων του MCN είναι μεγαλύτερο από το TCN, καθώς επίσης και ο μέσος όγκος πόρων του MCN είναι σχεδόν διπλάσιος από το TCN. [21]



Σχήμα 28: Εικόνες TEM a, b) TCN, c, d) MCN [21]

2.4 Metal doping

Η προσθήκη μετάλλου στον καταλύτη, όπως έχει ήδη αναφερθεί, βελτιώνει την αποδοτικότητά του. Συστήματα με βάση ευγενή μέταλλα, όπως Pt και Rh εμφανίζουν πολύ καλά φωτοκαταλυτικά χαρακτηριστικά. Παρά το γεγονός όμως ότι έχουν υψηλή καταλυτική απόδοση, εμφανίζουν και περιορισμούς. Είναι επιρρεπή σε συσσωμάτωση κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας, εξαιτίας της μεγάλης επιφανειακής ενέργειας των απομονωμένων ατόμων του μετάλλου, οδηγώντας έτσι σε απενεργοποίηση. Επιπλέον, η απόδοσή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται ανάμεσα στο μέταλλο και τον φορέα στήριξης. Καθώς δημιουργήθηκε η ανάγκη εξάλειψης αυτών των μειονεκτημάτων, μελετήθηκε η χρήση των μετάλλων της ομάδας IB (Cu, Ag, Au), η οποία αποδείχθηκε πολύ αποτελεσματική. Τα μέταλλα αυτά αυξάνουν την πυκνότητα

της ενεργού θέσης και βελτιώνουν τη θερμοδυναμική της αντίδρασης, ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο την αποδοτικότητα του g-C₃N₄. Λόγω της σταθερής d¹⁰ διαμόρφωσης των ηλεκτρονίων τους, ελέγχουν πιο αποτελεσματικά την ηλεκτρονιακή δομή του g-C₃N₄, έχουν πιο μέτριες ενέργειες προσρόφησης και αναπτύσσουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις με το φορέα στήριξης. Για παράδειγμα, τα μεμονωμένα άτομα Cu, ενισχύουν το διαχωρισμό φορτίου και μειώνουν τα ενεργειακά φράγματα της αντίδρασης αναγωγής του CO₂. Η προσθήκη των μετάλλων της ομάδας IB μειώνει το ρυθμό ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών σε σύγκριση με το καθαρό g-C₃N₄ ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο την καταλυτική του δραστηριότητα. Ο Ag με τα 4d τροχιακά του κατειλημμένα, παρουσιάζει τους πιο αδύναμους δεσμούς συντονισμού. Η επικάλυψη με τα τροχιακά του αζώτου είναι μικρή και οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων ασθενείς. Ο Ag δε μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα υψηλού συντονισμού μέσω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων των τροχιακών, όπως το κάνει ο Cu. Ο Au επιτυγχάνει ενεργειακή σταθεροποίηση και σχηματίζει μία πολύ σταθερή, σχεδόν γραμμική δομή Au-N₂. Με αυτό τον τρόπο ενεργοποιεί τις γειτονικές, μη μεταλλικές θέσεις, αλλάζοντας έτσι όλη την ενεργειακή κατανομή. Ωστόσο, μετρήσεις δείχνουν ότι εμφανίζει ασθενή φυσιορόφηση στο καθαρό g-C₃N₄. Η συμπεριφορά του Cu διαφέρει από αυτή του Ag και του Au. Η παραμόρφωση Jahn-Teller που προκύπτει από την κενή θέση που περιέχει το 3d⁹ τροχιακό του Cu(II) και μπορεί να δεχθεί μονήρη ζεύγη από το άζωτο, ευνοεί τον τετρα-, πεντα- και εξασυντονισμό, ενώ ο Cu(I) μπορεί να πετύχει σταθερό τετρασυντονισμό χρησιμοποιώντας τα κενά s και p τροχιακά. Αυτή η ικανότητα αναδιοργάνωσης της διαμόρφωσής του, τον καθιστά ικανό να δημιουργεί διάφορους τύπους συντονισμού, όπως Cu-N₂, Cu-N₃, Cu-N₄. Τέλος, τα μέταλλα της ομάδας IB, έχουν ιδιότητες ευγενών μετάλλων και κατάλληλα d κέντρα, και μπορούν επομένως να προσφέρουν αντοχή σε δηλητηρίαση και διάβρωση, εξασφαλίζοντας καταλυτική σταθερότητα. [40]

2.4.1 doping με Ag

Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε η απόδοση της μετατροπής του CO₂ σε CO όπου ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες g-C₃N₄ με κενά αζώτου που σχημάτισαν ετεροεπαφή Schottky με νανοσωματίδια Ag (ACNNT). Για τη σύνθεση του ACNNT 8 mM μελαμίνης διαλύονται σε 25 mL νερό, 25 mL διαλύματος κυανουρικού οξέος 8mM και το ίζημα που παράγεται παραμένει στους 60°C για 24 ώρες. Έπειτα προστίθενται

10 mM AgNO₃ και 20 mM κιτρικό οξύ για 24 ώρες. Στη συνέχεια προστίθενται και 200μL αμμωνίας και μετά από 12 ώρες, το προϊόν ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και ξηραίνεται στους 60°C, ενώ τέλος, πυρώνεται στους 550°C για 2 ώρες. Το πείραμα έλαβε χώρα σε κλειστό αντιδραστήρα χαλαζία και χρησιμοποιήθηκε λαμπτήρας Xe 300W. Τα αέρια προϊόντα προσδιορίζονται με αέριο χρωματογράφο. [23]

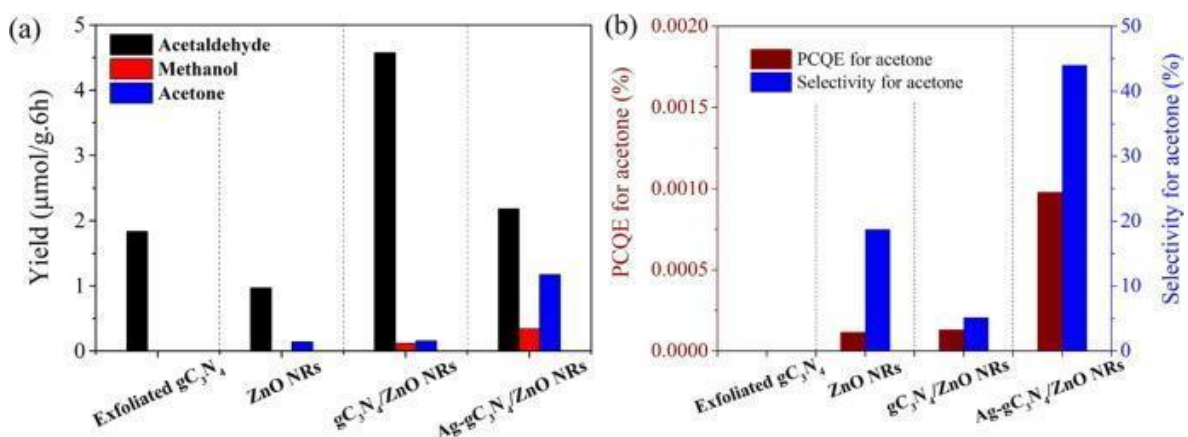
Αρχικά η μελαμίνη και το κυανουρικό οξύ αυτοσυναρμολογούνται σε υπερμοριακούς πρόδρομους 1D πυλώνες, που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Τα νανοσωματίδια Ag ενσωματώνονται στους προδρόμους μέσω του AgNO₃. Ακολουθεί η απολέπιση των υπερμοριακών πυλώνων σε λεπτά νανοφύλλα, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε νανοσωλήνες. Για σύγκριση με το ACNNT χρησιμοποιείται γραμμικό g-C₃N₄ που λαμβάνεται χωρίς τη χρήση αμμωνίας, η οποία συμβάλλει στη διεργασία ανακρυστάλλωσης για την επίτευξη της τελικής δομής νανοσωλήνων. Η ειδική επιφάνεια του ACNNT είναι σχεδόν οκτώ φορές μεγαλύτερη από το BCN και αρκετά μεγαλύτερη από του g-C₃N₄. Η αναλογία C/N στο ACNNT και το BCN επιβεβαιώνει την ύπαρξη κενών θέσεων αζώτου. Το ACNNT εμφανίζει μειωμένο διάκενο ζώνης σε σχέση με το g-C₃N₄, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη δυνατότητα φωτοκαταλυτικής αναγωγής. [23]

Το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το CO ενώ παρατηρούνται και ίχνη H₂ και CH₄. Σε χρονικό διάστημα πέντε ωρών, η παραγωγή CO παρουσιάζει γραμμική ανοδική τάση. Το BCN εμφανίζει χαμηλή απόδοση εξαιτίας του γρήγορου ανασυνδυασμού φορέα φορτίου, ενώ η απόδοση του CO με το ACNNT είναι 10,9 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το BCN. Από τη δοκιμή επαναχρησιμοποίησης του ACNNT προκύπτει ότι, μετά από πέντε κύκλους λειτουργίας, παρατηρείται μια μικρή μείωση στην παραγωγή του CO, η οποία όμως μάλλον οφείλεται στην αναπόφευκτη απώλεια καταλύτη κατά τη διεργασία ανάκτησης. Ωστόσο, η δομή του παραμένει σταθερή. [23]

Σε άλλο πείραμα, νανοσωματίδια Ag εναποτίθενται σε νανοράβδους g-C₃N₄/ZnO για την ενίσχυση του διαχωρισμού φορέα φορτίου και της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας. Για την παρασκευή των νανοράβδων, 2.99g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O διαλύθηκαν σε 78 mL αιθανόλη και 13 mL πολυαιθυλενογλυκόλη 400 για 30 λεπτά. Έπειτα προστέθηκαν 3g NaOH και αναδεύτηκαν μέχρι να διαλυθούν πλήρως. Το δείγμα διατηρήθηκε σε αυτόκλειστο σύστημα για 12 ώρες στους 120°C. Για την προσθήκη 2% κ.β. νανοσωματιδίων Ag 0,1g g-C₃N₄ και 0.9g ZnO νανοράβδοι προστέθηκαν σε διάλυμα με 20 mL αιθανόλη και 80 mL απιονισμένο νερό και αναδεύτηκαν για 3 ώρες. Στη συνέχεια, 0,0321g AgNO₃ προστέθηκαν και

αναδεδύτηκαν, με ταυτόχρονη ακτινοβολήση με λάμπα UV για 24 ώρες. Ακολούθησε φυγοκέντρωση, πλύση με απιονισμένο νερό και ξήρανση στους 60°C. [24]

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικό θάλαμο αντίδρασης από ανοξείδωτο χάλυβα, και ο αντιδραστήρας καθαρίστηκε με αέριο άζωτο για μία ώρα ώστε να εξαλειφθεί ο αέρας από το εσωτερικό του. Τα προϊόντα που παρήχθησαν, αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. Από τις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα: οι νανοράβδοι ZnO εμφανίζουν χαμηλότερη ειδική επιφάνεια, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό μικροκρυστάλλων ZnO με υψηλή κρυσταλλικότητα. Τα g-C₃N₄/ZnO NRs έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ενώ με την εναπόθεση των νανოსωματιδίων Ag, η ειδική επιφάνεια αυξάνεται κατά 5,2 και 2,6 φορές σε σχέση με τα ZnO NRs και τα g-C₃N₄/ZnO NRs αντίστοιχα. Στο σχήμα 29 φαίνεται η αποτελεσματικότητα της αναγωγής σε διαφορετικά προϊόντα ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καταλύτη και η εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή ακετόνης. Όπως φαίνεται, το απολεπισμένο g-C₃N₄ δίνει μόνο ακεταλδεΐδη ως προϊόν, ενώ πάνω σε νανοράβδους ZnO παρατηρείται η παραγωγή ακεταλδεΐδης, μεθανόλης και ακετόνης. Το g-C₃N₄/ZnO NRs έχει αυξημένη απόδοση για τα τρία προαναφερθέντα προϊόντα, πράγμα που οφείλεται στην ενεργειακή επίδραση μεταξύ τους και την αυξημένη ειδική τους επιφάνεια. Τέλος, η εναπόθεση των νανοςωματιδίων Ag οδηγεί σε σημαντική αύξηση της παραγωγής ακετόνης. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση παραγωγής ακετόνης είναι 8,4 και 7,5 φορές πιο υψηλή από τα καθαρά ZnO NRs και g-C₃N₄/ZnO NRs αντίστοιχα. [24]



Σχήμα 29: a) Σύγκριση φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας αναγωγής του CO₂ των ZnO NRs, exfoliated g-C₃N₄, g-C₃N₄/ZnO NRs, Ag-g-C₃N₄/ZnO NRs, b) κβαντική απόδοση και εκλεκτικότητα για παραγωγή ακετόνης [24]

Η επιλεκτικότητα ως προς την παραγωγή ακετόνης στην περίπτωση της χρήσης των νανοσωματιδίων Ag μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι: α) τα Ag NPs συλλαμβάνουν φορείς φορτίου από το ZnO NRs, όταν πρόκειται για ετεροεπαφή τύπου II ή απολεπισμένο g-C₃N₄ όταν πρόκειται για σύστημα σχήματος Z, β) η παρουσία των νανοσωματιδίων Ag μειώνει το φράγμα ενεργοποίησης για τη διάσπαση του μορίου του CO₂ και το σχηματισμό ενδιάμεσων ριζών και γ) ενισχύουν τη συσσώρευση ριζών στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες θα συμμετέχουν στη συνέχεια στο σχηματισμό δεσμού C-C και προϊόντων μακράς αλυσίδας, οδηγώντας έτσι σε επιλεκτικότητα της αντίδρασης περίπου 44% προς την ακετόνη. [24]

Σε επόμενο πείραμα που διεξήχθη, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση, όταν ως καταλύτης χρησιμοποιούνται τα νανοσωματίδια Ag σε συνδυασμό με το g-C₃N₄. Από το πείραμα αυτό προέκυψε το συμπέρασμα ότι η αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει το ρυθμό μεταφοράς και την ενέργεια των διεγερμένων ηλεκτρονίων, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει τον αριθμό των ενεργοποιημένων μορίων, ενισχύοντας έτσι την παραγωγή CO. [25]

Για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων Ag πάνω στο g-C₃N₄ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της επιτόπιας φωτοαναγωγής. 0,2g CN διαλυτοποιήθηκαν σε 60 mL απιονισμένου νερού με χρήση υπερήχων για δέκα λεπτά. Έπειτα προστέθηκε ποσότητα AgNO₃ και το μίγμα ακτινοβολήθηκε για 30 λεπτά με συνεχή ανάδευση με φως LED. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και πλύση με αιθανόλη και νερό και στη συνέχεια ξήρανση σε φούρνο κενού στους 60°C. Οι αναλογίες μάζας που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών ήταν 5%, 10%, 20% και 30%, γι αυτό και τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως 5Ag-CN, 10Ag-CN, 20Ag-CN και 30Ag-CN αντίστοιχα. [25]

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε κλειστό σύστημα και ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα LED 420nm, ενώ πριν την έναρξη του πειράματος, ο αντιδραστήρας καθαρίστηκε με καθαρό αργό, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως ο αέρας. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. [25]

Μοτίβα XRD έδειξαν για τους καταλύτες ότι η δομή του CN δεν επηρεάζεται από την προσθήκη των νανοσωματιδίων Ag. Ανάλυση TEM στο 20Ag-CN, το οποίο είχε την πιο αποτελεσματική καταλυτική δραστηριότητα, έδειξε ότι ενώ το CN εμφανίζει

στρωματοποιημένη δομή με ακανόνιστο σχήμα, στο 20Ag-CN τα νανοσωματίδια Ag εναποτίθενται ομοιόμορφα στην επιφάνειά του. [25]

Η επίδραση της περιεκτικότητας σε Ag στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ μελετήθηκε στους 190°C. Αποδείχθηκε ότι το 20Ag-CN εμφανίζει 4,2 φορές μεγαλύτερη δραστηριότητα από το CN, ωστόσο η περαιτέρω αύξηση της ποσότητας Ag οδηγεί σε μειωμένη παραγωγή CO. Ο ρυθμός έκλυσης CO αυξήθηκε κατά πολύ, όταν αυξήθηκε η θερμοκρασία της αντίδρασης από 90 σε 190°C, ενώ όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε παραπάνω, ο ρυθμός έκλυσης μειώθηκε. Μελετήθηκε επίσης η σταθερότητα του καταλύτη, μετά από πέντε κύκλους πειραμάτων και αποδείχθηκε ότι είναι καλή, καθώς εμφανίζεται σταθερή έκλυση CO μέσα σε αυτούς τους πέντε κύκλους. Το συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από τη διεξαγωγή του πειράματος είναι ότι τόσο η αύξηση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας νανοσωματιδίων Ag, όσο και η αύξηση της θερμοκρασίας, λειτουργούν ευεργετικά για την παραγωγή του CO. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ενεργοποιούνται και τα διεγερμένα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το ενεργό CO₂, ενώ ταυτόχρονα θα μεταφερθούν πιο γρήγορα και θα αποκτήσουν περισσότερη ενέργεια. [25]

Σε άλλο πείραμα μελετήθηκε η εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag σε νανοσωλήνες g-C₃N₄, και ο καταλύτης που παρασκευάστηκε είχε ειδική επιφάνεια και ικανότητα προσρόφησης CO₂ 5 φορές μεγαλύτερη από το άμορφο g-C₃N₄. Το πείραμα διεξήχθη σε αντιδραστήρα χαλαζία, ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe 300W και η ακτινοβολήση διήρκεσε 6 ώρες. Η σύσταση των αέριων προϊόντων αναλύονταν ανά δύο με χρήση αέριου χρωματογράφου. [26]

Για τη σύνθεση των νανοσωλήνων g-C₃N₄, 4g μελαμίνης διαλύθηκαν σε 480 mL υπερκάθαρου νερού, θερμάνθηκαν στους 80°C με παράλληλη ανάδευση, μέχρι την πλήρη διάλυσή της. Έπειτα προστέθηκαν 4g κυανουρικού οξέος υπό ανάδευση και αφού διαλύθηκαν, μεταφέρθηκε το διάλυμα σε πυριαντήριο στους 180°C. Μετά από 24 ώρες, λήφθηκε λευκή σκόνη που ονομάζεται BCA. Η σκόνη στη συνέχεια τοποθετείται σε σωληνωτό κλίβανο κενού στους 550°C για 4 ώρες. Τα παραχθέντα δείγματα ονομάστηκαν ως ACA_{x/y}, όπου x/y τα γραμμάρια μελαμίνης και κυανουρικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ αυτό στο οποίο δε προστέθηκε κυανουρικό οξύ, ονομάστηκε MCA. Τα δείγματα ήταν τα ACA (στο συγκεκριμένο χρησιμοποιήθηκαν 4g μελαμίνης και 4g κυανουρικού οξέος), ACA6/2, ACA2/6. [26]

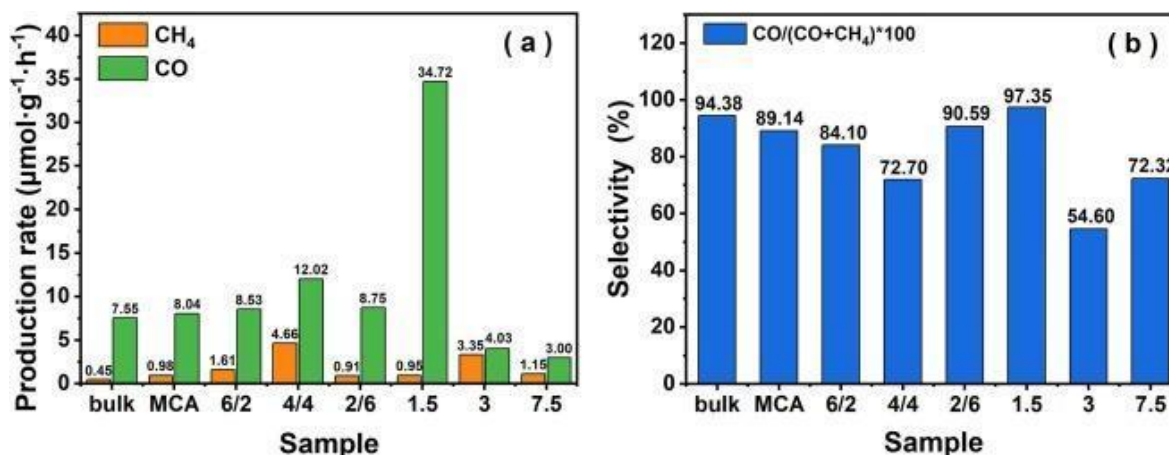
Αφού μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των προαναφερθέντων δειγμάτων, το ACA ήταν το πιο αποδοτικό, γι αυτό και χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση του Ag. 30mL υπερκάρου νερού και 10mL τριαιθανολαμίνης αναμιγνύονται και έπειτα προστίθεται 1.5g AgNO₃. Μόλις διαλυθεί πλήρως, προστίθενται 100mg ACA και εφαρμόζεται κενό. Το δείγμα που παρασκευάστηκε φιλτράρεται, πλένεται με νερό και ξηραίνεται. Ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη ποσότητα AgNO₃, τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως ACA-1.5, ACA-3, ACA-7.5. [26]

Τα μοτίβα XRD για το άμορφο g-C₃N₄, τους νανοσωλήνες g-C₃N₄ και τα ACA με εναπόθεση Ag, δείχνουν ότι η απόθεση του Ag δεν επηρεάζει την κρυσταλλική δομή του g-C₃N₄. Από τις κορυφές που εμφανίζονται στο g-C₃N₄ με εναπόθεση Ag, προκύπτει ότι ο Ag υπάρχει στην επιφάνεια με τη μορφή μεταλλικών σωματιδίων. Από τις εικόνες SEM προκύπτει ότι το μέγεθος των νανοσωλήνων μειώνεται με την προσθήκη κυανουρικού οξέος, γεγονός που υποδεικνύει ότι αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του δείγματος, παρέχοντας έτσι περισσότερες ενεργές θέσεις. Επιπλέον, με την εναπόθεση του Ag, το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος αυξάνεται ενώ το μήκος των νανοσωλήνων μειώνεται. Στο ACA-1.5 η κατανομή των νανοσωματιδίων του Ag δεν εμφανίζει συσσωμάτωση και είναι ομοιόμορφη, κάτι το οποίο βοηθά στην αποτελεσματική μεταφορά φωτοπαραγόμενων φορέων. [26]

Η μελέτη της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων έδειξε ότι τα MCA, ACA6/2, ACA, ACA2/6 είχαν σχεδόν διπλάσια ειδική επιφάνεια από το άμορφο g-C₃N₄, ενώ τα δείγματα στα οποία εναποτέθηκε Ag, είχαν ειδική επιφάνεια περισσότερο από τρεις φορές μεγαλύτερη από το αρχικό g-C₃N₄. Η προσθήκη κυανουρικού οξέος φαίνεται επίσης ότι μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη δομή των πόρων του g-C₃N₄. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των νανοσωματιδίων του Ag, αυξάνεται το μέγεθος της συσσωμάτωσης, επομένως μειώνεται η ειδική επιφάνεια. [26]

Η ικανότητα προσρόφησης του ACA ήταν πέντε φορές μεγαλύτερη από το άμορφο g-C₃N₄, ενώ στα δείγματα που προστέθηκε ο Ag, δε φάνηκε να υπήρξε ιδιαίτερη διαφορά στην ικανότητα προσρόφησης του CO₂, ενώ όσο αυξάνεται η ποσότητα του Ag, τόσο μειώνεται σταδιακά η προσρόφηση του CO₂. Όπως φαίνεται από το σχήμα 30, η απόδοση του καταλύτη ACA για το CO και το CH₄ ήταν 1,6 και 4,6 φορές μεγαλύτερη από το άμορφο g-C₃N₄, ωστόσο η εκλεκτικότητα των φωτοκαταλυτικών προϊόντων μειώνεται. Η αύξηση της ποσότητας του κυανουρικού οξέος δείχνει πρώτα μια αύξηση στην απόδοση αλλά στη

συνέχεια μειώνεται. Αναφορικά με τον Ag, η απόδοση του ACA-1.5 για το CO και το CH₄ είναι 5 και 2 φορές αντίστοιχα μεγαλύτερη από το άμορφο g-C₃N₄, καθώς επίσης εμφανίζει επιλεκτικότητα 97,35%. [26]



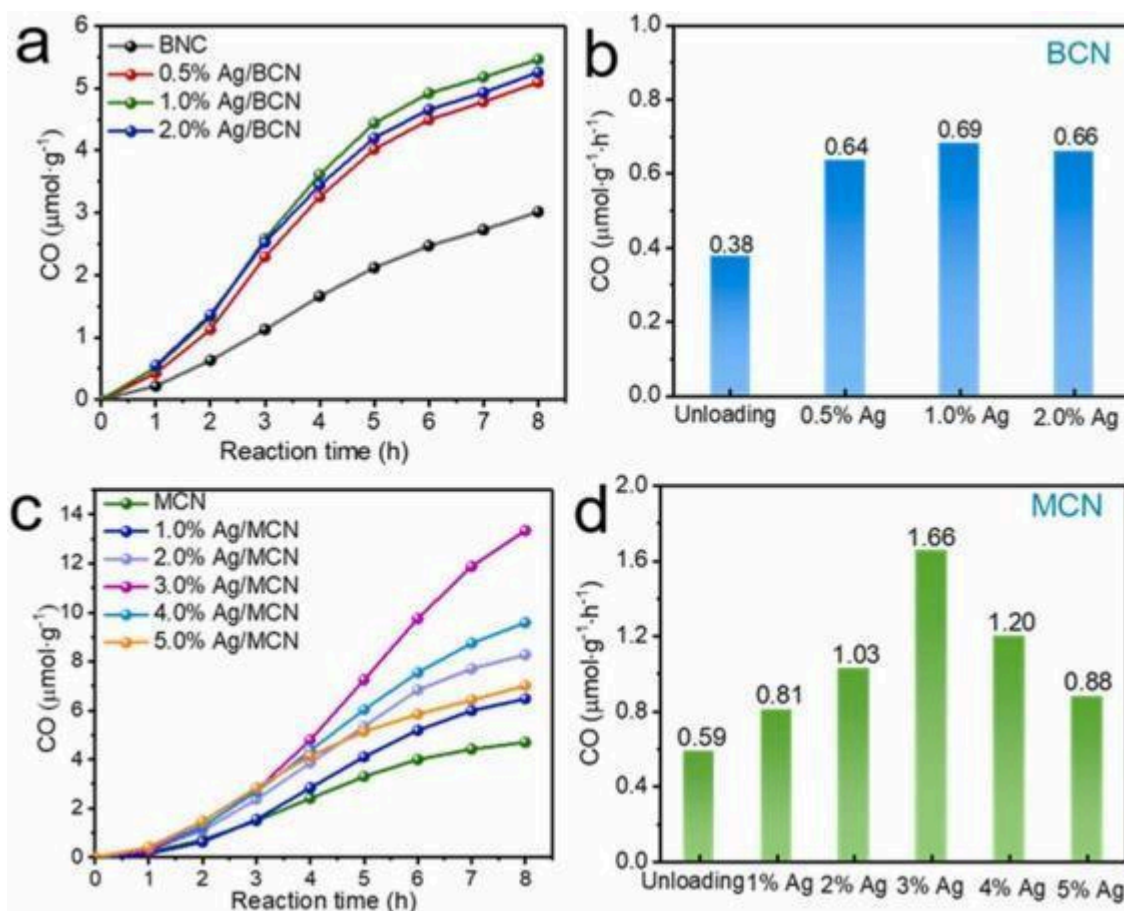
Σχήμα 30: Απόδοση αναγωγής CO₂ του φωτοκαταλύτη: a) ρυθμός παραγωγής b) επιλεκτικότητα [26]

Σε αντίστοιχο πείραμα μελετήθηκε η χρήση καταλύτη μεσοπορώδους g-C₃N₄ με Ag. Για την παρασκευή του μεσοπορώδους g-C₃N₄ (MCN) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος σκληρού προτύπου: μελαμίνη και διοξείδιο του πυριτίου με μέγεθος σωματιδίων 15nm αναμίχθηκαν και αλέσθηκαν με σφαιρίδια για πέντε λεπτά. Η προκύπτουσα σκόνη θερμάνθηκε στους 550°C για 4 ώρες. Για να αφαιρεθεί το διοξείδιο του πυριτίου, το δείγμα υποβλήθηκε σε φυγοκέντρηση και χάραξη με 8 mL διαλύματος HF 20% για 6 ώρες και το προϊόν φυγοκεντρήθηκε και πλύθηκε με υπερκάθαρο νερό, για την τελική συλλογή του παρασκευασθέντος καταλύτη MCN. Με παρόμοια διαδικασία, χωρίς τη χρήση προτύπου, παρασκευάστηκε και το άμορφο g-C₃N₄ που χαρακτηρίζεται ως BCN. Για την παρασκευή του Ag/MCN, τα νανοςωματίδια του Ag εναποτέθηκαν στην επιφάνεια του MCN. 0.25g MCN και 60mL διαλύματος που περιείχε ποσότητα AgNO₃ τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρα χαλαζία και ακολούθησε ανάδευση για 30 λεπτά, υπό κενό. Το μεταλλικό κατιόν Ag ανάχθηκε σε στοιχειακό Ag, υπό ακτινοβολία λάμπας Xe 300W και εναποτέθηκε στην επιφάνεια του MCN. Με τον ίδιο τρόπο έγινε και η εναπόθεση στο BCN. Το πείραμα έλαβε χώρα σε αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα και ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε

λάμπα Xe 300W. Τα αέρια προϊόντα που παρήχθησαν, αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. [27]

Τα μοτίβα XRD τόσο των καθαρών BCN και MCN, όσο και αυτών που έχουν υποστεί επεξεργασία με Ag, εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές, υποδεικνύοντας ότι η χρήση των νανοσωματιδίων δε μεταβάλλει τη δομή του g-C₃N₄. Ωστόσο, στα δείγματα που περιέχουν Ag, εμφανίζεται μία επιπλέον κορυφή που υποδηλώνει ότι ο Ag υπάρχει στην επιφάνεια με μεταλλική μορφή. Οι εικόνες TEM δείχνουν ότι το BCN εμφανίζει δομή διάσπαρτων νανοφύλλων και το μέγεθος των σωματιδίων Ag είναι 5-15nm, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις συσσωματώνονται, λόγω της χαμηλής ειδικής επιφάνειας του BCN. Το MCN εμφανίζει δομή μεσοπόρων και τα σωματίδια Ag είναι περίπου 5-10nm και κατανέμονται ομοιόμορφα στην επιφάνειά του. [27]

Ως κύριο προϊόν της αντίδρασης αναγωγής ανιχνεύθηκε το CO, ενώ υπήρχαν μόνο ίχνη H₂ και CH₄. Αν και το BCN μπορεί να ανάγει το CO₂ λόγω του αρνητικού δυναμικού ζώνης αγωγιμότητας, η προσθήκη του Ag ενισχύει τη δραστηριότητα του καταλύτη. Ο ρυθμός έκλυσης CO για το 1.0%Ag/BCN είναι 1.82 φορές μεγαλύτερος από το BCN. Ο ρυθμός έκλυσης για το MCN είναι 1.55 φορές μεγαλύτερος από το BCN και βελτιώθηκε ακόμη περισσότερο με την προσθήκη Ag και για το 3.0%Ag/MCN είναι υψηλότερος από το MCN, BCN και 1.0%Ag/BCN κατά 2,81, 4,37 και 2,41 φορές αντίστοιχα. Επομένως, η δομή των πόρων επηρεάζει θετικά την απόδοση του φωτοκαταλύτη, το ίδιο και η προσθήκη Ag σε αυτόν. Προσδιορίστηκε ότι η ειδική επιφάνεια του MCN είναι 8,0 φορές μεγαλύτερη από αυτή του BCN, καθώς επίσης και η ποσότητα CO₂ που μπορεί να προσροφηθεί στο MCN είναι 5.6 φορές μεγαλύτερη από το BCN. Ερευνήθηκε επιπλέον και η σταθερότητα του καταλύτη 3.0%Ag/MCN, μέσα από 3 κύκλους πειράματος σε διάστημα 24 ωρών και ο ρυθμός έκλυσης του CO δεν μειώθηκε καθόλου. Στο σχήμα 31 φαίνεται ο ρυθμός έκλυσης CO κατά τη διάρκεια της αντίδρασης για το Ag/BCN και το Ag/MCN και οι διαφορετικές περιεκτικότητες των καταλυτών σε Ag. [27]



Σχήμα 31: Ρυθμός έκλυσης CO και περιεκτικότητα σε Ag για a, b) Ag/BCN c, d) Ag/MCN[27]

Μελετήθηκε επίσης η χρήση καταλύτη ατόμου Ag στηριγμένου σε κοίλους σωλήνες πορώδους πολυγωνικού C₃N₄. Η πρόδρομη πολυγωνική ένωση παρασκευάστηκε με in situ υδρόλυση μελαμίνης σε όξινο υδατικό διάλυμα μέσω αυτοσυναρμολόγησης, και παρασκευάστηκε το υπόστρωμα PCN, που αποτελούνταν από κοίλες πορώδεις πολυγωνικές σωληνοειδείς δομές. Στη συνέχεια εναποτέθηκε στο υπόστρωμα ποσότητα Ag, μέσω διεργασίας εμποτισμού και πυρόλυσης. Το PCN και η χρησιμοποιούμενη ποσότητα AgNO₃ αναδεύτηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 6 ώρες. Το στερεό στη συνέχεια πλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε φούρνο κενού στους 60°C για 6 ώρες. Τέλος, ακολούθησε πυρόλυση στους 150°C για μία ώρα. Τα δείγματα ονομάστηκαν Ag_i(x)@PCN, όπου x η περιεκτικότητα σε Ag. Η περιεκτικότητα του Ag στα δείγματα προσδιορίστηκε μέσω φασματοσκοπίας πλάσματος (ICP-OES) και ήταν 0,135, 0,427, 0,73 και 1,12 wt%. Συντέθηκε επίσης άμορφο g-C₃N₄ που χαρακτηρίζεται ως BCN. [28]

Σύμφωνα με τα μοτίβα XRD, η δομή του σκελετού του C₃N₄ παραμένει αμετάβλητη, ωστόσο η εισαγωγή των Ag μεταβάλλει τη διάταξη στοίβαξης των στρωμάτων, καθώς μερικά από αυτά ενσωματώνονται στο ενδιάμεσο επίπεδο μεταξύ γειτονικών στρωμάτων PCN. Η ανάλυση BET έδειξε ότι τόσο η επιφάνεια του PCN Ag₁(0.73)@PCN (ή απλώς Ag₁@PCN) είναι μεγαλύτερες από αυτή του BCN. Αν και αναμενόταν η επιφάνεια BET του Ag₁@PCN να είναι μεγαλύτερη από του PCN, στην πραγματικότητα αυτό δεν ισχύει. Ωστόσο, το μέγεθος πόρων του Ag₁@PCN ήταν μικρότερο από του PCN, κάτι που είναι αντίθετο με τη μικρότερη επιφάνεια αυτού σε σχέση με το PCN, γεγονός που αποδόθηκε στο μειωμένο όγκο πόρων του Ag₁@PCN. [28]

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ακτινοβολίας λαμπτήρας Xe 300W. Οι ρυθμοί παραγωγής του CH₄ και του CO είναι πολύ μεγαλύτεροι για το PCN απ' ό τι το BCN. Η δραστηριότητα του καταλύτη αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη των ατόμων Ag και ο πιο αποδοτικός καταλύτης αποδείχθηκε ότι είναι ο Ag₁(0.73)@PCN. Ωστόσο η υπερβολικά μεγάλη περιεκτικότητα σε Ag θα έχει αντίθετα από τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς τα πολλά άτομα Ag οδηγούν σε μικρή απόσταση μεταξύ των ατόμων, που μειώνει τη δραστηριότητα των θέσεων του Ag. Η προσθήκη των ατόμων Ag βελτιώνει τόσο την απόδοση όσο και την επιλεκτικότητα ως προς το CO. Πιο συγκεκριμένα, η επιλεκτικότητα ως προς το CO για το Ag₁(0.73)@PCN έφτασε το 94% και ο ρυθμός έκλυσης ήταν περίπου 12 φορές μεγαλύτερος από το PCN. [28]

Έχει μελετηθεί επίσης και μία εναλλακτική λύση η οποία περιλαμβάνει τη μορφοποίηση του g-C₃N₄ με ανθρακούχα υλικά, για να σχηματιστεί το σύνθετο g-C₃N₄/C (GCN/C), όπου τα άτομα C μπορούν να ενσωματωθούν στις μονάδες τριαζίνης αντικαθιστώντας κάποια από τα γεφυρωμένα άτομα αζώτου. Πολλά είναι τα ανθρακούχα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί, όμως αυτά που έλκουν περισσότερο πλέον το ενδιαφέρον, είναι οι άνθρακες που προέρχονται από τη βιομάζα (BD-Cs). Επιπλέον, είναι γνωστό ότι τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση των καταλυτών. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκε φωτοκαταλύτης GCN/C από μία βιομάζα σπόρων που μοιάζει με κούφια σφαίρα ως πηγή άνθρακα, που υπέστη πυρώση και μετά οι κοίλες σφαίρες σπάνε και μετατρέπονται σε κοίλο ανθρακικό υλικό τύπου “φωλιάς πτηνού” (BN-C). Έπειτα προστίθεται ο Ag και το g-C₃N₄ ώστε να παρασκευαστεί ο καταλύτης που συμβολίζεται ως Ag-g-C₃N₄/Bn-C. [29]

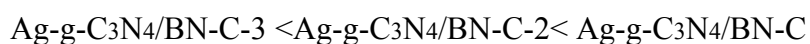
Για την παρασκευή του καταλύτη, mabospores (σφαιρικά βιολογικά συσσωματώματα) πλένονται κι έπειτα ξηραίνονται στους 60°C για 24 ώρες και κοσκινίζονται. 5 g σπόρων και

0.5g KOH προστίθενται σε 120mL απεσταγμένου νερού και αναδεύονται για 12 ώρες. Ακολουθεί ξήρανση στους 80°C, πλύση για 1 ώρα με διάλυμα HCl 0.5M και τέλος ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και ξήρανση στους 60°C για 12 ώρες. Το δείγμα που παρασκευάστηκε χαρακτηρίζεται ως TSP. 6 g μελαμίνης, 0.15 g TSP και 0.15g AgNO₃ προστίθενται σε 120 mL απεσταγμένου νερού και στη συνέχεια ξηράνθηκε στους 60°C για 12 ώρες. Ακολούθησε πύρωση στους 500°C για 2 ώρες κι έπειτα στους 550°C για άλλες 2 ώρες. Το δείγμα που παρασκευάστηκε χαρακτηρίστηκε ως Ag-g-C₃N₄/BN-C, ενώ χρησιμοποιήθηκαν και ποσότητες TSP 0.3g και 0.45g και τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως Ag-g-C₃N₄/BN-C-2 και Ag-g-C₃N₄/BN-C-3 αντίστοιχα. Παρασκευάστηκαν επίσης και ποσότητες καθαρού g-C₃N₄ και g-C₃N₄/BN-C. [29]

Το πείραμα έλαβε χώρα σε κυλινδρικό αντιδραστήρα χαλαζία και ως αναγωγικός παράγοντας χρησιμοποιήθηκε το νερό. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe 300W και μετά από διάστημα λειτουργίας του συστήματος 60 λεπτών, λήφθηκε δείγμα προϊόντος αερίου και αναλύθηκε σε αέριο χρωματογράφο. [29]

Από την ανάλυση XRD των δειγμάτων προκύπτει ότι η κρυσταλλικότητα του g-C₃N₄ αποδυναμώνεται με την προσθήκη του C και του Ag. Επιπλέον, βάσει της μετατόπισης κάποιων κορυφών αποδεικνύεται ότι τα γειτονικά στρώματα του g-C₃N₄ εμφανίζουν μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ τους, εξαιτίας της παρουσίας του C. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν κορυφές για τον Ag στο Ag-g-C₃N₄/BN-C, κάτι που αποδίδεται είτε στη χαμηλή περιεκτικότητα σε φορτίο είτε στη μεγάλη διασπορά του Ag στην επιφάνεια της δομής. Τα g-C₃N₄/BN-C και Ag-g-C₃N₄/BN-C εμφανίζουν μεγαλύτερη αναλογία μεσοπόρων από το καθαρό g-C₃N₄ ενώ η ειδική επιφάνεια του Ag-g-C₃N₄/BN-C είναι σχεδόν διπλάσια από το g-C₃N₄. [29]

Από τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ ως κύριο προϊόν προκύπτει CO και ίχνη μόνο από CH₄. Η αποδοτικότητα της αντίδρασης εξαρτάται από το χρόνο ακτινοβολήσης. Μετά από πέντε ώρες αντίδρασης το Ag-g-C₃N₄/BN-C επιτυγχάνει την καλύτερη απόδοση σε CO και η σειρά αποδοτικότητας είναι



οπότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε C, μειώνει τη δραστηριότητα του καταλύτη. Η απόδοση του CO μελετήθηκε και σε άλλες δύο θερμοκρασίες, 15 και 35°C και προκύπτει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης βελτιώνεται η απόδοση του CO. [29]

Σε επόμενο πείραμα, μελετήθηκε η επιρροή που έχει στην απόδοση του φωτοκαταλύτη το μέγεθος των νανოსωματιδίων του Ag που χρησιμοποιούνται. Έχει βρεθεί ότι μπορεί να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού και της μεταφοράς των παραγόμενων ηλεκτρονίων, αν μειωθεί το μέγεθος των νανοςωματιδίων του Ag. Τα μεγαλύτερου μεγέθους νανοςωματίδια Ag οδηγούν σε αναγωγή του CO₂ προς CH₄, ενώ τα μικρότερου μεγέθους νανοςωματίδια οδηγούν σε αναγωγή προς CO. Ωστόσο, υπάρχουν κενά ως προς την κατανόηση του πώς το μέγεθος των νανοςωματιδίων ενισχύει την επιλεκτικότητα ως προς κάποιο συγκεκριμένο προϊόν της αντίδρασης. [30]

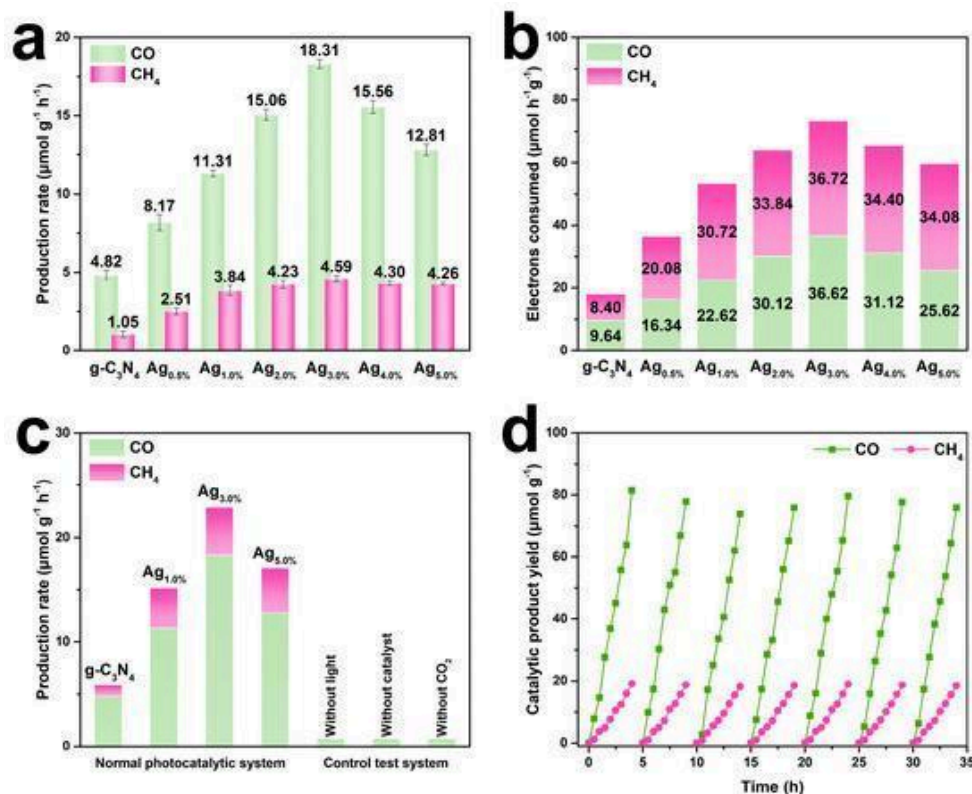
Ο καταλύτης g-C₃N₄ παρασκευάστηκε μέσω θερμικού πολυμερισμού. 10g ουρίας θερμάνθηκαν στους 550°C για 2 ώρες. Η σκόνη που παράχθηκε αλέσθηκε και κοσκινήστηκε. Για την παρασκευή του Ag@g-C₃N₄, 100mg g-C₃N₄ διαλύθηκαν σε 100 mL απιονισμένου νερού και υποβλήθηκαν σε υπερήχους για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα AgNO₃ ώστε ο καταλύτης να έχει αναλογία Ag 0.5%, 1.0%, 3.0% και 5.0% και προστέθηκε επίσης ποσότητα NaBH₄ ως αναγωγικός παράγοντας. Ακολούθησε ανάδευση για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση υπό συνθήκη σκότους για 2 ώρες. Η σκόνη του καταλύτη λήφθηκε με φυγοκέντρηση και έπειτα πλύθηκε και ξηράνθηκε. [30]

Η αντίδραση έλαβε χώρα σε κλειστό αντιδραστήρα χαλαζία και ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe 300W. Η θερμοκρασία του συστήματος διατηρήθηκε στους 25°C και στο σύστημα τοποθετήθηκαν 100 mg καταλύτη, 20 mL απιονισμένου νερού και 100 mL CO₂. Τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. [30]

Η μελέτη της δομής των καταλυτών έδειξε ότι το g-C₃N₄ είναι άμορφο και δεν εμφανίζει διατεταγμένη δομή. Ο καταλύτης που περιείχε 0,5% Ag (Ag_{0.5%}@CN) έχει ελασματοειδή μορφολογία με λείες επιφάνειες, ενώ δεν παρατηρήθηκαν διακριτά νανοςωματίδια Ag, εξαιτίας είτε του μικρού μεγέθους τους είτε της χαμηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων. Στον καταλύτη με 1,0% Ag φαίνεται ότι αρχίζουν να σχηματίζονται νανοςωματίδια Ag, τα οποία έχουν διάμετρο κάτω από 5nm και είναι καλά διασκορπισμένα στην επιφάνεια του g-C₃N₄. Εμφανίζουν επίσης καλά καθορισμένη κρυσταλλικότητα και ομοιόμορφη διασπορά. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του Ag, τόσο η απόσταση των σωματιδίων μειώνεται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων μεγάλου μεγέθους, που σε ορισμένα σωματίδια υποδεικνύεται ο σχηματισμός νανοκρυστάλλων εξαιρετικής κρυσταλλικότητας. Επίσης παρατηρήθηκε ότι ακόμη και σε μεγάλες περιεκτικότητες Ag, δεν εμφανίζονται συσσωματώματα ή κενές περιοχές, διατηρώντας έτσι τη δομική ακεραιότητα και τη

διασπορά των νανοσωματιδίων. Επιπλέον, τα μοτίβα XRD δείχνουν ότι το g-C₃N₄ διατηρεί ακέραια τη δομή του μετά την προσθήκη του Ag και εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα του Ag, ο οποίος υπάρχει στο σύστημα κυρίως ως μέταλλο μηδενικού σθένους. Τα δείγματα εμφανίζουν μεσοπορώδη δομή και το καθαρό g-C₃N₄ εμφανίζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Η εισαγωγή στη δομή των νανοσωματιδίων Ag, μειώνει την ικανότητα προσρόφησης, υποδεικνύοντας ότι τα νανοσωματίδια καταλαμβάνουν θέσεις ή φράζουν τους πόρους. Η αύξηση ωστόσο της περιεκτικότητας του Ag σε 3,0-5,0%, οδηγεί σε επιφάνεια, όγκο και μέγεθος πόρων που προσομοιάζει τις αρχικές τιμές. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες Ag, σχηματίζονται μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία τείνουν να σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη και δε διεισδύουν στους πόρους ώστε να τους φράζουν. [30]

Οι αποδόσεις των προϊόντων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καταλύτη δείχνουν ότι το καθαρό g-C₃N₄ εμφανίζει χαμηλή δραστηριότητα, τόσο προς CO όσο και CH₄. Η δραστηριότητα αυξήθηκε πολύ με την προσθήκη του Ag. Το δείγμα Ag_{3.0%}@CN είχε απόδοση σχεδόν 4 φορές μεγαλύτερη τόσο ως προς το CO όσο και το CH₄. Ωστόσο η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του Ag, οδήγησε σε μείωση της παραγωγής των προϊόντων, υποδεικνύοντας ότι μια μέτρια περιεκτικότητα Ag είναι αυτή που συμβάλλει ευεργετικά στην απόδοση των προϊόντων. Προσδιορίστηκε επίσης η κατανάλωση ηλεκτρονίων για το σχηματισμό των προϊόντων και βρέθηκε ότι καταναλώθηκαν 2 ηλεκτρόνια για κάθε μόριο CO και 8 ηλεκτρόνια για κάθε μόριο CH₄. Τέλος, όπως φαίνεται και στο σχήμα 32d, ο καταλύτης Ag_{3.0%}@CN, εμφάνισε εξαιρετική δομική σταθερότητα κατά τη διάρκεια 7 κύκλων διαδοχικών πειραμάτων και η παραγωγή προϊόντων αυξήθηκε γραμμικά. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη όλα τα παραπάνω, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι τα μικρότερα νανοσωματίδια Ag ευνοούν την παραγωγή CO, ενώ τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια Ag προάγουν το σχηματισμό CH₄. [30]



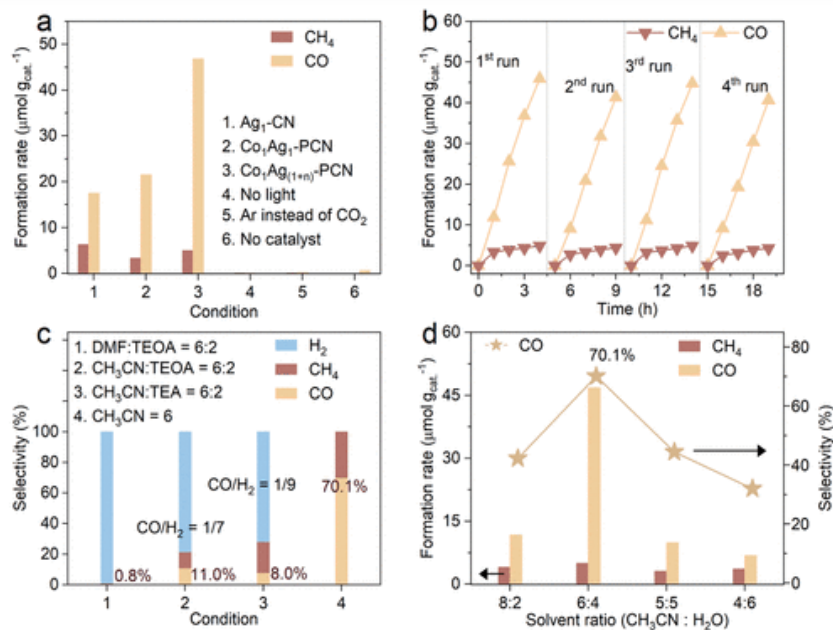
Σχήμα 32: a) ρυθμός παραγωγής CO και CH₄, b) κατανάλωση ηλεκτρονίων διαφορετικών δειγμάτων, c) συγκριτικές δοκιμές υπό διαφορετικές συνθήκες, d) φωτοκαταλυτική σταθερότητα Ag_{3.0%}@CN μετά από 7 κύκλους πειραμάτων [30]

Μπορεί ο Ag ως φθινό ευγενές μέταλλο να χρησιμοποιείται ευρέως ως συν-καταλύτης για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂, όμως η μορφή ενός ατόμου (SA) εμφανίζει μειονεκτήματα, όπως η μη ικανοποιητική επιλεκτικότητα ως προς την παραγωγή του CO και η ευαισθησία στην οξείδωση. Μελέτες έχουν δείξει ότι αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να υπερνικηθούν με την ενσωμάτωση ετεροατόμων στη δομή. Ένας τέτοιος καταλύτης μπορεί να είναι ο συνεργιστικός καταλύτης που περιέχει θέσεις διπλού μετάλλου κοβαλτίου-αργύρου σε νιτρίδιο άνθρακα με πρόσμιξη P (Co₁Ag_(1+n)(PCN). Η συνεργιστική δράση του κοβαλτίου με τον άργυρο ενισχύει τη μετατροπή του CO₂ σε CO. [32]

Ο καταλύτης (Co₁Ag₁-PCN) παρασκευάστηκε μέσω της αναγωγής του Co²⁺ στο Ag₁-CN από NaBH₄ και ακολούθησε η φωσφορυλίωση με NaH₂PO₂·H₂O. Από τη μελέτη XRD του δείγματος φαίνεται ότι η κρυσταλλική δομή του g-C₃N₄ διατηρείται, ενώ εμφανίζεται και μια μικρή κορυφή που αντιστοιχεί στην κρυσταλλική επιφάνεια των νανοσωματιδίων Ag. Στο πείραμα που έλαβε χώρα, η χρήση του Ag₁-CN οδήγησε σε παραγωγή CO και CH₄ 17.50 και 6.28 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ μετά από 4 ώρες, εμφανίζοντας έτσι 41,1% επιλεκτικότητα ως προς το CO.

Με τη χρήση του Co₁Ag₁-PCN η παραγωγή του CO έφτασε τα 21.50 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, εμφανίζοντας επιλεκτικότητα 61.8%. Για τον καταλύτη Co₁Ag_(1+n)-PCN η παραγωγή του CO αυξήθηκε ακόμη περισσότερο, στα 46.82 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, φτάνοντας σε επιλεκτικότητα στο 70.1%, που είναι 2,18 και 2,68 φορές μεγαλύτερη παραγωγή CO από τα Co₁Ag₁-PCN και Ag₁-CN αντίστοιχα. Επιπλέον, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη, δεν έδειξε μείωση μετά από 4 διαδοχικούς κύκλους πειραμάτων, ενώ από τις αναλύσεις XRD, XPS, EDX φαίνεται ότι η δομή και η κρυσταλλικότητα δεν αλλοιώνονται.[32]

Σημαντικό ρόλο στην επιλεκτικότητα ως προς το προϊόν έπαιξε τόσο ο δότης ηλεκτρονίων που χρησιμοποιήθηκε όσο και ο διαλύτης. Η χρήση τριαιθανολαμίνης ή τριαιθυλαμίνης ως δότης ηλεκτρονίων, μείωσε την επιλεκτικότητα προς CO σε 11% και 8.0% αντίστοιχα. Όταν χρησιμοποιήθηκε διαλύτης διμεθυλακεταμίδιο (DMF), το κύριο προϊόν της αντίδρασης ήταν το H₂, με επιλεκτικότητα έως 98,9%. Επίσης η επιλεκτικότητα ως προς CO και CH₄ μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη αναλογία CH₃CN και H₂O στον αντιδραστήρα. Ωστόσο, η προσθήκη νερού, μειώνει τη δραστηριότητα και την επιλεκτικότητα του καταλύτη. Η μέγιστη επιλεκτικότητα και ρυθμός παραγωγής CO επετεύχθησαν όταν χρησιμοποιήθηκαν 4 mL H₂O. Όλα τα παραπάνω, απεικονίζονται στο σχήμα 33. [32]



Σχήμα 33: α) πείραμα ελέγχου για το ρυθμό παραγωγής CO και CH₄ σε εναιώρημα που περιέχει 10mg καταλύτη, 6mL CH₃CN και 4 mL H₂O, β) δοκιμή φωτοκαταλυτικής

σταθερότητας του Co₁Ag_(1+n)-PCN σε σύστημα που περιέχει 6 mL CH₃CN και 4 mL H₂O c) σχέση επιλεκτικότητας του Co₁Ag_(1+n)-PCN ως προς το προϊόν με τον διαλύτη και το δότη ηλεκτρονίων d) επίδραση της αναλογίας διαλυτών στο ρυθμό σχηματισμού και την επιλεκτικότητα προς CO του Co₁Ag_(1+n) [32]

Προκύπτει λοιπόν ότι, οι θέσεις διπλού μετάλλου λειτούργησαν ως κανάλι ταχείας μεταφοράς ηλεκτρονίων και τα νανοσωματίδια του Ag ως δέκτες ηλεκτρονίων για την αναγωγή του CO₂. Επιπλέον, η επιλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς ένα προϊόν μπορεί να ρυθμιστεί, αλλάζοντας την αναλογία και των τύπο των διαλυτών και των δοτών ηλεκτρονίων. [32]

2.4.2 doping με Cu

Εκτός από τον άργυρο, μπορεί και ο χαλκός να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με το g-C₃N₄ ως καταλύτης για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂, καθώς πιστεύεται ότι η εναπόθεσή του μπορεί να αναστείλει των ανασυνδυασμό των ηλεκτρονίων και οπών, να αυξήσει τις ενεργές θέσεις και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, συμβάλλοντας έτσι στη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας. Οι ιδιότητες του παρασκευασθέντος Cu/C₃N₄ βελτιστοποιήθηκαν με τη μεταβολή της χρησιμοποιούμενης ποσότητας νανοσωματιδίων Cu. Η χρήση του Cu βελτιώνει τόσο την αποδοτικότητα της αντίδρασης, όσο και την επιλεκτικότητα αυτής ως προς το προϊόν CO. [33]

Για την παρασκευή του καταλύτη, 10g δικυανδιαμιδίου πυρώνονται στους 550°C για 4 ώρες. Η κίτρινη σκόνη που παράγεται είναι το άμορφο g-C₃N₄. Στη συνέχεια, το άμορφο g-C₃N₄ κονιοποιείται και 0,1g της σκόνης, τοποθετούνται σε κεραμική κάψα στους 510°C για 2 ώρες και λαμβάνεται g-C₃N₄ με λίγα στρώματα. Έπειτα, 20mg σκόνης g-C₃N₄ διαλύονται σε 20mL αιθυλενογλυκόλης και υποβάλλονται σε υπερήχους για 1 ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα (Cu(NO₃)₂·3H₂O) με αναλογία 3, 6 και 9% και τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως Cu/C₃N₄-3, Cu/C₃N₄-6 και Cu/C₃N₄-9 αντίστοιχα. Υποβλήθηκαν σε υπερήχους για 1 ώρα και τα δείγματα μπήκαν σε φούρνο μικροκυμάτων για 180 δευτερόλεπτα, ήρθαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πλύθηκαν με αιθανόλη για την απομάκρυνση υπολειμματικής ποσότητας αιθυλενογλυκόλης. Τέλος, τα δείγματα ξηράθηκαν σε κλίβανο κενού στους 50°C για ένα βράδυ. [33]

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe 350W ως πηγή ακτινοβολίας και η αντίδραση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο εξοπλισμένο με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας και

θερμικής αγωγιμότητας. Η ανάλυση XRD των δειγμάτων έδειξε ότι το g-C₃N₄ διατηρεί τη δομή του μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων του χαλκού. Ωστόσο, καθώς η επιφάνεια του g-C₃N₄ καλύπτεται από νανοσωματίδια Cu, παρατηρείται μείωση της έντασης περίθλασης του επιπέδου (002). Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μείωση της κρυσταλλικότητας του Cu/C₃N₄, που εξαιτίας αυτής δημιουργούνται περισσότερα ελαττώματα στη δομή, τα οποία δρουν ευεργετικά για την αναγωγή του CO₂. Βέβαια, καμία κορυφή για τα νανοσωματίδια του χαλκού δεν εμφανίζεται έως ότου η περιεκτικότητα να φτάσει στο 9%. Αν και αναπόφευκτα κάποια από τα σωματίδια του χαλκού θα οξειδωθούν και θα υπάρχει στην επιφάνεια μια ποσότητα Cu₂O, οι αναλύσεις δείχνουν ότι ο μεταλλικός χαλκός είναι αυτός που υπάρχει κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια. [33]

Τα εξαιρετικά λεπτά νανοφύλλα εμφανίζουν πορώδη δομή και εικάζεται ότι μπορεί να περιέχουν μεγάλο αριθμό ενεργών θέσεων, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας. Επιπλέον, η επαφή μεταξύ του g-C₃N₄ και των νανοσωματιδίων Cu, μπορεί να συνεισφέρει στη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων, γι αυτό και τα νανοσωματίδια του Cu εναποτίθενται στην επιφάνεια του g-C₃N₄, ώστε να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή επαφή. Τα νανοσωματίδια του Cu δρουν ως παγίδες ηλεκτρονίων και αποτρέπουν τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών. Επιπλέον, δρουν και ως ενεργές θέσεις για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή, άρα το τροποποιημένο με Cu g-C₃N₄ έχει περισσότερες καταλυτικές θέσεις από το g-C₃N₄. [33]

Το κύριο προϊόν της αντίδρασης βρέθηκε ότι είναι το CO. Η παραγωγή του CO αυξανόταν σταδιακά με την πάροδο του χρόνου και έφτασε τα 15,8 μmol/g_{cat} για το g-C₃N₄ μετά από 5 ώρες ακτινοβολήσης, ενώ για το ίδιο χρονικό διάστημα, οι αποδόσεις για τα Cu/C₃N₄-3, Cu/C₃N₄-6 και Cu/C₃N₄-9 ήταν αντίστοιχα 24.31, 49.43 και 39.75 μmol/g_{cat}. Τη βέλτιστη απόδοση την είχε το Cu/C₃N₄-6, που είχε τριπλάσια αύξηση της απόδοσης σχηματισμού CO σε σχέση με το g-C₃N₄, επιβεβαιώνοντας τη βελτίωση της δραστηρότητας με την προσθήκη του χαλκού. Όταν η περιεκτικότητα αυξάνεται παραπάνω, η παραπάνω ποσότητα Cu δρα ως κέντρο ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών, μειώνοντας έτσι την καταλυτική απόδοση. [33]

Έχει μελετηθεί επίσης η χρήση νανοράβδων g-C₃N₄ τροποποιημένες με Cu ως καταλύτη για την αναγωγή του CO₂. Για την παρασκευή των νανοράβδων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμικής επεξεργασίας της μελαμίνης και η μέθοδος εμποτισμού με υπερήχους. Ως αναγωγικό μέσο για την αντίδραση χρησιμοποιείται το νερό. Για την παρασκευή του g-C₃N₄

5 g μελαμίνης εισάγονται σε χωνευτήριο στους 550°C για 2 ώρες. Η σκόνη που προκύπτει αλέθεται και έπειτα υποβάλλεται σε υπερήχους για 1 ώρα με νιτρικό οξύ, αναδεύονται για 24 ώρες και τέλος ακολουθεί πλύση με απιονισμένο νερό, για απομάκρυνση υπολειμματικών αλκαλικών ειδών από την επιφάνεια. Μετά την πλύση το δείγμα ξηραίνεται στους 80°C για 12 ώρες. Για την παρασκευή του Cu-loaded-g-C₃N₄ 0.5g g-C₃N₄ διαλύθηκαν σε 50mL μεθανόλης και υποβλήθηκαν σε υπερήχους για 1 ώρα και στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα Cu(NO₃)₂·3H₂O υπό ανάδευση για 12 ώρες. Τέλος, τα δείγματα ξηράθηκαν στους 80°C. Το πείραμα έλαβε χώρα σε φωτοαντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα και ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε ένας ηλιακός προσομοιωτής LCS-100 (Newport). Τα μίγματα αερίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν CO₂/H₂O και CH₄/CO₂. Στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες CH₄/CO₂, όπως 0,5, 1,0, 1,5 και 2,0, μεταβάλλοντας το ρυθμό ροής του CH₄ και διατηρώντας σταθερό το ρυθμό ροής του CO₂. Για την ανάλυση των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας και θερμικής αγωγιμότητας. [34]

Τα μοτίβα XRD των δειγμάτων δείχνουν ότι η δομή του g-C₃N₄ διατηρείται μετά την προσθήκη του Cu, ενώ οι κορυφές που σχετίζονται με το χαλκό, δεν εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα, εξαιτίας της περιεκτικότητας αυτού, που μπορεί να είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης του εξοπλισμού. Ο προσδιορισμός της επιφάνειας BET δείχνει την ύπαρξη μεσοπορώδους δομής και υπάρχει μόνο μία μικρή διαφορά στην επιφάνεια και τον όγκο των πόρων στα δείγματα που περιέχουν Cu. [34]

Στην περίπτωση της αναγωγής του CO₂ με H₂O, για το σχηματισμό CH₄ και CH₃OH, η απόδοση του CH₄ για το καθαρό g-C₃N₄ ήταν χαμηλή και αυξήθηκε σταδιακά με την προσθήκη του Cu, φτάνοντας στη βέλτιστη τιμή όταν χρησιμοποιήθηκε το δείγμα με 3% Cu. Μπορεί η προσθήκη του Cu να αυξάνει την απόδοση του CH₄, όμως η περαιτέρω προσθήκη μετά το 3%, μειώνει και πάλι την απόδοση. Η απόδοση της CH₃OH δεν εξαρτάται τόσο από την περιεκτικότητα του καταλύτη σε χαλκό. Η καλύτερη απόδοση των καταλυτών που περιέχουν χαλκό, οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνει τον εγκλωβισμό και τη μεταφορά των ηλεκτρονίων πάνω στη δομή Cu/g-C₃N₄. [34]

Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε αντί για H₂O το CH₄, ως κύρια προϊόντα της αντίδρασης ανιχνεύονται τα CO και H₂. Η απόδοση των προϊόντων είναι και πάλι χαμηλότερη για το καθαρό g-C₃N₄, ενώ η προσθήκη του χαλκού βελτιώνει την απόδοση, που γίνεται μέγιστη με τον καταλύτη που περιέχει Cu 3%. Και σε αυτή την περίπτωση, η

πραιτέρω αύξηση της ποσότητας του Cu, έχει δυσμενή αποτελέσματα για την απόδοση των προϊόντων. Παρατηρείται επίσης και ο σχηματισμός κι άλλων υδρογονανθράκων, με το C₃H₈ να κυριαρχεί όταν χρησιμοποιείται καθαρό g-C₃N₄, ενώ στο Cu/g-C₃N₄ κυριαρχεί το C₂H₆. Η αναλογία CH₄/CO₂ παίζει σημαντικό ρόλο στη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα του Cu/g-C₃N₄. Σε αναλογία 1,0, παρατηρούνται οι μέγιστες ποσότητες παραγωγής CO και H₂, ενώ η αύξηση της ποσότητας CH₄ αυξάνει την παραγωγή του C₂H₆, καθώς επίσης αυξάνεται και η επιλεκτικότητα ως προς το H₂ και το C₂H₆ με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε CH₄. Αντίθετα, όταν η αναλογία αυξηθεί πολύ, παρατηρείται βραδύτερος ρυθμός αναγωγής, καθώς η επιφάνεια του καταλύτη είναι κορεσμένη με CH₄ και δεν υπάρχει ανταγωνιστική δράση με το CO₂. Επομένως η αναλογία των αντιδρώντων, παίζει καθοριστικό ρόλο. [34]

Όπως ήδη αναφέρθηκε, στην αναγωγή με H₂O, τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι τα CH₄ και CH₃OH. Η απόδοση του CH₄ για το Cu/g-C₃N₄ είναι 109 μmol/g_{cat} ενώ για το καθαρό g-C₃N₄ 60 μmol/g_{cat}. Η απόδοση της CH₃OH είναι αντίστοιχα 20 και 23 μmol/g_{cat}. Η επιλεκτικότητα του g-C₃N₄ για την παραγωγή CH₄ είναι 71,38% και γίνεται 83.12%, ενώ είναι προφανές ότι το καθαρό g-C₃N₄ προάγει την παραγωγή CH₃OH ενώ το Cu/g-C₃N₄ την παραγωγή CH₄. Στην αναγωγή με CH₄, η απόδοση του CO είναι 1,33 φορές μεγαλύτερη για το Cu/g-C₃N₄ απ' ό τι για το g-C₃N₄, και για το H₂, η παραγωγή είναι 1.85 φορές μεγαλύτερη από το καθαρό g-C₃N₄. Η επιλεκτικότητα ως προς το CO μειώνεται από 68,7% σε 66,6% για το Cu/g-C₃N₄, ενώ για το H₂ αυξάνεται από 26.5% σε 32.5% σε σχέση με το καθαρό g-C₃N₄. Τέλος, η συνολική απόδοση των προϊόντων που παράγονται στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται τα CO₂-H₂O είναι πολύ υψηλότερη από αυτή στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται CO₂/CH₄. [34]

Σε άλλο πείραμα που μελετήθηκε η προσθήκη Cu στο g-C₃N₄, για την παρασκευή του καταλύτη, μελαμίνη αναμιγνύεται με CuCl₂ σε υδροχλωρικό οξύ και σχηματίζεται το [H₂ mela]₂[CuCl₅]Cl. Στη συνέχεια απομακρύνονται τα ιόντα χλωρίου από το [H₂ mela]₂[CuCl₅]Cl και η μελαμίνη πολυμερίζεται σε g-C₃N₄ με βάση επταζίνης. Έπειτα τα ιόντα Cu εισάγονται στην πρόδρομη ένωση και σχηματίζεται κρυσταλλικό g-C₃N₄ που περιέχει ιόντα Cu. Στο τελευταίο στάδιο της παραγωγής του καταλύτη, απομακρύνονται οι ενώσεις του Cu που σχηματίστηκαν κατά τις αντιδράσεις της παραγωγής του και λαμβάνεται το Cu-CCN. Το Cu-CCN εμφανίζει δομή νανοράβδων. Πιο συγκεκριμένα, 10g [H₂ mela]₂[CuCl₅] θερμάνθηκαν στους 500°C για 4 ώρες και το δείγμα που παράχθηκε, χαρακτηρίζεται ως Cu-CN. Στη συνέχεια, 600mg Cu-CN αναμίχθηκαν με 3.3g KCl και 2.7g

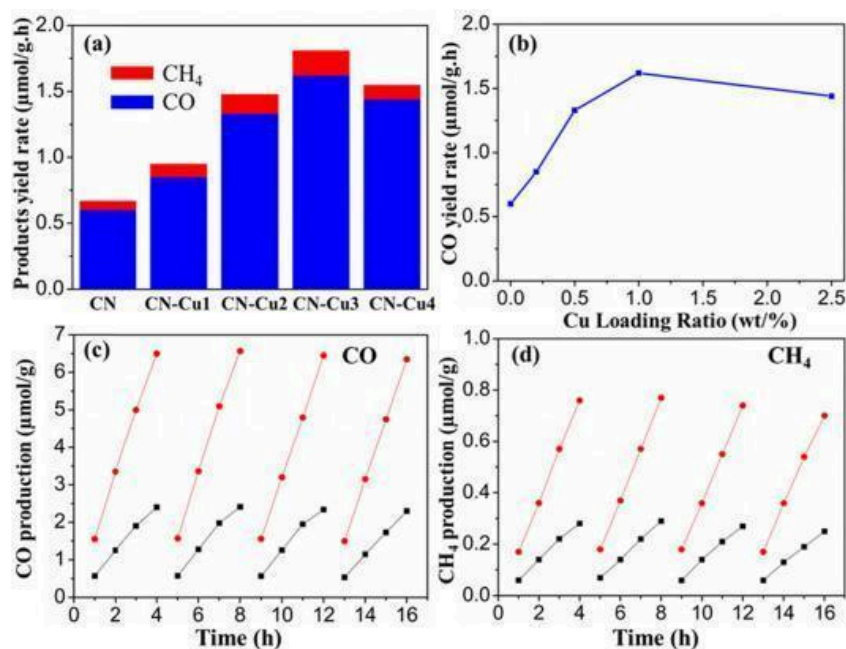
LiCl και το μίγμα μπηκε στο πυριαντήριο για 4 ώρες στους 550°C. Στη συνέχεια πλύθηκε με βραστό νερό και ξηράνθηκε σε φούρνο στους 60°C. Το δείγμα που παρασκευάστηκε και χαρακτηρίζεται ως ms-Cu-CN πλύθηκε με H₂SO₄ 2M για 24 ώρες και λήφθηκε το τελικό Cu-CCN. [35]

Το πείραμα έλαβε χώρα σε αυτόματο φωτοκαταλυτικό σύστημα χωρίς την παρουσία θυσιαστικών παραγόντων και ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe 300W. Ο φωτοκαταλύτης Cu-CCN είχε απόδοση για τη μετατροπή προς CO 1,8 φορές μεγαλύτερη από το CCN και 3,4 φορές μεγαλύτερη από το BCN. Επιπλέον, μετά από διάστημα ακτινοβολίας 4,5 ωρών, το Cu-CCN εμφάνιζε ακόμη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Παράλληλα, κατά την πρώτη ώρα της διεργασίας, παρατηρείται υψηλή παραγωγή CH₄, ενώ από εκεί κι έπειτα, η παραγωγή μειώνεται κατά πολύ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην αρχή της αντίδρασης, η συγκέντρωση του CO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη είναι η μέγιστη, και όσο προχωρά η αντίδραση μειώνεται. Επομένως, καθώς η συγκέντρωση του CO₂ μειώνεται, και εξαιτίας της υψηλής επιλεκτικότητας του Cu-CCN προς το CO, η παραγωγή του CH₄ μειώνεται. Επιπλέον, η μετατροπή του CO₂ σε CH₄ αυξάνει την εντροπία του συστήματος, ενώ η μετατροπή σε CO τη μειώνει, οπότε αυτό αποτελεί ακόμη μία εξήγηση, γιατί ευνοείται η μετατροπή σε CO. [35]

Σε άλλο πείραμα, μεμονωμένες θέσεις Cu εισήχθησαν στη δομή του CN. Για την παρασκευή του καταλύτη CN-Cu, 1,26g δικυανδιαμιδίου και ορισμένη ποσότητα CuCl₂·2H₂O διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό και αναδεύτηκαν για 2 ώρες. Το δείγμα έπειτα ξηράνθηκε και πυρώθηκε στους 550°C για 2 ώρες σε ατμόσφαιρα αργού. Ανάλογα με την ποσότητα CuCl₂·2H₂O που χρησιμοποιήθηκε, τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως CN-Cu₁, CN-Cu₂, CN-Cu₃, CN-Cu₄ και περιέχουν αντίστοιχα 2, 5, 10 και 20 mg. Το άμορφο πολυμερές παρασκευάστηκε με την ίδια μέθοδο αλλά χωρίς την προσθήκη χαλκού και χαρακτηρίστηκε ως CN. Τα μοτίβα XRD δείχνουν ότι η προσθήκη του Cu δεν επηρεάζει τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος CN. Ωστόσο, η παρουσία του Cu μειώνει την κρυσταλλικότητα. Επιπρόσθετα, οι εικόνες SEM και TEM δείχνουν ότι το δείγμα CN-Cu παρουσιάζει παρόμοια δισδιάστατη μορφολογία με το CN, αποτελούμενη από μικρότερα νανοφύλλα με πορώδη δομή. Τα νανοδοματίδια Cu δε βρίσκονται στο πλαίσιο του CN αλλά μπορούν να βρεθούν ατομικά διασκορπισμένα στο CN. [39]

Στο σχήμα 34a) φαίνεται η απόδοση των CN και CN-Cu με διαφορετικές περιεκτικότητες σε Cu. Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι τα CO και CH₄. Τα δείγματα που περιέχουν Cu

εμφανίζουν καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα από το καθαρό CN. Αυτό με την καλύτερη απόδοση φαίνεται να είναι το CN-Cu₃, που έχει 2,1 φορές υψηλότερο ρυθμό παραγωγής CO από το CN. Αναφορικά με τα δείγματα CN-Cu₁, CN-Cu₂, CN-Cu₃ και την παραγωγή των προϊόντων, φαίνεται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Cu, αυξάνεται και η απόδοση των προϊόντων. Όταν όμως αυξηθεί ακόμη περισσότερο η ποσότητα του Cu, η απόδοση μειώνεται. Επιπλέον, το δείγμα CN-Cu₃ έχει μεγαλύτερη σταθερότητα στην απόδοση των προϊόντων σε 4 κύκλους πειραμάτων από το CN. [39]



Σχήμα 34: α) απόδοση της αντίδρασης των δειγμάτων CN και CN-Cu, β) ρυθμός έκλυσης σε δείγματα με διαφορετική περιεκτικότητα σε Cu, γ) εξέλιξη του CO και του CH₄ στο CN (μαύρη γραμμή) και το CN-Cu₃ (κόκκινη γραμμή) μετά από 4 κύκλους πειραμάτων των 16 ωρών [39]

2.5 Δημιουργία ετεροεπαφών

2.5.1 Ετεροεπαφή με ενώσεις Ag

Ο Ag₂CrO₄ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαίσθητοποιητής, καθώς έχει στενό διάκενο ζώνης και μπορεί να ευνοήσει την απορρόφηση φωτός για το g-C₃N₄, ενώ μπορεί επίσης να σχηματίσει ετεροεπαφή, καθώς είναι ημιαγωγός, και να βελτιωθεί έτσι ο διαχωρισμός φορτίου. Ωστόσο, στο σχήμα Z που σχηματίζεται υπάρχει περιορισμός στη μεταφορά των διαχωριζόμενων φορτίων, ώστε να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Αυτός ο περιορισμός μπορεί να ξεπεραστεί, αν εισαχθεί στο σύστημα ένας τρίτος συν-καταλύτης, που

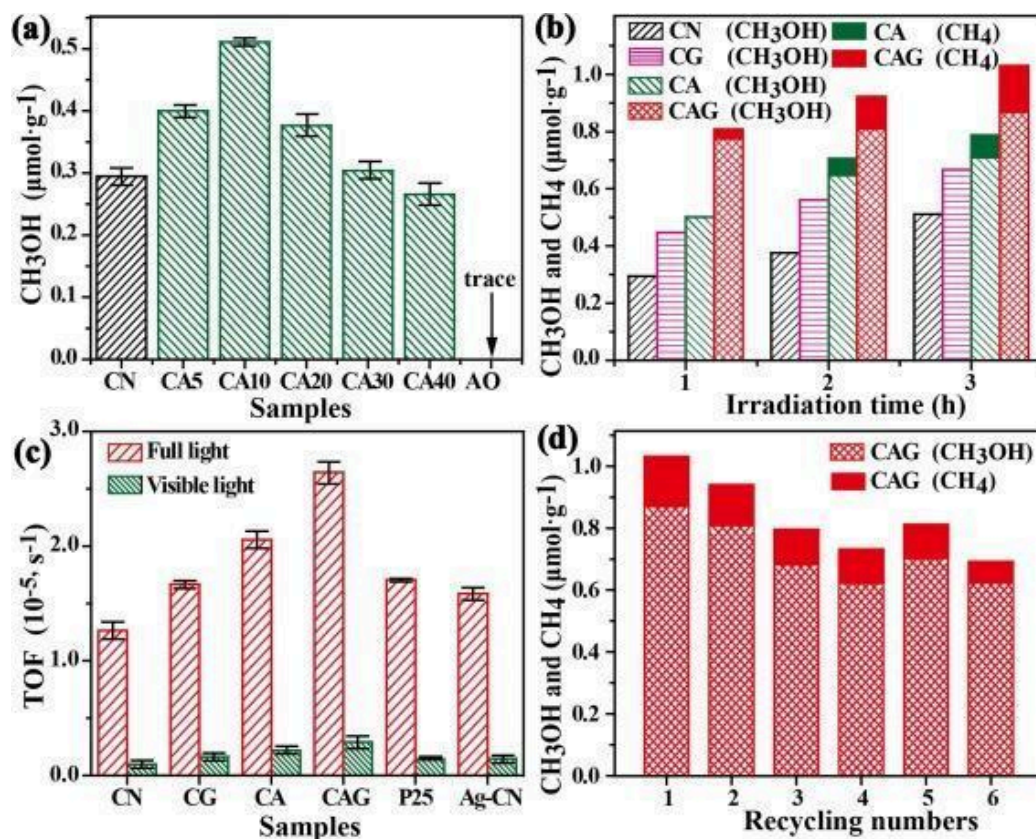
θα αναστέλλει τον ανασυνδυασμό φορτίου, θα παρέχει θέσεις αντίδρασης και θα μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ένας τέτοιος συν-καταλύτης μπορεί να είναι το οξείδιο του γραφενίου (GO), καθώς εμφανίζει υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, δισδιάστατη πολυεπίπεδη δομή, μεγάλη επιφάνεια και καλή χημική σταθερότητα. [31]

Για την παρασκευή του g-C₃N₄, ουρία θερμάνθηκε στους 520°C για 2 ώρες. Το GO παρασκευάστηκε μέσω οξείδωσης γραφίτη, ο οποίος προηγουμένως είχε οξειδωθεί από 15 mL πυκνόθειικό οξύ, 2.5g K₂S₂O₈ και 2.5g P₂O₅ στους 80°C για 8 ώρες. Έπειτα παρασκευάστηκε εναιώρημα g-C₃N₄ και GO, μέσω της διασποράς 500mg g-C₃N₄ και 100mg GO σε 100mL απιονισμένο νερό, το οποίο υποβλήθηκε σε υπερήχους για 12 ώρες. Τα νανοσωματίδια Ag₂CrO₄ παρασκευάστηκαν μέσω καθίζησης. 100mL K₂CrO₄ προστέθηκαν σε 100mL AgNO₃ και ακολούθησε έντονη ανάδευση για 1 ώρα. Για τη σύνθεση των Ag₂CrO₄/g-C₃N₄ και Ag₂CrO₄/g-C₃N₄/GO, ποσότητα διαλύματος AgNO₃ προστέθηκε στο g-C₃N₄ και αναδεύτηκε για 12 ώρες. Έπειτα προστέθηκε διάλυμα K₂CrO₄ υπό ανάδευση για 2 ώρες. Ανάλογα με την αναλογία βάρους του Ag₂CrO₄ που χρησιμοποιήθηκε (5, 10, 20, 30, 40%) τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως CA_x (όπου x=5, 10, 20, 30, 40). Τέλος, προστέθηκε ποσότητα GO στο δείγμα και αναδεύτηκε για 12 ώρες, ώστε να ληφθεί το τελικό δείγμα, που χαρακτηρίζεται ως CAG. Παρασκευάστηκε επίσης και δυαδικό σύνθετο υλικό g-C₃N₄/GO, μέσω επεξεργασίας με υπερήχους για 12 ώρες μίγματος 1mL GO και 100mL g-C₃N₄, που χαρακτηρίστηκε ως CG. [31]

Ως πηγή φωτός στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe 300W. 100 mg δείγματος προστέθηκαν στον αντιδραστήρα, διασκορπισμένα σε 10 mL νερό, κι έπειτα ξηράθηκαν στους 80°C, ώστε να σχηματιστεί ένα λεπτό φιλμ στον πυθμένα. Στη συνέχεια προστίθεται NaHCO₃ και N₂, ώστε να διασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες, και τέλος προστίθεται HCl για να αντιδράσει με το NaHCO₃ και να παραχθούν CO₂ και H₂O. Το δείγμα ακτινοβολήθηκε για 1, 2 και 3 ώρες. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. Πραγματοποιήθηκαν επίσης και πειράματα ανακύκλωσης, με σκοπό να μελετηθεί η σταθερότητά τους. [31]

Η δομή των δειγμάτων προσδιορίστηκε μέσω ανάλυσης XRD κι από τα μοτίβα προκύπτει ότι η δομή των υλικών CA και CAG μοιάζει με αυτή του g-C₃N₄, ενώ παρατηρούνται και κορυφές που υποδηλώνουν την παρουσία του Ag₂CrO₄. Η ένταση ωστόσο των κορυφών είναι χαμηλή, πράγμα που σημαίνει ότι τα σωματίδια αυτά εμφανίζουν χαμηλή κρυσταλλικότητα και μικρό μέγεθος. Κορυφές για το GO δεν παρατηρούνται, εξαιτίας της

σχετικά χαμηλής ποσότητάς του. Επιπλέον, οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης υποδηλώνουν μεσοπορώδη δομή. Η ειδική επιφάνεια BET για τα CN, CG, CA και CAG είναι αντίστοιχα 37, 36, 34 και 38 m²/g, δεν αποκλίνουν πολύ η μία από την άλλη, ενώ αντίθετα η ικανότητα προσρόφησης για τα δυαδικά και τριαδικά υλικά, είναι πολύ υψηλότερη από το g-C₃N₄. Πιο συγκεκριμένα, το CAG εμφανίζει την υψηλότερη προσρόφηση CO₂ σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες, υποδηλώνοντας την καλύτερη αναγωγική του δραστηριότητα. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 35a, η μετατροπή του CO₂ με τη χρήση CN ήταν σε χαμηλά επίπεδα. Η προσθήκη του Ag₂CrO₄ βελτιώνει την παραγωγή CH₃OH, με το CA10 να εμφανίζει την υψηλότερη παραγωγή. Η περαιτέρω προσθήκη Ag₂CrO₄ στον καταλύτη, έχει αρνητικές συνέπειες στη μετατροπή του CO₂, καθώς μπορεί να καλύψει κάποιες από τις ενεργές θέσεις του g-C₃N₄. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η παραγωγή των προϊόντων αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης του δείγματος, ωστόσο δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση μετά τις 4 ώρες ακτινοβολήσης. Το σύνθετο CAG φαίνεται πως έχει την υψηλότερη μετατροπή, ενώ από πείραμα ανακύκλωσης 6 φορές για τη μελέτη της σταθερότητάς του, προέκυψε ότι η παραγωγή CH₃OH και CH₄ μειώθηκε ελαφρώς κατά τους τρεις πρώτους κύκλους και μεταβλήθηκε ελάχιστα κατά τους επόμενους κύκλους. Το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι η CH₃OH, ενώ στις περιπτώσεις των καταλυτών που περιέχουν και Ag₂CrO₄, παρατηρούνται και ποσότητες CH₄. [31]



Σχήμα 35: a) παραγωγή CH₃OH για τα CN, CA_x (x=5, 10, 20, 30, 40), AO υπό ακτινοβολία για 1 ώρα, b) παραγωγή CH₃OH για CN, CG, CA, CAG, υπό ακτινοβολία για 1, 2 και 3 ώρες c) TOF για τα δείγματα υπό ακτινοβολία πλήρους φάσματος και ορατού φωτός αντίστοιχα, d) αποτελέσματα πειράματος ανακύκλωσης του CA στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός [31]

2.5.2 Ετεροεπαφές με ενώσεις Cu

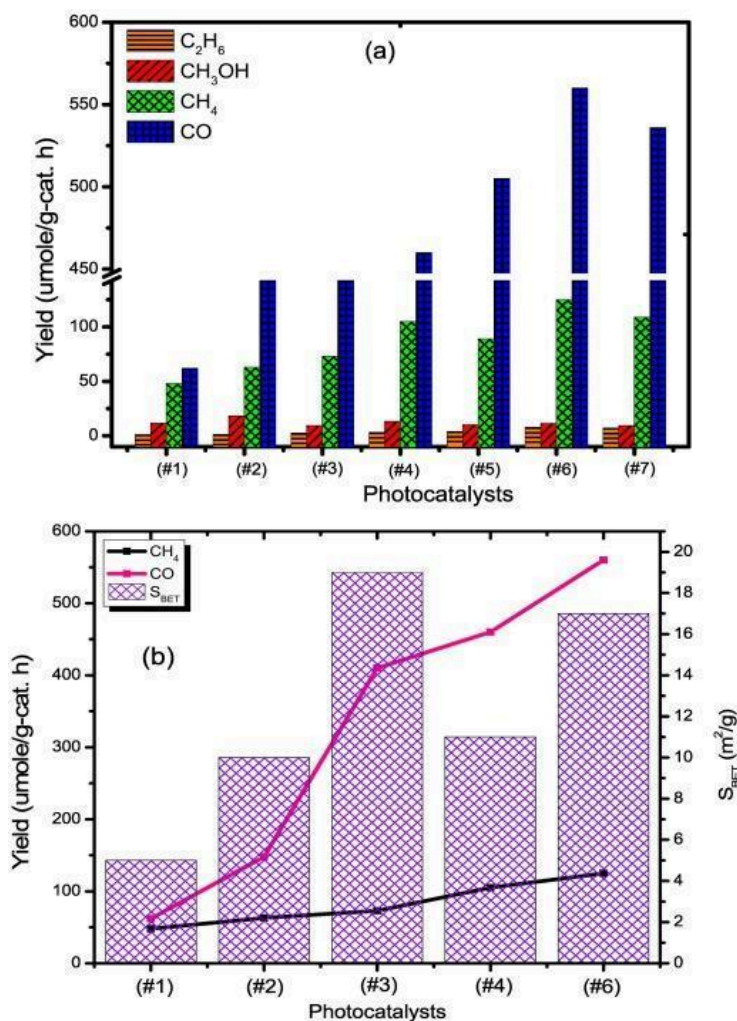
Έχει μελετηθεί επίσης και η ετεροσύνδεση 1D/2D νανοσωλήνων και πρωτονιομένου γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (CNTs/pCN) με ενσωματωμένο Cu ως καταλύτης για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. Για την παρασκευή του καταλύτη, το πολυμερές g-C₃N₄ παρασκευάστηκε με θερμική αποσύνθεση μελαμίνης και η πρωτονίωση του έγινε με υδατικό διάλυμα νιτρικού οξέος 0,1M. 1g g-C₃N₄ διαλύθηκε στο διάλυμα νιτρικού οξέος και υποβλήθηκε σε υπερήχους για 30 λεπτά κι έπειτα αναδεύτηκε για να ληφθούν νανοφύλλα. Η περίσσεια οξέος απομακρύνθηκε με φυγοκέντρηση και πλύση με απιονισμένο νερό. Τέλος, τα δείγματα ξηράνθηκαν στους 80°C για 12 ώρες και κονιοποιήθηκαν, για να ληφθούν τελικά τα νανοφύλλα 2D pCN. Για την παρασκευή του 1D/2D CNTs/pCN με Cu, 1g pCN διαλύθηκε σε 50mL απιονισμένο νερό και υποβλήθηκε σε υπερήχους για 30 λεπτά, οπότε και λήφθηκαν εξαιρετικά νανοφύλλα 2D pCN. 0.05g CNTs προστέθηκαν στο διάλυμα και υποβλήθηκαν σε

υπερήχους για 30 λεπτά και το εναιώρημα φυγοκεντρήθηκε και ξηράνθηκε στους 80°C για 12 ώρες, οπότε λήφθηκαν τα 1D/2D CNTs/pCN. Τέλος, 0.5g CNTs/pCN διαλύθηκαν σε 50mL απιονισμένου νερού υπό ανάδευση και ταυτόχρονα προστέθηκε και η ποσότητα χαλκού. Παρασκευάστηκαν δείγματα με 1, 3 και 5% κ.β. Cu. Το εναιώρημα εξατμίστηκε και τα προϊόντα ξηράνθηκαν στους 80°C για 12 ώρες. [36]

Το πείραμα έλαβε χώρα σε αντιδραστήρα αέριας φάσης συνεχούς ροής και ένας ηλιακός προσομοιωτής με φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ορατού φωτός. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. [36]

Τα μοτίβα XRD για τα δείγματα g-C₃N₄, Cu/pCN, CNTs/pCN και Cu/CNTs pCN αποδεικνύουν ότι η τροποποίηση με CNTs και Cu δε μεταβάλλει τη δομή του pCN μετά τη δημιουργία της ετεροεπαφής και ότι η διασπορά ήταν ομοιόμορφη. Από την ανάλυση TEM προκύπτει ότι ενώ το καθαρό g-C₃N₄ έχει δομή συμπαγών φύλλων συνδεδεμένα μεταξύ τους, η πρωτονίωση δίνει λεπτά φύλλα με δομή 2D. Τα 1D CNTs κατανέμονται ομοιόμορφα στα 2D φύλλα pCN, και αναπτύσσεται επιτυχώς η ετεροεπαφή μεταξύ τους. Ο Cu επίσης κατανέμεται ομοιόμορφα στη δομή. Το εμβαδόν επιφάνειας BET των νανοφύλλων 2D pCN είναι διπλάσιο από αυτό του καθαρού g-C₃N₄, ενώ η επιφάνεια του pCN με 3% Cu είναι 11 φορές μεγαλύτερη. Η προσθήκη 0.5% CNTs επίσης αύξησε κατά πολύ την ειδική επιφάνεια, αλλά η προσθήκη Cu στο CNTs/pCN δεν επέφερε περαιτέρω αύξηση την επιφάνεια. [36]

Τα κυριότερα προϊόντα που παρήχθησαν ήταν τα CO και CH₄ και σε μικρή ποσότητα ανιχνεύτηκαν CH₃OH και C₂H₆. Η ποσότητα CO που παράχθηκε με το pCN ήταν 2,4 φορές μεγαλύτερη απ' ότι στο καθαρό g-C₃N₄. Την ίδια τάση ακολουθεί και η παραγωγή CH₄ και CH₃OH. Στο σχήμα 35 φαίνονται τα προϊόντα της αντίδρασης, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καταλύτη και τα διαγράμματα επιφάνειας BET και οι ρυθμοί παραγωγής.[36]



Σχήμα 36: α) φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂ με H₂O υπό ακτινοβολία ορατού φωτός σε καταλύτες (#1) g-C₃N₄, (#2) pCN, (#3) 0.5% CNTs/pCN, (#4) 3% Cu/pCN, (#5) 1% Cu-0.5% CNTs/pCN, (#6) 3% Cu-0.5% CNTs/pCN, (#7) 5% Cu-0.5% CNTs/pCN, β) διάγραμμα επιφάνειας BET και ρυθμοί παραγωγής σε καταλύτες (#1) g-C₃N₄, (#2) pCN, (#3) 0.5% CNTs/pCN, (#4) 3% Cu/pCN, (#5) 3% Cu-0.5% CNTs/pCN [36]

Παρατηρείται ότι με τον καταλύτη CNTs/pCN η έκλυση του CO είναι 6,6 φορές μεγαλύτερη από όταν χρησιμοποιήθηκε g-C₃N₄ και 2,8 φορές μεγαλύτερη από το pCN. Αντίστοιχα, για το CH₄ η παραγωγή ήταν 1,15 και 1,52 φορές μεγαλύτερη από το pCN και το g-C₃N₄. Η προσθήκη του Cu στο pCN βελτίωσε λίγο ακόμη την απόδοση, καθώς στον καταλύτη που περιέχει 3% Cu η απόδοση του CO είναι 1,12 φορές μεγαλύτερη από το CNTs/pCN. Για το CH₄ η απόδοση είναι 1,4 1,7 και 2,2 φορές μεγαλύτερη από τα CNTs/pCN, pCN και g-C₃N₄ αντίστοιχα. Τα υψηλότερα ίχνη παραγωγής C₂H₆ ανιχνεύθηκαν κατά τη χρήση του καταλύτη με 3% Cu. [36]

Έγινε επίσης περαιτέρω έρευνα, για την επίδραση της περιεκτικότητας του καταλύτη σε Cu στην απόδοσή του. Κρατώντας σταθερή την περιεκτικότητα σε CNTs 0,5%, η περιεκτικότητα σε Cu ήταν 1, 3 και 5 %. Το δείγμα με 3% Cu ήταν αυτό που είχε την υψηλότερη απόδοση CO η οποία ήταν 1,2, 1,22, 1,37, 3,78 και 9,03 φορές μεγαλύτερη από τα Cu/pCN, CNTs/pCN, pCN και g-C₃N₄ αντίστοιχα. Με αντίστοιχο τρόπο μεταβλήθηκε η παραγωγή CH₄, ενώ η παραγωγή CH₃OH και C₂H₆ μεταβλήθηκε ελάχιστα. Επομένως, η απόδοση CO ήταν υψηλότερη για τους καταλύτες με την παρακάτω σειρά: Cu-CNTs/pCN > Cu/pCN > CNTs/pCN > pCN > g-C₃N₄. Για τον βέλτιστο καταλύτη έγινε περαιτέρω μελέτη, σε διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης και η μέγιστη ποσότητα CO που ανιχνεύτηκε ήταν 5,18 φορές υψηλότερη από το CH₄ και 64,68 φορές μεγαλύτερη από την CH₃OH. [36]

Το Cu₂O μπορεί και αυτό να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με το g-C₃N₄, καθώς είναι ημιαγωγός τύπου p και έχει στενό διάκενο ζώνης, ενώ είναι μη τοξικό και έχει χαμηλό κόστος. Επομένως, η δημιουργία ετεροεπαφής ανάμεσα στο Cu₂O και το 2D g-C₃N₄ οδηγεί σε καταλύτη με υψηλή ειδική επιφάνεια και ενισχυμένη απόδοση, καθώς μειώνει περαιτέρω το διάκενο ζώνης. Σημαντικό επίσης ρόλο στην πορεία της αντίδρασης παίζει και η επιλογή του παγιδευτή οπών, που καταναλώνει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές, αποτρέποντας τον ανασυνδυασμό τους. Συχνά χρησιμοποιούνται η τριαιθανολαμίνη και η ισοπροπανόλη. Η επιλογή της σωστής ένωσης, προάγει την επιλεκτικότητα της αντίδρασης. Σημαντικό είναι και η διαλυτότητα του CO₂ στο μέσο διεξαγωγής της αντίδρασης, καθώς η ιδιότητες αυτού επηρεάζουν την απορρόφηση του φωτός, τη μεταφορά ηλεκτρονίων και την κινητική της αντίδρασης. Στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων, υπάρχει ο κίνδυνος οξείδωσης του νερού που επηρεάζει την επιλεκτικότητα της αντίδρασης. Στην περίπτωση των οργανικών διαλυτών, η απόδοση και η επιλεκτικότητα επηρεάζονται από παράγοντες όπως η πολικότητα. [37]

Το πρώτο στάδιο παραγωγής του καταλύτη περιλαμβάνει τη σύνθεση του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα μέσω θερμικού πολυμερισμού της ουρίας. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας κατά την αποσύνθεση της ουρίας, οδηγεί σε διαφορετικά προϊόντα. Φτάνοντας σε θερμοκρασία 550°C ολοκληρώνεται ο θερμικός πολυμερισμός και το προϊόν είναι g-C₃N₄ με δομή επταζίνης. Στο δεύτερο στάδιο παρασκευάζονται τα νανοσωματίδια Cu₂O μέσω θερμικής αναγωγής του CuCl₂·2H₂O με αναγωγικό μέσο την ουρία. Τα ιόντα Cu²⁺ ανάγονται από την ουρία στην επιφάνεια των κρυστάλλων της και σχηματίζονται τα νανοσωματίδια Cu₂O. Παράλληλα, παράγεται ένα μίγμα ουρίας και κυανουρικού οξέος από την πυρόλυση

των κρυστάλλων της ουρίας, το οποίο διασκορπίζει τα νανοσωματίδια Cu₂O, και το σύνθετο υλικό που παράγεται χαρακτηρίζεται ως Cu₂O-u. Στο τελευταίο στάδιο, δημιουργείται η ετεροεπαφή Cu₂O-u/g-C₃N₄, μέσω υδροθερμικής μεθόδου, τα νανοσωματίδια διασκορπίζονται και αυξάνεται η καταλυτική επιφάνεια. Σύμφωνα με την ανάλυση TEM, το Cu₂O-u εμφανίζει κρυσταλλικές αλλά και άμορφες περιοχές, ενώ το Cu₂O/g-C₃N₄ εμφανίζει άμορφη δομή, παρόμοια με αυτή του g-C₃N₄. Πιο συγκεκριμένα, το g-C₃N₄ παράγεται μέσω θερμικού πολυμερισμού ουρίας. 100g ουρίας διαλύονται σε 100mL νερό και το pH ρυθμίζεται στο 5 με χρήση υδροχλωρικού οξέος. Το δείγμα ξηραίνεται στους 60°C και οι κρύσταλλοι που δημιουργούνται θερμαίνονται στους 550°C για 2 ώρες. Για την παρασκευή του Cu₂O-u, διαφορετικές ποσότητες CuCl₂·2H₂O αναμίχθηκαν με 10g ουρία σε 10mL νερό και το μίγμα ξηράνθηκε στους 60°C. Οι κρύσταλλοι που δημιουργήθηκαν θερμάνθηκαν στους 180°C για 16 ώρες και το τελικό προϊόν ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στους 60°C. Για την παρασκευή του σύνθετου καταλύτη Cu₂O-u/g-C₃N₄, 180 mg g-C₃N₄ αναμίχθηκαν με διαφορετικές ποσότητες Cu₂O-u και διαλύθηκαν σε μίγμα ισοπροπυλικής αλκοόλης και νερού 3/2 με κατεργασία με υπερήχους. Το δείγμα θερμάνθηκε στους 180°C για 16 ώρες και τα προϊόντα συλλέχθηκαν με φυγοκέντρηση, πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκαν στους 60°C. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λάμπα Hg 175W και τα προϊόντα αναλύθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). [37]

Για να αξιολογηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας του καταλύτη σε Cu₂O στην απόδοση της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες κατά την παρασκευή του. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 0, 0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 32, 40, 48 και 56% και υπό πανομοιότυπες συνθήκες πειράματος, αποδείχθηκε ότι την καλύτερη απόδοση για τη σύνθεση μυρμηκικού οξέος την είχαν οι καταλύτες με περιεκτικότητα 16-24% και η υψηλότερη απόδοση επετεύχθη με περιεκτικότητα Cu₂O·2H₂O: ουρία 16:84. Η βέλτιστη απόδοση μυρμηκικού οξέος για τον καταλύτη Cu₂O-u/g-C₃N₄ επετεύχθη με περιεκτικότητα 1-8% και η βέλτιστη ήταν όταν η αναλογία μάζας Cu₂O-u:g-C₃N₄ ήταν 8:92. Σε αυτή την περίπτωση η απόδοση του μυρμηκικού οξέος ήταν 3,14 φορές μεγαλύτερη από το καθαρό g-C₃N₄. [37]

Μελετήθηκε επίσης η επιρροή των συνθηκών που επικρατούν στην αντίδραση και αποδείχθηκε πως όταν χρησιμοποιήθηκε τριαιθανολαμίνη, παρατηρήθηκε υψηλότερη σύνθεση μεθανόλης σε σύγκριση με το οξικό και το μυρμηκικό οξύ. Σε υδατικό περιβάλλον

με τριαιθανολαμίνη, η απόδοση της μεθανόλης ήταν 4,1 φορές μεγαλύτερη από του οξικού οξέος, ενώ μυρμηκικό οξύ δεν παράχθηκε σχεδόν καθόλου. Η συνολική απόδοση των προϊόντων της αντίδρασης (σύνολο μεθανόλης, οξικού και μυρμηκικού οξέος) ήταν 5,3 φορές υψηλότερη από όταν χρησιμοποιήθηκε υδατικό περιβάλλον και ισοπροπανόλη και 6,1 φορές υψηλότερη από όταν χρησιμοποιήθηκε υδατικό περιβάλλον, απουσία παγιδευτή. Αποδείχθηκε επίσης ότι η αντίδραση έχει μεγαλύτερη απόδοση σε οξέα σε αλκαλικό περιβάλλον. Σε σύστημα NaHCO₃/ ισοπροπανόλης η απόδοση του μυρμηκικού οξέος ήταν 15 φορές μεγαλύτερη από του οξικού οξέος. Σημαντική επιρροή έχει και ο χρόνος αντίδρασης του συστήματος, καθώς σε αλκαλικό περιβάλλον το οξικό οξύ παράγεται ήδη από τις πρώτες 2 ώρες της αντίδρασης, ενώ το μυρμηκικό οξύ αρχίζει να παράγεται στις 20. Αντίθετα, σε ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον, η παραγωγή τόσο του οξικού όσο και του μυρμηκικού οξέος παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα. Η χρήση του καταλύτη Cu₂O-u/g-C₃N₄ είχε καλή επαναληψιμότητα κατά την παραγωγή μεθανόλης, καθώς κατά τους πρώτους τρεις κύκλους εργασίας η αποτελεσματικότητα διατηρείται στο 94,79%. Ωστόσο, μετά τον τέταρτο κύκλο πειράματος η αποτελεσματικότητα μειώνεται στο 72,23%. [37]

Όταν ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ετεροσύνδεση 2D-Cu₂O με g-C₃N₄ ως μοναδικό προϊόν της αντίδρασης λήφθηκε το CH₄. Για τη σύνθεση του καταλύτη, το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα CN παρασκευάστηκε από τη θερμική επεξεργασία ουρίας στους 550°C για 2 ώρες. 0,1g CN διαλύθηκαν σε 40mL απιονισμένου νερού και σε αυτό προστέθηκαν υπό ανάδευση 0,1g Cu(NO₃)₂·6H₂O. Μετά από 1 ώρα προστέθηκε υδατικό διάλυμα NaBH₄ και συνεχίστηκε η ανάδευση για άλλες 2 ώρες. Ακολούθησε διήθηση και πλύση με αιθανόλη και τέλος ξήρανση υπό κενό για να ληφθεί το τελικό CuO/CN. Το πείραμα έλαβε χώρα σε αντιδραστήρα χαλαζία και ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λαμπτήρας Xe 300W. Τα ληφθέντα προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο. [38]

Οι εικόνες TEM των καταλυτών δείχνουν ότι το 2D-Cu₂O/CN παρουσιάζει δομή εξαιρετικά λεπτών νανοφύλλων και μια ακανόνιστη πορώδη δομή, ωστόσο το 2D-Cu₂O ενσωματώνεται αποτελεσματικά στη δομή. Σύμφωνα με τα μοτίβα XRD, το κρυσταλλικό πλαίσιο του CN διατηρείται μετά την προσθήκη του 2D-Cu₂O. Επιπλέον, το 2D-Cu₂O/CN εμφανίζει ισχυρότερη απορρόφηση φωτός στην περιοχή υπεριώδους και ορατού, γεγονός που ενισχύει τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα. [38]

Ως μοναδικό προϊόν της αντίδρασης ανιχνεύεται το CH₄, ενώ δεν παρατηρούνται καθόλου CO και H₂. Σε διάστημα 4 ωρών, η παραγωγή εμφανίζει συνεχή και σταθερή αύξηση.

Ανάμεσα σε δείγματα με διαφορετική περιεκτικότητα 2D-Cu₂O, την καλύτερη απόδοση την έχει αυτό που περιέχει 10%. Η απόδοση του CH₄ είναι για το 2D-Cu₂O/CN 5,2 φορές μεγαλύτερη από το CN και 3,2 φορές μεγαλύτερη από το 2D-Cu₂O. Ο ρυθμός παραγωγής του CH₄ παραμένει σταθερός σε τρεις διαδοχικούς κύκλους πειράματος, αποδεικνύοντας την καλή σταθερότητα του καταλύτη. [38]

3. Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι το γραφитικό νιτρίδιο του άνθρακα αποτελεί ένα ενδιαφέρον υλικό για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, με κύρια πλεονεκτήματά του την υψηλή χημική σταθερότητα, τη μη τοξικότητα, την εύκολη σύνθεση και το χαμηλό κόστος. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα που εμφανίζει και περιλαμβάνουν τον υψηλό ρυθμό ανασυνδυασμού φορέα-φορτίου, τη μικρή ειδική επιφάνεια και τη χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, δημιούργησαν την ανάγκη τροποποίησής του, για την αύξηση της αποτελεσματικότητάς του.

Για την αντιμετώπιση των περιορισμών της χρήσης του, έχουν αναπτυχθεί διάφορες στρατηγικές τροποποίησης της δομής του, είτε μέσω των δομικών ατελειών, είτε μέσω ντόπινγκ με μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία, είτε μέσω της δημιουργίας ετεροεπαφών. Οι τροποποιήσεις αυτές επηρεάζουν την ειδική επιφάνεια του καταλύτη, την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα και την απορρόφηση της ακτινοβολίας του φωτός. Πιο συγκεκριμένα, η δημιουργία κενών θέσεων αζώτου στη δομή του g-C₃N₄, οι οποίες λειτουργούν ως κέντρα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, ενισχύει τη μετατροπή του CO₂ σε CO και σε ορισμένες περιπτώσεις και CH₄. Οι κενές αυτές θέσεις σχηματίζονται μετά από επεξεργασία του g-C₃N₄ με διάφορες ενώσεις και είναι επίσης σημαντική και η ποσότητα αυτών που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς σε κάθε περίπτωση, υπάρχει μια βέλτιστη χρησιμοποιούμενη ποσότητα, και η περαιτέρω αύξηση, δεν έχει ευεργετικά αποτελέσματα στην απόδοση του προϊόντος. Στην περίπτωση που για την επεξεργασία του g-C₃N₄ χρησιμοποιήθηκε HCOOH, και πιο συγκεκριμένα όταν προστέθηκαν 15 mL HCOOH, η απόδοση του CO ήταν 4,73 φορές μεγαλύτερη από όταν χρησιμοποιήθηκε bulk g-C₃N₄. Αντίστοιχα για το CH₄, η απόδοση ήταν 8,29 φορές μεγαλύτερη, όταν για την επεξεργασία του g-C₃N₄ χρησιμοποιήθηκαν 11 g όξινου θειώδους νατρίου. Εκτός από τις κενές θέσεις

αζώτου, μπορεί να δημιουργηθούν και κενές θέσεις άνθρακα. Όταν αυτό συμβεί με τη χρήση 25 mL NaClO η απόδοση του CO είναι 3.07 φορές μεγαλύτερη από όταν χρησιμοποιείται bulk g-C₃N₄. Στην περίπτωση που στη δομή των 3D μακροπόρων g-C₃N₄ δημιουργήθηκαν κενές θέσεις άνθρακα, το προϊόν της αναγωγής ήταν η CH₃OH και η απόδοσή της ήταν 4 φορές μεγαλύτερη από ότι αν χρησιμοποιούνταν bulk g-C₃N₄.

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται συγκεντρωτικά οι διάφοροι τροποποιημένοι με Ag και Cu καταλύτες.

Καταλύτης	Προϊόν	Απόδοση/ Βελτίωση σε σχέση με g-C ₃ N ₄	Εκλεκτικότητα
Ag ₁ -CN	CO	17.50 μmol/gcat	41,1% προς CO
Co ₁ Ag ₁ -PCN	CO	21.50 μmol/gcat	61,85 προς CO
Co ₁ Ag _(1+n) -PCN	CO	46.82 μmol/gcat	70,1% προς CO
Ag ₁ (0.73)@PCN	CO	12 φορές μεγαλύτερη έναντι του PCN	94% προς CO
Ag _{3.0%} @CN	CO + CH ₄	4 φορές μεγαλύτερη από το CN και για τα δύο προϊόντα	υψηλή
Cu/C ₃ N ₄ -6	CO	3,1 φορές μεγαλύτερη έναντι του CN	κύριο προϊόν το CO
3%Cu-CNTs/pCN	CO	9,03 φορές μεγαλύτερη έναντι του CN	Η παραγωγή CO είναι 5,18 φορές μεγαλύτερη από το CH ₄ και 64,68 από τη CH ₃ OH
Cu/g-C ₃ N ₄ + H ₂ O	CH ₄	1,82 φορές μεγαλύτερη έναντι του CN	83,12% προς CH ₄ έναντι 71,38% για το

			g-C ₃ N ₄
Cu/g-C ₃ N ₄ + CH ₄	CO + H ₂	1,33 και 1,85 φορές αντίστοιχα μεγαλύτερη έναντι του CN	66,6% από 68,7% προς CO και 32,5% από 26,5% προς H ₂
2D-Cu ₂ O/CN	CH ₄	5,2 φορές μεγαλύτερη έναντι του CN	100% προς CH ₄

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η τροποποίηση του g-C₃N₄ με Ag, καθώς η παρουσία του ενισχύει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζει την εκλεκτικότητα ως προς το προϊόν. Σημαντικό παράγοντα σε κάθε περίπτωση αποτελεί η ποσότητα του Ag που έχει χρησιμοποιηθεί, καθώς η συνεχής αύξηση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας δεν έχει πάντα τα επιθυμητά αποτελέσματα. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, υπάρχει μία βέλτιστη περιεκτικότητα αργύρου που οδηγεί στην επίτευξη της υψηλότερης φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Η παρουσία του Ag ευνοεί το διαχωρισμό και τη μεταφορά των παραγόμενων φορέων φορτίου, ενώ σημαντική είναι και η διασπορά των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του g-C₃N₄, καθώς η αυξημένη ποσότητα μπορεί να οδηγήσει σε έντονη συσσωμάτωση, που προκαλεί έπειτα μείωση της ειδικής επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια Ag σε g-C₃N₄, η απόδοση του CO ήταν 4,2 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το καθαρό g-C₃N₄. Επιπλέον, όταν χρησιμοποιήθηκαν άτομα Ag σε κοίλους σωλήνες πολυγωνικού C₃N₄ η απόδοση του CO έγινε 12 φορές μεγαλύτερη από το καθαρό g-C₃N₄. Σημαντικό ρόλο φαίνεται επίσης πως παίζει και το μέγεθος των χρησιμοποιούμενων νανοσωματιδίων Ag, καθώς προέκυψε ότι τα μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματίδια ευνοούν το σχηματισμό CH₄ ενώ τα μικρότερου μεγέθους του CO.

Αντίστοιχα, και η προσθήκη Cu βελτιώνει την αποδοτικότητα του καταλύτη, γεγονός που αποδίδεται στην ενίσχυση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων στη δομή του Cu/g-C₃N₄. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση του Ag, η αύξηση της περιεκτικότητας πέρα από τη βέλτιστη τιμή δεν οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της απόδοσης των προϊόντων. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια Cu με περιεκτικότητα 6% σε συνδυασμό με g-C₃N₄ η απόδοση του CO ήταν τρεις φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το καθαρό g-C₃N₄. Επιπλέον, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν νανοράβδοι g-C₃N₄ με Cu, η επιλογή του

αναγωγικού επηρέασε την εκλεκτικότητα των παραγόμενων προϊόντων. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε H₂O ως αναγωγικό, η παραγωγή του CH₄ αυξάνεται ενώ της CH₃OH παραμένη σχεδόν ίδια, αυξάνοντας έτσι την εκλεκτικότητα ως προς το CH₄, ενώ όταν ως αναγωγικό χρησιμοποιείται το CH₄, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι το CO και το H₂. Επομένως, η παρουσία του χαλκού δεν αυξάνει απλώς την απόδοση των προϊόντων, αλλά αλλάζει και το προϊόν που ευνοείται ο σχηματισμός του.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η δημιουργία ετεροεπαφών αποτελεί κι αυτή μια σημαντική στρατηγική βελτίωσης της απόδοσης της αντίδρασης, καθώς η σύζευξη του g-C₃N₄ με ημιαγωγούς ή μεταλλικές φάσεις ενισχύει το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου και τη μεταφορά ηλεκτρονίων.

Από τη σύγκριση των τροποποιημένων καταλυτών με Ag και Cu δεν μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα πως κάποιο από τα δύο μέταλλα υπερέχει, καθώς η απόδοση των προϊόντων εξαρτάται από παράγοντες όπως την περιεκτικότητα του μετάλλου, τη διασπορά του στην επιφάνεια καθώς και τις συνθήκες της αντίδρασης. Και στις δύο περιπτώσεις όμως, με τη χρήση της βέλτιστης ποσότητας μετάλλου η απόδοση του εκάστοτε προϊόντος μεγιστοποιείται, ενώ η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της απόδοσης. Ο Ag ενισχύει την εκλεκτική παραγωγή του CO και ο Cu μπορεί να επιτύχει υψηλή δραστηριότητα προς CO όταν η δομή και η περιεκτικότητά του είναι οι κατάλληλες. Επιπλέον, ο Cu μπορεί να είναι πολύ αποδοτικός ως προς το CH₄ και κατά περίπτωση μπορεί να ανιχνευτεί ως μοναδικό προϊόν. Επομένως, η επιλογή μεταξύ Ag και Cu θα πρέπει να γίνεται με βάση το επιθυμητό προϊόν και την απαιτούμενη εκλεκτικότητα.

Βιβλιογραφία

- [1] Mayur Thosare, Tushar B. Deshmukh , Ravindra N. Bulakhe, Ji Man Kim , Babasaheb R. Sankapal (2025). Graphitic carbon nitride: A comprehensive review towards supercapacitive energy storage applications <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117338>
- [2] Jianlong Wang, Shizong Wang (2022). A critical review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based materials: Preparation, modification and environmental application <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214338>
- [3] Nicholas Ronoa, Joshua K. Kibet, Bice S. Martincigh, Vincent O. Nyamori (2020). A review of the current status of graphitic carbon nitride <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1709414>
- [4] Guo-Qing Zhao, Jiao Zou, Jun Hu, Xuan Long, Fei-Peng Jiao (2021). A critical review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based composites for environmental remediation <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119769>
- [5] Jawad Ali Shah Syed, Xin-Yue Zhang, Wen-Juan Ding, Ai-Dong Li (2022) An overview of the current progress of graphitic carbon nitride and its multifunctional applications <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108745>
- [6] Dhavalkumar Bhandari, Pratikkumar Lakhani, Chetan K. Modi (2023) Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as an emerging photocatalyst for sustainable environmental applications: a comprehensive review [10.1039/d3su00382e](https://doi.org/10.1039/d3su00382e)
- [7] Yang Li, Xin Li, Huaiwu Zhang, Jiajie Fan, Qunjun Xiang (2020) Design and application of active sites in g-C₃N₄-based photocatalysts <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.033>
- [8] Jiuqing Wen, Jun Xie, Xiaobo Chen, Xin Li (2017). A review on g-C₃N₄-based photocatalysts <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
- [9] Francesca R. Pomilla, Maria A. L. R. M. Cortes, Jeremy W. J. Hamilton, Raffaele Molinari, Giuseppe Barbieri, Giuseppe Marci*, Leonardo Palmisano, Preetam K. Sharma, Alan Brown, John A. Byrne (2018) An Investigation into the Stability of Graphitic C₃N₄ as a Photocatalyst for CO Reduction <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09237>

- [10] Penghui Yang , Shurong Li , Yuyang Gong , Minjiao Li , Junbo Zhong , Dongmei Ma (2025) Efficient photocatalytic CO₂ reduction and H₂ evolution on nitrogen vacancies enriched g-C₃N₄ treated by formic acid <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.12.362>
- [11] Yuyang Gong, Jiufu Chen, Dongmei Ma, Junbo Zhong (2025) Green preparation of nitrogen vacancies enriched g-C₃N₄ for efficient photocatalytic reduction of CO₂ and Cr(VI) <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.11.237>
- [12] Donghui Hu, Shurong Li, Yulu Chen, Yan Shen, Xiangyu Liao, Xu Zhou, Haoran Xu, Yang Tan, Junbo Zhong (2025) Nitrogen vacancies enriched g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150571>
- [13] Zhen Nie, Yuyang Gong, Penghui Yang, Dongmei Ma, Junbo Zhong (2026) Nitrogen vacancies facilitated photocatalytic CO₂ reduction on g-C₃N₄ treated by aluminum isopropoxide <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2025.113289>
- [14] Yong Huang, Tao Ding, Wenzhang Zuo, Zhen Nie, Mianping Zheng, Ying Zeng (2025) Tunable nitrogen vacancies on g-C₃N₄ for efficient photocatalytic CO₂ reduction and H₂ production <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121302>
- [15] Yongzheng Liu, Lei Zhao, Xianghui Zeng, Feng Xiao, Wei Fang, Xing Du, Xuan He, Daheng Wang, Weixin Li, Hui Chen (2023) Efficient photocatalytic reduction of CO₂ by improving adsorption activation and carrier utilization rate through N-vacancy g-C₃N₄ hollow microtubule <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101211>
- [16] Huajian Yang, Yuyang Gong, Penghui Yang, Junbo Zhong, Jianzhang Li (2025) Photocatalytic CO₂ reduction over carbon vacancies enriched g-C₃N₄ treated by NaClO <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2025.142153>
- [17] Changkui Deng, Chaowei Zhang, Rui Xiang, Qi Tang, Fei Luo, Tianyi He, Tiantian Liu, Penghui Yang, Junbo Zhong, Shengtian Huang, Jiufu Chen, Qiangqiang Liu (2026) Preparation of defective g-C₃N₄ with boosted photocatalytic CO₂ reduction performance <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2026.108324>
- [18] Xuwen Wang, Qiuchan Li, Lei Gan, Xinfei Ji, Fayun Chen, Xinke Peng, Rongbin Zhang (2021) 3D macropore carbon-vacancy g-C₃N₄ constructed using

polymethylmethacrylate spheres for enhanced photocatalytic H₂ evolution and CO₂ reduction

<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.001>

[19] Tammanoon Chankhanittha, Nuttapon Yodsin, Pongtanawat Khemthong, Weradesh Sangkhun, Jitprabhat Poncha, Nutthawadee Punklahan, Jakkapop Phanthasri, Saran Youngjan, Anan Jiratanachotikul, Rattabal Khunphonoi, Chitiphon Chuaicham, Jirawat Trakulmututa, Keiko Sasaki, Khemika Wannakan, Lichang Yin, Teera Butburee (2026) In Situ Growth of Amine-Rich g-C₃N₄ with Carbon Defects for Boosting Visible-Light Photocatalytic CO₂ Reduction Performance <https://doi.org/10.1021/acsaem.6c00160>

[20] Junwei Fu, Bicheng Zhu, Chuanjia Jiang, Bei Cheng, Wei You, Jiaguo Yu (2017) Hierarchical Porous O-Doped g-C₃N₄ with Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Activity <https://doi.org/10.1002/sml.201603938>

[21] Ke Wang, Qin Li, Baoshun Liu, Bei Cheng, Wingkei Ho, Jiaguo Yu (2015) Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance [10.1016/j.apcatb.2015.03.045](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.045)

[22] Javid Khan, Yanyan Sun, Lei Han (2022) A Comprehensive Review on Graphitic Carbon Nitride for Carbon Dioxide Photoreduction <https://doi.org/10.1002/smt.202201013>

[23] Lin Chen, Hongyi Li, Hongmei Li, Huiming Li, Wensheng Qi, Qian Zhang, Jie Zhu, Peng Zhao, Sudong Yang (2022) Accelerating photogenerated charge kinetics via the g-C₃N₄ Schottky junction for enhanced visible-light-driven CO₂ reduction [10.1016/j.apcatb.2022.121863](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121863)

[24] Nguyen Quoc Thang, Amr Sabbah, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen, Le Viet Hai, Cao Minh Thi, Pham Van Viet (2021) Localized surface plasmonic resonance role of silver nanoparticles in the enhancement of long-chain hydrocarbons of the CO₂ reduction over Ag-gC₃N₄/ZnO nanorods photocatalysts [10.1016/j.ces.2020.116049](https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116049)

[25] Xiaojing Han, Mengwei Li, Yongning Ma, Yingxuan Li, Hongrui Ma, Chuanyi Wang (2021) Thermal coupled photocatalysis to enhance CO₂ reduction activities on Ag loaded g-C₃N₄ catalysts [10.1016/j.surfin.2021.101006](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101006)

[26] Xinyu Zhou, He Jia, Wenzhe Chen, Wei Ning, Gemeng Cao, Junxu Zhang, Tao Du, Yisong Wang (2025) Novel Ag-modified g-C₃N₄ nanotubes with large specific surface area for efficient photocatalytic reduction of CO₂ [10.1016/j.jphotochem.2024.116211](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.116211)

- [27] Qianqian Heng, Binfen Wang, Xiuyuan Fan, Wei Chen, Xiying Li, Liqun Mao, Wenfeng Shangguan (2022) Enhanced photoreduction activity of CO₂ to CO over Ag-loaded mesoporous g-C₃N₄ (MCN) by promoting charge separation and CO₂ adsorption <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165945>
- [28] Dr. Shan Hu, Dr. Panzhe Qiao, Dr. Xinli Yi, Yiming Lei, Huilin Hu, Prof. Jinhua Ye, Prof. Defa Wang (2023) Selective Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO Mediated by Silver Single Atoms Anchored on Tubular Carbon Nitride <https://doi.org/10.1002/anie.202304585>
- [29] Yang Li, Zhi Liu, Zhao Li, Qiu Wang (2022) Renewable biomass-derived carbon-supported g-C₃N₄ doped with Ag for enhanced photocatalytic reduction of CO₂ [10.1016/j.jcis.2021.08.176](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.176)
- [30] Shicheng Liu, Na Li, Qulan Zhou (2025) Tuning Ag Loading and Particle Size in Ag@g-C₃N₄ Photocatalysts for Selective CO₂ Conversion to CO and CH₄ <https://doi.org/10.3390/nano15181443>
- [31] Difa Xu, Bei Cheng, Weikang Wang, Chuanjia Jiang, Jiaguo Yu (2018) Ag₂CrO₄/g-C₃N₄/graphene oxide ternary nanocomposite Z-scheme photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity [10.1016/j.apcatb.2018.03.036](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.036)
- [32] Aixin Deng, En Zhao, Qi Li, Yue Sun, Yazhi Liu, Shaogui Yang, Huan He, Yan Xu, Wei Zhao, Haiou Song, Zhe Xu, Zupeng Chen (2023) Atomic Cobalt–Silver Dual-Metal Sites Confined on Carbon Nitride with Synergistic Ag Nanoparticles for Enhanced CO₂ Photoreduction <https://doi.org/10.1021/acs.nano.3c03176>
- [33] Guodong Shi, Lin Yang, Zhuowen Liu, Xiao Chen, Jianqing Zhou, Ying Yu (2018) Photocatalytic reduction of CO₂ to CO over copper decorated g-C₃N₄ nanosheets with enhanced yield and selectivity [10.1016/j.apsusc.2017.08.148](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.148)
- [34] Beenish Tahir, Muhammad Tahir, Nor Aishah Saidina Amin (2017) Photo-induced CO₂ reduction by CH₄/H₂O to fuels over Cu-modified g-C₃N₄ nanorods under simulated solar energy [10.1016/j.apsusc.2017.05.117](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.117)
- [35] Yang Li, Baihai Li, Dainan Zhang, Lei Cheng, Qianjun Xiang (2020) Crystalline Carbon Nitride Supported Copper Single Atoms for Photocatalytic CO₂ Reduction with Nearly 100% CO Selectivity <https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c04544>

- [36] Muhammad Tahir, Beenish Tahir, M.G.M. Nawawi, Murid Hussain, Ayyaz Muhammad (2019) Cu-NPs embedded 1D/2D CNTs/pCN heterojunction composite towards enhanced and continuous photocatalytic CO₂ reduction to fuels [10.1016/j.apsusc.2019.04.220](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.220)
- [37] Jiawei Lu, Yupeng Zhang, Fengxu Xiao, Zhikai Li, Youran Li, Guiyang Shi, Hao Zhang (2025) The Fabrication of Cu₂O-u/g-C₃N₄ Heterojunction and Its Application in CO₂ Photoreduction <https://doi.org/10.3390/catal15080715>
- [38] Jialiang Liu, Xiaoxuan Zhang, Jiaxuan Gao, Xuanhe Liu (2026) A Constructed 2D-Cu₂O/Carbon Nitride Heterojunction for Efficient CO₂ Photoreduction to CH₄ <https://doi.org/10.3390/c12010006>
- [39] Zhenyu Wang, Mingyang Zhang, Jing Hu, Zhiqiang Li, Wenda Zhang, Junjun Zhang, Zhiqiang Wang, Xutao Guo, Chunliu Yan, Huimin Yuan, Muqing Li, Yingzhi Li, Xiaowei Sun, Zhenghe Xu, Shien-Ping Feng, Zhouguang Lu (2023) Polymeric carbon nitride loaded with atomic Cu sites for improved CO₂ photocatalytic conversion performance <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233188>
- [40] Shi Juan Li, Zi Bin Pan, Zhi Gang Xu, Shu Hong Jia, Zi Yu Pan, Li Juan Jia, Ping Ning (2026) A review on single-atom catalysts of CN decorated with the metals of the group 1B (Cu, Ag, Au): synthesis, characterizations, applications of photocatalytic energy conversion <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2026.137961>

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.