

Priprava i karakterizacija ugljikovoga nitrida grafitne strukture

Petrinšak, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:505969>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-10**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ivan Petrinšak

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:

Ivan Petrinšak

Zagreb, 2024.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pristupačnosti, pruženoj pomoći i svom prenesenom znanju tijekom izrade ovog diplomskog rada te stručnoj suradnici Ivani Gabelici na svim savjetima i pomoći s eksperimentalnim dijelom rada.

Također se zahvaljujem svojoj sestri na obzirnosti i velikoj podršci te ocu na velikodušnosti i strpljenju tijekom studiranja. Ujedno se zahvaljujem i svojoj djevojci koja je nesebično bila uz mene kroz cjelokupno trajanje studija.

Naposljetku, najveće hvala mojoj majci Mirjani koja me od početka mog školovanja usmjeravala, bodrila te odvajala vrijeme kako bi postigao što bolji uspjeh. Bez njezinog odricanja ne bih ovo postigao.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom HRZZ-IP-2022-10-4400 pod nazivom *Razvoj polimera s otiskom molekula za primjenu u analizi farmaceutika i tijekom naprednih postupaka obrade voda (MIPdePharma)*.



Ivan Petrinšak



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 24 - 06 / 1	
Ur.broj: 15 - 24 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Ivan Petrinšak**

JMBAG: 0035221792

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

Priprava i karakterizacija ugljikovoga nitrida grafitne strukture

Naslov rada na
engleskom jeziku:

Preparation and characterization of graphitic carbon nitride

Opis zadatka:

Ugljikov nitrid grafitne strukture ($g-C_3N_4$) najstabilnija je alotropska modifikacija ugljikovoga nitrida i ima široku primjenu. Potpuno kondenzirana struktura $g-C_3N_4$ materijala sastoji se od ugljika i dušika spojenih kovalentnim vezama na idealan način u kojem omjer N i C atoma iznosi 1,33. Ugljikov nitrid grafitne strukture može se dobiti iz različitih prekursora, kao što su melamin, urea, tiourea, cijanamid i dicijanamid.

U radu je potrebno:

- Kao prekursor pripreme ugljikovoga nitrida grafitne strukture ($g-C_3N_4$) koristiti ureu i melamin.
- Pripraviti $g-C_3N_4$ toplinskom polimerizacijom uree i melamina pri tri različite temperature: 450, 500 i 550 °C.
- Provesti karakterizaciju sintetiziranih uzoraka $g-C_3N_4$ sljedećim analitičkim tehnikama: rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), spektroskopijom difuzne refleksije (DRS) te Brunauer, Emmett i Teller (BET) analizom specifične površine.
- Analizirati rezultate i dati zaključak.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

Datum predaje rada:

Predviđeni datumi obrane:

16. studenoga 2023.

18. siječnja 2024.

22. – 26. siječnja 2024.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	V
POPIS KRATICA	VI
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA	VII
POPIS OZNAKA	IX
SAŽETAK	XI
SUMMARY	XII
1. UVOD	1
2. FOTOKATALIZATORI	2
3. STRUKTURA I POJAVNI OBLICI UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE	6
3.1. Prekursori za sintezu ugljikovog nitrida grafitne strukture	7
3.1.1. Melamin	7
3.1.2. Urea	7
3.1.3. Tiourea	7
3.1.4. Cijanamid i dicijanamid	7
3.2. Pojavni oblici ugljikovog nitrida grafitne strukture	8
3.2.1. 2D nanoploče ugljikovog nitrida grafitne strukture	8
3.2.2. Nanocijevi ugljikovog nitrida grafitne strukture	9
3.2.3. Nanožice ugljikovog nitrida grafitne strukture	9
3.2.4. Kvantne točke ugljikovog nitrida grafitne strukture	10
3.2.5. 3D ugljikov nitrid grafitne strukture	10
3.3. Postupci modifikacije ugljikovog nitrida grafitne strukture	10
3.3.1. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture dopiranjem	10
3.3.1.1. Ugljikov nitrid grafitne strukture dopiran metalima	10
3.3.1.2. Ugljikov nitrid grafitne strukture dopiran nemetalima i polumetalima	11
3.3.1.3. Ugljikov nitrid grafitne strukture dopiran s dva ili više različitih elemenata	11
3.3.2. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture pomoću heterospojeva	11
3.3.2.1. Heterospoj tipa I	12
3.3.2.2. Heterospoj tipa II	13
3.3.2.3. Z-shema heterospoj	13
3.3.3. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture sparivanjem s materijalima na bazi ugljika	13
3.3.4. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture uvođenjem defekata u kristalnu rešetku	14
4. METODE SINTEZE UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE	15
4.1. Toplinska polimerizacija	15
4.2. Hidrotermalna metoda	16

4.3.	Solvothermalna metoda.....	17
4.4.	Kemijsko prevlačenje iz parne faze	17
4.5.	Sol-gel metoda.....	19
4.6.	Mikrovalno potpomognuta metoda.....	20
5.	SVOJSTVA FOTOKATALIZATORA NA BAZI UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE.....	21
5.1.	Polimorfne transformacije ugljikovog nitrda grafitne strukture.....	21
5.2.	Površinska fizikalno-kemijska svojstva ugljikovog nitrda grafitne strukture.....	21
5.3.	Toplinska i kemijska stabilnost ugljikovog nitrda grafitne strukture	21
5.4.	Optička svojstva ugljikovog nitrda grafitne strukture	22
5.5.	Adsorpcijska svojstva ugljikovog nitrda grafitne strukture	22
5.6.	Elektrokemijska svojstva ugljikovog nitrda grafitne strukture	22
6.	PODRUČJA PRIMJENE UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE	24
6.1.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture u procesu cijepanja vode	24
6.2.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture za redukciju CO ₂	24
6.3.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture za redukciju dušikovih oksida	24
6.4.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture u obradi otpadnih voda.....	25
6.5.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture za razgradnju bojila i organskih spojeva	25
6.6.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture za razgradnju farmaceutika	25
6.7.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture u medicini	25
6.7.1.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture u isporuci farmaceutika	26
6.7.2.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture za liječenje rana	26
6.8.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture u biološkoj detekciji i detekciji plinova	26
6.9.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture za redukciju teških metalnih iona	26
6.10.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture u uređajima za pohranu energije.....	27
6.11.	Primjena ugljikovog nitrda grafitne strukture u procesu fiksacije dušika	27
7.	EKSPERIMENTALNI DIO	28
7.1.	Koraci provedenog ispitivanja.....	28
7.2.	Oprema korištena za sintezu i karakterizaciju ugljikovog nitrda grafitne strukture..	29
7.3.	Sinteza ugljikovog nitrda grafitne strukture.....	29
7.4.	Metode korištene za karakterizaciju ugljikovog nitrda grafitne strukture	34
7.4.1.	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	34
7.4.2.	Spektroskopija difuzne refleksije (DRS).....	37
7.4.3.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	39
7.4.4.	Brunauer, Emmett i Teller (BET) analiza specifične površine	42
8.	REZULTATI I RASPRAVA.....	46
8.1.	Rezultati rendgenske difrakcijske analize ugljikovog nitrda grafitne strukture.....	46
8.2.	Rezultati difuzne refleksijske spektroskopije ugljikovog nitrda grafitne strukture...	48
8.3.	Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom ugljikovog nitrda grafitne strukture	49
8.4.	Rezultati BET analize ugljikovog nitrda grafitne strukture	51
9.	ZAKLJUČAK.....	57
	LITERATURA.....	59

POPIS SLIKA

Slika 1.	Procesi spontane i nespontane fotokatalize [5]	2
Slika 2.	Shematski prikaz raznih područja primjene procesa fotokatalize [6]	3
Slika 3.	Shematski prikaz poluvodičke fotokatalize [14]	4
Slika 4.	Postupci poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora [6]	5
Slika 5.	Struktura g-C ₃ N ₄ na bazi (a) triazina i (b) heptazina [16]	6
Slika 6.	Shematski prikaz proizvodnje g-C ₃ N ₄ nanoploča postupkom tekuće eksfolijacije [22]	9
Slika 7.	Vrste heterospojeva koji se mogu koristiti za modifikaciju g-C ₃ N ₄ [24]	12
Slika 8.	Shematski prikaz prekursora za sintezu g-C ₃ N ₄ toplinskom polimerizacijom [2] ..	15
Slika 9.	Shematski prikaz reaktora za hidrotermalnu sintezu [26]	16
Slika 10.	Shematski prikaz horizontalnog sustava za kemijsko prevlačenje iz parne faze [31]	18
Slika 11.	Shematski prikaz koraka tijekom sol-gel sinteze nanomaterijala [33]	19
Slika 12.	Prekursori urea i melamin korišteni za sintezu g-C ₃ N ₄	29
Slika 13.	Melamin i urea u porculanskim posudicama	30
Slika 14.	Laboratorijska električna peć	30
Slika 15.	Shematski prikaz tijeka sinteze g-C ₃ N ₄ toplinskom polimerizacijom iz odabranih prekursora	31
Slika 16.	Uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz uree	32
Slika 17.	Uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz melamina	32
Slika 18.	Određivanje mase uzoraka sintetiziranog g-C ₃ N ₄	33
Slika 19.	Shematski prikaz difraktometra [41]	34
Slika 20.	Geometrijski uvjet za difrakciju zraka od ravnine [43]	35
Slika 21.	Difrakcijski pik [43]	36
Slika 22.	Difraktometar Bruker D8 Advance	37
Slika 23.	Shematski prikaz difuzne refleksije [45]	37
Slika 24.	Shematski prikaz difuznog refleksijskog spektrometra [44]	38
Slika 25.	Spektrofotometar Lambda 1050+ UV/ViS/NIR	39
Slika 26.	Prikaz vibracije rastezanja unutar dvoatomske molekule vodikovog fluorida (HF) i vibracije svijanja unutar troatomske molekule vode (H ₂ O) [47]	40
Slika 27.	Shematski prikaz FTIR spektrometra [47]	41
Slika 28.	Shematski prikaz Fourierove transformacije interferograma u spektar [47]	41
Slika 29.	FTIR spektrofotometar IRSpirit (Shimadzu, Tokyo, Japan)	42
Slika 30.	Shematski prikaz adsorpcije molekula na površini uzorka po Langmuir-ovoj i BET teoriji [50]	43
Slika 31.	Shematski prikaz uređaja za BET analizu [50]	43
Slika 32.	Vrste adsorpcijskih izoterma [50]	44
Slika 33.	Uređaj za analizu adsorpcije Micromeritics ASAP-2000	45
Slika 34.	Difraktogrami uzoraka g-C ₃ N ₄ sintetiziranih iz uree pri različitim temperaturama	46
Slika 35.	Difraktogrami uzoraka g-C ₃ N ₄ sintetiziranih iz melamina pri različitim temperaturama	47
Slika 36.	Refleksijski spektar i Taucov grafički prikaz (ovisnost $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2}$ o $h\nu$) za uzorke g-C ₃ N ₄ sintetizirane iz uree	48

Slika 37.	Refleksijski spektar i Taucov grafički prikaz (ovisnost $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2}$ o $h\nu$) za uzorke g-C ₃ N ₄ sintetizirane iz melamina.....	49
Slika 38.	FTIR spektar uzoraka g-C ₃ N ₄ sintetiziranih iz uree pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C.....	50
Slika 39.	FTIR spektar uzoraka g-C ₃ N ₄ sintetiziranih iz melamina pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C	51
Slika 40.	Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C ₃ N ₄ sintetiziranog iz uree pri 450 °C.....	52
Slika 41.	Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C ₃ N ₄ sintetiziranog iz uree pri 500 °C.....	52
Slika 42.	Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C ₃ N ₄ sintetiziranog iz uree pri 550 °C.....	53
Slika 43.	Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C ₃ N ₄ sintetiziranog iz melamina pri 450 °C.....	54
Slika 44.	Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C ₃ N ₄ sintetiziranog iz melamina pri 500 °C.....	54
Slika 45.	Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C ₃ N ₄ sintetiziranog iz melamina pri 550 °C.....	55

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mase prekursora i g-C ₃ N ₄ sintetiziranog pri različitim temperaturama	33
Tablica 2. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz uree pri 450 °C	52
Tablica 3. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz uree pri 500 °C	53
Tablica 4. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz uree pri 550 °C	53
Tablica 5. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz melamina pri 450 °C	54
Tablica 6. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz melamina pri 500 °C	55
Tablica 7. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz melamina pri 550 °C	55
Tablica 8. Vrijednosti specifičnih površina i srednjeg promjera pora uzoraka g-C ₃ N ₄	55

POPIS KRATICA

Oznaka	Značenje oznaka
ATR	prigušena potpuna refleksija (engl. <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller metoda
CB	vodljiva vrpca (engl. <i>Conduction Band</i>)
CVD	kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. <i>Chemical Vapour Deposition</i>)
DRS	spektroskopija difuzne refleksije (engl. <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
DS	divergentni prorezi (engl. <i>Divergent Slits</i>)
FIR	daleko infracrveno područje (engl. <i>Far-Infrared</i>)
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FWHM	Puna širina pika na pola maksimuma (engl. <i>Full Width at Half Maximum</i>)
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MIR	srednje infracrveno područje (engl. <i>Mid-Infrared</i>)
MOCVD	metalno-organsko kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. <i>Metal-Organic Chemical Vapour Deposition</i>)
NIR	blisko infracrveno područje (engl. <i>Near-Infrared</i>)
PECVD	plazmom ojačano kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. <i>Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition</i>)
PVD	fizikalno prevlačenje iz parne faze (engl. <i>Physical Vapour Deposition</i>)
RS	prihvatni prorez (engl. <i>Receiving Slit</i>)
SS	prorezi za raspršivanje (engl. <i>Scattering Slits</i>)
VB	valentna vrpca (engl. <i>Valence Band</i>)
XPS	rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	rendgenska difrakcija (engl. <i>X-Ray Diffraction</i>)

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

Oznaka	Značenje oznaka
Ag_2MoO_4	srebrov molibdat
BaTiO_3	barijev titanat
BiPO_4	bizmutov fosfat
BiVO_4	bizmutov vanadat
Bi_2MoO_6	bizmutov molibdat
Bi_4O_7	bizmutov oksid
CCl_4	ugljikov tetraklorid
CH_2N_2	cijanamid
CH_3OH	metanol
CH_4	metan
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	urea
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	tiourea
CO_2	ugljikov (IV) oksid
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	dicijanamid
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$	triazin
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	melamin
C_3N_4	ugljikov nitrid
$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$	α -faza ugljikovog nitrida
$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	β -faza ugljikovog nitrida
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	ugljikov nitrid grafitne strukture
$\text{C}_6\text{N}_7\text{H}_3$	heptazin
Cu^{2+}	bakrov (II) ion
H^+	vodikov ion
H_2	vodik
H_2O	voda
HCOOH	metanska kiselina
HCHO	formaldehid
KMnO_4	kalijev permanganat
MoS_2	molibdenov disulfid
NaNbO_3	natrijev niobat
Nb_2O_5	niobijev pentoksid
NiO	niklov (II) oksid
O_2	kisik
$\text{O}_2^{\bullet-}$	superoksidni radikal
OH^-	hidroksidni ion

Oznaka	Značenje oznaka
$\cdot\text{OH}$	hidroksilni radikal
SiO_2	silicijev (IV) oksid
SnO_2	kositrov (IV) oksid
SnS_2	kositrov (IV) sulfid
TiO_2	titanijev dioksid
Zn^{2+}	cinkov ion
ZnO	cinkov oksid
WO_3	volframov (VI) oksid

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
C_{BET}	-	BET konstanta
d	Å	međuplošna udaljenost
d_{pora}	nm	promjer pora
$d_{srednji}$	nm	srednji promjer pora
e^-	-	elektron
E_a	J/mol	energija aktivacije
E_{F1}	eV	Fermijeva energija prvog poluvodiča
E_{F2}	eV	Fermijeva energija drugog poluvodiča
E_g	eV	energija energetskog procjepa
$F(R_\infty)$	-	Kubelka-Munk funkcija
G	J/mol	Gibbs-ova slobodna energija
ΔG	J/mol	promjena Gibbs-ove slobodne energije
h	$6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s	Planck-ova konstanta
h^+	-	šupljina
I_{int}	$J s^{-1} m^{-2} sr^{-1} Hz^{-1}$	integrirani intenzitet difraktiranog zračenja
I_{max}	$J s^{-1} m^{-2} sr^{-1} Hz^{-1}$	maksimalni intenzitet difraktiranog zračenja
K	mm^{-1}	Kubelka-Munk koeficijent apsorpcije
n	-	cijeli broj
n_t	-	broj tranzicijskog procesa
N_A	mol^{-1}	Avogadrova konstanta
p	Pa	tlak
P	W	snaga
R	-	reflektancija
R_∞	-	reflektancija uzorka beskonačne debljine
s	m^2	površina jedne molekule adsorbiranog plina
S	mm^{-1}	Kubelka-Munk koeficijent raspršenja
S_{BET}	$m^2 g^{-1}$	specifična površina
T	%	transmitancija
V	$cm^3 g^{-1}$	volumen adsorbiranih molekula
$V_{jednosloja}$	$cm^3 g^{-1}$	volumen jednosloja
V_m	$m^3 mol^{-1}$	molarni volumen
$V_{mikropora}$	$cm^3 g^{-1}$	volumen mikropora
V_{pora}	$cm^3 g^{-1}$	volumen pora
x	-	relativni tlak (p/p_0)
θ	°	kut difrakcije

Oznaka	Jedinica	Opis
λ	nm	valna duljina
ν	Hz	frekvencija

SAŽETAK

U ovom radu pripremljeni su uzorci ugljikovog nitrida grafitne strukture ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) toplinskom polimerizacijom dva prekursora. Za sintezu šest uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ korišteni su prekursori urea i melamin. Tri uzorka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizirana su u električnoj peći iz uree toplinskom obradom pri 450, 500 i 550 °C te još tri uzorka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizirana su iz melamina na isti način.

Za karakterizaciju sintetiziranih uzoraka korištena je rendgenska difrakcijska analiza (XRD), spektroskopija difuzne refleksije (DRS), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) te Brunauer, Emmett i Teller (BET) analiza specifične površine.

Cilj rada bio je ispitati može li se iz navedenih prekursora, pri navedenim temperaturama, toplinskom polimerizacijom sintetizirati $\text{g-C}_3\text{N}_4$ te koji režim toplinske polimerizacije je najpogodniji.

Ključne riječi: ugljikov nitrid grafitne strukture, toplinska polimerizacija, karakterizacija

SUMMARY

In this paper, samples of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) were prepared by thermal polymerization of two precursors. Precursors melamine and urea were used for the synthesis of six samples of $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Three samples of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ were synthesized in electric furnace by thermal treatment of urea at 450, 500 and 550 °C, likewise three more samples of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ were synthesized from melamine.

For the characterization of synthesized samples the following techniques were used: x-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis.

The aim of this study was to examine whether it is possible to synthesize $\text{g-C}_3\text{N}_4$ from mentioned precursors at mentioned temperatures by thermal polymerization, and which regime of thermal polymerization is the most suitable.

Key words: graphitic carbon nitride, thermal polymerization, characterization

1. UVOD

Kao jedan od prvih polimernih derivata, ugljikov nitrid već duže vrijeme privlači pozornost znanstvenika zbog svoje dobre biokompatibilnosti i kemijske inertnosti. 1830-ih godina C_3N_4 nazvan je *melon* (dinja) zbog svoje žućkaste boje. Molekularna struktura ranijih oblika ovog spoja dugo je vremena zbunjivala znanstvenike zbog postojanja više faza i postupaka sinteze. Tek 1980-ih godina njegova struktura je prvi put grafički prikazana uz pomoć teoretskih kalkulacija. [1] Neke od faza ugljikovog nitrida su: α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , kubični C_3N_4 , pseudokubični C_3N_4 te g- C_3N_4 (ugljikov nitrid grafitne strukture). [2] Ugljikov nitrid grafitne strukture smatra se jednim od najstarijih umjetno proizvedenih polimera. Prvi put je sintetiziran 1834. godine. [3] Grafitna faza energetski je povoljna te najstabilnija faza ugljikovog nitrida. [1]

Tek nakon 2009. godine, kada je objavljen članak u kojem je dokazano da je g- C_3N_4 učinkovit fotokatalizator, počinje se sve više ulagati u njegovo daljnje istraživanje. Iako su se u početku mogući postupci sinteze, prekursori i uvjeti proizvodnje zanemarivali, danas postoji više različitih načina pripreme g- C_3N_4 kao što su toplinska razgradnja, elektrodepozicija i solvotermalna sinteza, od kojih se najčešće koristi toplinska razgradnja. Isto tako, za dobivanje g- C_3N_4 mogu se koristiti različiti prekursori. [1]

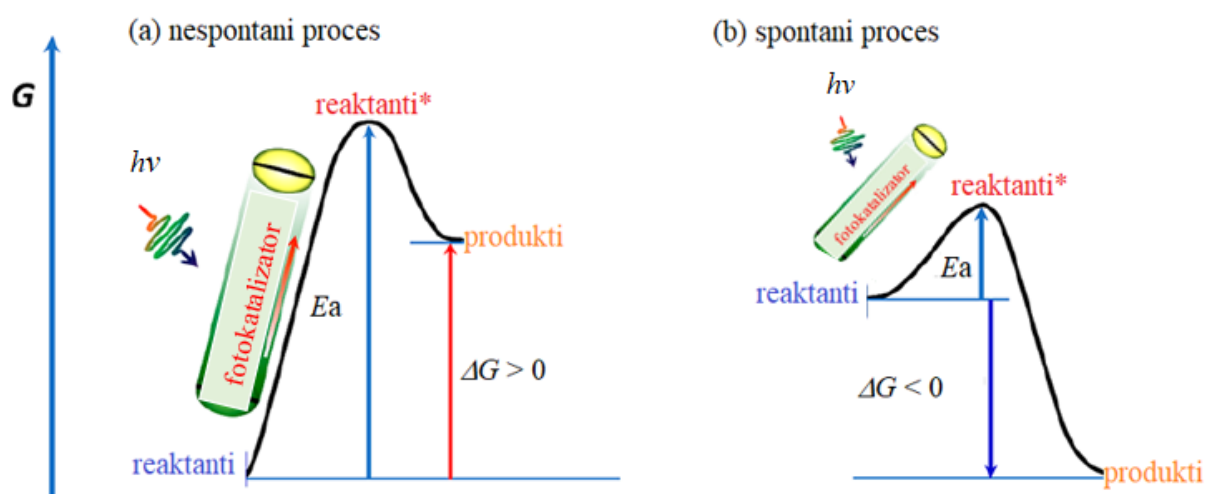
Ugljikov nitrid grafitne strukture postao je bitan i često upotrebljiv materijal u fizici, kemiji te inženjerstvu, zbog svoje niske cijene, ekološke prihvatljivosti te fizikalnih i kemijskih svojstava. Upravo zbog tih svojstava, g- C_3N_4 danas je u širokoj upotrebi, a najviše se koristi za primjenu u energetskej industriji. [4]

U ovom diplomskom radu obradit će se mogući postupci sinteze g- C_3N_4 , kao i njegova struktura te svojstva i primjena. Također, obradit će se i svojstva fotokatalitičkih materijala te mogući postupci analize g- C_3N_4 . Zatim, opisat će se provedena sinteza g- C_3N_4 iz uree i melamina te karakterizirati dobiveni uzorci. Nakon karakterizacije uzoraka analizirat će se rezultati i opisati zaključak.

2. FOTOKATALIZATORI

Kako se g-C₃N₄ ponajviše koristi zbog svojih fotokatalitičkih svojstava, u ovom poglavlju opisat će se proces fotokatalize te svojstva fotokatalitičkih materijala.

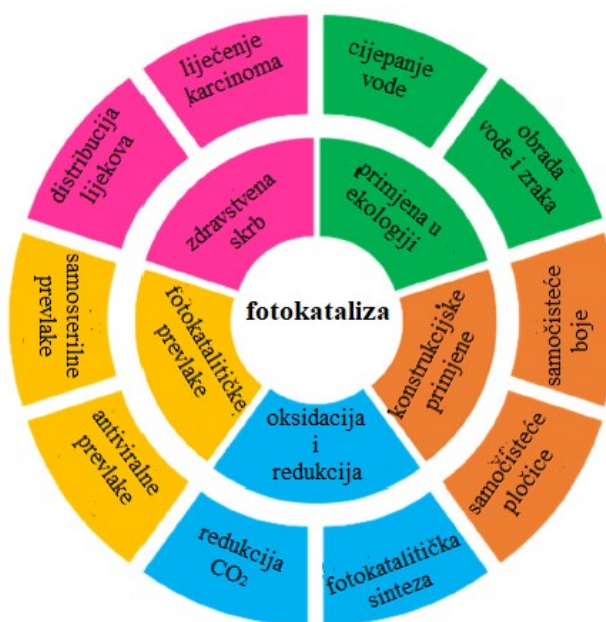
Fotokataliza je proces koji je inspiriran prirodnom fotosintezom, koja služi za pokretanje kemijskih reakcija pomoću solarne energije. Fotokatalitički procesi počinju se sve više istraživati kasnih 1960-ih godina te još uvijek privlače pozornost znanstvenika zahvaljujući povećanoj osviještenosti o održivom razvoju. Jedna od glavnih primjena fotokatalize je pohranjivanje solarne energije. Kada materijal koristi svjetlosnu energiju kako bi pokrenuo nespontane termodinamičke reakcije, odnosno kada je u sustavu promjena slobodne Gibbs-ove energije pozitivna ($\Delta G > 0$), to jest kada se u sustav dovodi energija, dolazi do procesa fotosinteze. Materijal koji se koristi u spomenutom primjeru može se smatrati fotokatalizatorom ako se foton smatra reaktantom. Neke od reakcija u kojima se odvija ovaj proces su cijepanje vode i redukcija CO₂. Za razliku od prvog primjera, materijal može koristiti svjetlost za pokretanje spontane termodinamičke reakcije, te je tada promjena slobodne Gibbs-ove energije u sustavu negativna ($\Delta G < 0$). Tada materijal striktno odgovara definiciji fotokatalizatora. Primjer reakcije u kojoj se odvija ovakav proces je oksidacija fenola u hidrokinon. [5] Na slici 1a prikazan je prvi primjer – nespontana fotokataliza, a na slici 1b prikazan je drugi primjer – spontana fotokataliza.



Slika 1. Procesi spontane i nespontane fotokatalize [5]

Danas se prema Međunarodnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC), prihvaća definicija fotokatalizatora kao katalizatora koji, uz pomoć apsorpcije svjetlosti, potiču kemijske pretvorbe reaktanata. Fotokatalizatori se mogu klasificirati u 6 grupa, ovisno o primjeni, na: molekularne fotokatalizatore, poluvodičke fotokatalizatore, 2D fotokatalizatore, kvantne točke, plazmonske metalne fotokatalizatore te fotonaponski potpomognute poluvodičke fotokatalizatore. [5]

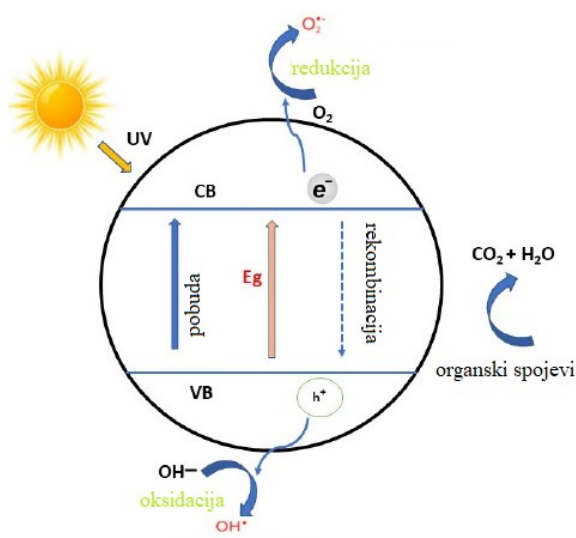
Istraživanja i razvoj novih rješenja koja pomažu tehnološkom i industrijskom napretku te osiguravaju održivi razvoj sve su češća pojava u znanosti. Motorna vozila, moderni kućanski aparati te industrijski objekti najčešći su uzrok onečišćenja zraka i vode. Zakoni za smanjenje onečišćenja pomažu smanjenju širenja različitih bolesti te sprječavaju nastanak klimatskih promjena. Sukladno tome, danas se bilježi porast raznih ekoloških tehnologija koje koriste obnovljive izvore energije. Prilikom razvoja tih tehnologija potrebno je razmotriti materijale koji se koriste za izradu istih te razmotriti njihov životni ciklus, utjecaj na okoliš i efikasnost. Na temelju toga, fotokataliza se smatra obećavajućom tehnologijom koja pronalazi primjenu u zdravstvu, proizvodnji gorivih članaka te pretvorbi solarne energije. [6] Na slici 2 shematski su prikazana područja primjene fotokatalize.



Slika 2. Shematski prikaz raznih područja primjene procesa fotokatalize [6]

Fotokataliza se koristi za degradaciju različitih vrsta organskih zagađivala poput fenolnih spojeva, organskih halogenida i bojila, ali i za uklanjanje teških metala poput žive, olova i kroma. Osim toga, različiti fotokatalitički procesi mogu se koristiti za degradaciju farmaceutika. [7, 8, 9, 10, 11] Fotokatalizatori se danas mogu naći u spomenutim područjima primjene zahvaljujući povećanom broju istraživanja. Broj objavljenih istraživanja vezanih uz fotokatalizu povećao se s oko 1000 u 2005. godini na preko 8700 istraživanja u 2021. godini te taj broj još uvijek raste. Postoji veliki raspon mogućih materijala koji se mogu odabrati kao fotokatalizatori te se prema tome dijele u dvije osnovne skupine: organski ili anorganski vodiči i metalne nanočestice. Metali koji se koriste kao fotokatalizatori su najčešće srebro, zlato ili bakar, dok se od poluvodiča najčešće odabiru g-C₃N₄, TiO₂, ZnO, MoS₂, SnO₂ i Bi₂MoO₆. Poluvodiči omogućuju potpunu mineralizaciju zagađivala bez problema s odlaganjem otpada, niske su cijene te zahtijevaju blage temperaturne uvjete. [6, 12, 13]

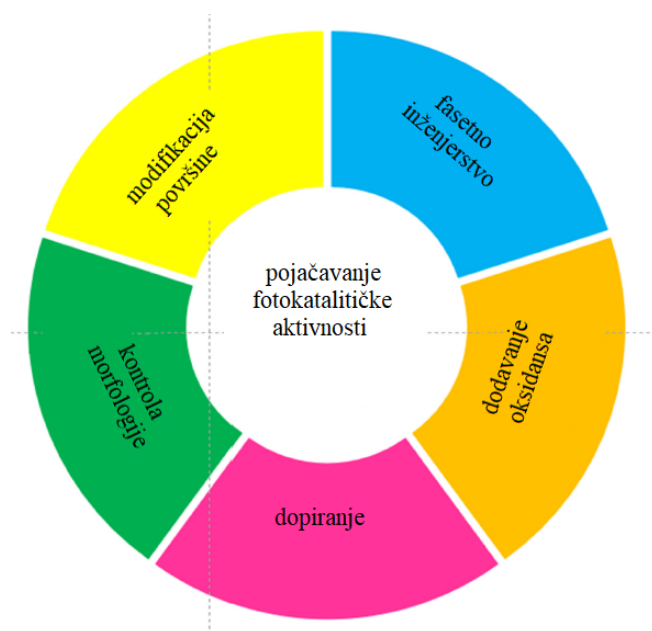
Na slici 3 shematski je prikazana poluvodička fotokataliza.



Slika 3. Shematski prikaz poluvodičke fotokatalize [14]

Kao što je prikazano na slici 3, do fotokatalize dolazi zbog međusobne interakcije svjetlosti s površinom poluvodičkog materijala, odnosno fotokatalizatora. Tijekom procesa moraju se istodobno odvijati dvije reakcije: oksidacija iz fotogeneriranih šupljina (h^+) te redukcija iz fotogeneriranih elektrona (e^-). Sama fotokataliza može se podijeliti na četiri osnovna koraka. Prvi korak je apsorpcija svjetlosti koja potiče stvaranje parova šupljina i elektrona. Zatim u drugom koraku slijedi razdvajanje pobuđenih naboja te u trećem koraku dolazi do prijenosa

elektrona i šupljina na površinu fotokatalizatora. Završno, u četvrtom koraku naboji na površini se iskorištavaju kako bi došlo do reakcija. Tijekom procesa oksidacije, zbog pozitivno nabijenih šupljina dolazi do oksidacije vode na površini katalizatora gdje se formiraju hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$) koji reagiraju s organskim zagađivačima i na kraju se razgrađuju na CO_2 i vodu. Redukcija kisika iz zraka pruža zamjensku reakciju stvaranju vodika. Elektroni iz vodljive vrpce reagiraju s otopljenim kisikom te stvaraju superoksidne anione koji nakon što se vežu za međuprodukte dobivene oksidacijom, stvaraju peroksid ili vodikov peroksid i zatim vodu. Fotokatalitička aktivnost materijala najviše ovisi o pH, morfologiji, temperaturi reakcije, površini, veličini i intenzitetu svjetlosti. [6] Na slici 4 shematski su prikazani mogući postupci poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora.

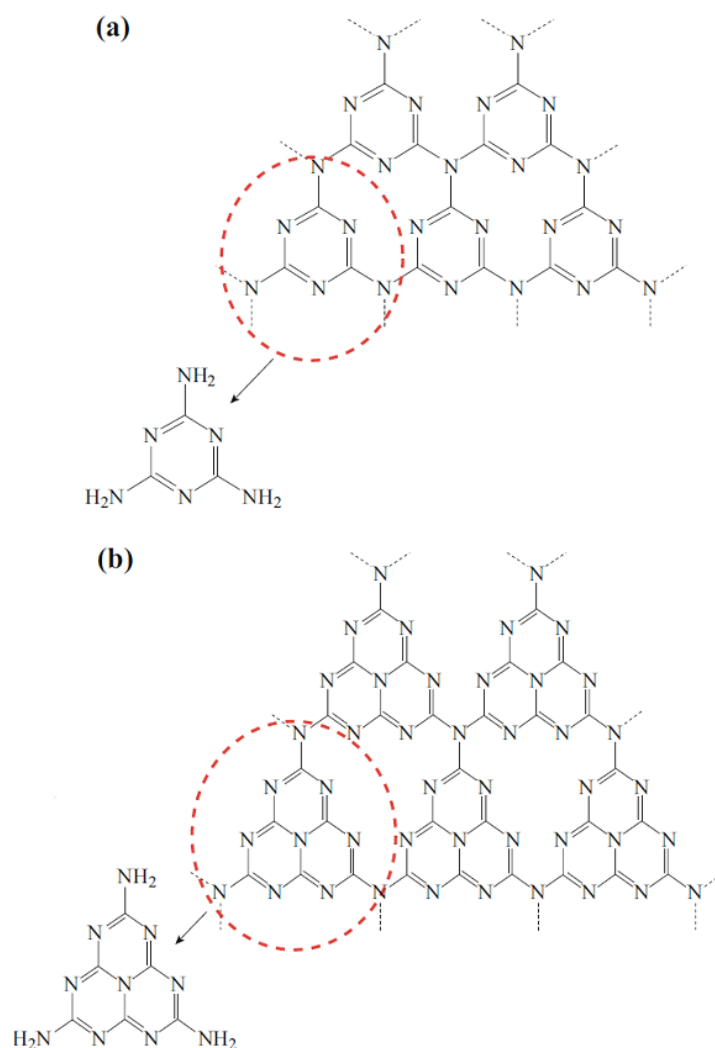


Slika 4. Postupci poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora [6]

Kao što je već spomenuto, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ koristi se kao poluvodički fotokatalizator. Ovaj organski poluvodički materijal privlači veliku pozornost zahvaljujući svojim optoelektroničkim svojstvima. Osim što je $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kemijski stabilan, biokompatibilan je te ekološki prihvatljiv. Iako je $\text{g-C}_3\text{N}_4$ slabe kvantne efikasnosti te ima visoku stopu rekombinacije fotogeneriranih parova šupljina i elektrona, može se izmijeniti pomoću kontrole morfologije kako bi se riješili navedeni problemi. [6]

3. STRUKTURA I POJAVNI OBLICI UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE

Kao što je već spomenuto, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ najstabilnija je alotropska modifikacija ugljikovog nitrida. Potpuno kondenzirana struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ materijala sastoji se od ugljika i dušika spojenih kovalentnim vezama na idealan način, u kojem omjer N i C atoma iznosi 1,33. Strukturna jedinica idealnog $g\text{-C}_3\text{N}_4$ može biti na bazi triazinskog (C_3N_3) ili heptazinskog (C_6N_7) prstena. Planarne molekule unutar triazinskog prstena mogu biti povezane slabim van der Waalsovima ili vodikovim vezama kako bi se formirala okomito složena struktura nalik grafitnoj. Za razliku od $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na bazi triazina ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na bazi heptazina ($\text{C}_6\text{N}_7\text{H}_3$) je stabilniji zbog toga što njegova struktura nije planarna. [15] Na slici 5a prikazana je struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na bazi triazina, a na slici 5b struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na bazi heptazina.



Slika 5. Struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na bazi (a) triazina i (b) heptazina [16]

3.1. Prekursori za sintezu ugljikovog nitrida grafitne strukture

Za sintezu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mogu se koristiti različiti prekursori poput uree, tiouree, melamina, cijanamida i dicijanamida. [4]

3.1.1. Melamin

Melamin ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) je bijeli spoj kristalne strukture. Procijenjeno je da je 2012. godine proizvedeno 1,69 milijuna tona melamina. Melamin se danas može pronaći u raznim proizvodima koji se koriste u kućanstvima. Laminatni podovi, kuhinjske radne ploče, drške tavi te premazi samo su neki od proizvoda koji sadrže melamin. Melamin je prvi put sintetiziran 1834. godine, a njegova primjena u industriji započela je kasnih 1930-ih godina kada je prvi put proizvedena melamin-formaldehidna smola. Od tada se melamin koristi za sintezu polimera, farmaceutika te biološki aktivnih tvari. Iako se više od 80 % proizvedenog melamina koristi za proizvodnju melamin-formaldehidnih smola u drvenoj industriji te industriji namještaja, on se danas koristi i za dobivanje raznih melaminskih derivata i spojeva na bazi triazina. [17]

3.1.2. Urea

Čista urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) je spoj kristalne strukture koji ima miris sličan amonijaku, nije toksična niti štetna te se lagano otapa u vodi. Urea se može laboratorijski proizvesti reakcijom amonijaka s fosgenom ili esterom ugljične kiseline te hidrolizom cijanamida. Godišnje se proizvede oko 200 milijuna tona uree te je ona jedna od najčešće proizvedenih kemijskih spojeva. Koristi se kao sirovi materijal u kemijskoj industriji gdje se od nje proizvode razne smole, električni izolatori i adhezivi. Također, koristi se za sintezu melamina. [18]

3.1.3. Tiourea

Tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) je organosumporni spoj koji pronalazi primjenu u raznim industrijama. Tiourea se često koristi u proizvodnji plastike, tekstila i bojila te u farmaceutskoj industriji. [19]

3.1.4. Cijanamid i dicijanamid

Cijanamid (CH_2N_2) je bezbojni kristalni spoj. Prije se koristio za sintezu amonijaka, a danas se koristi za sintezu melamina, dicijanamida i kalcijevog cijanida. Dicianamid ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) je dimer

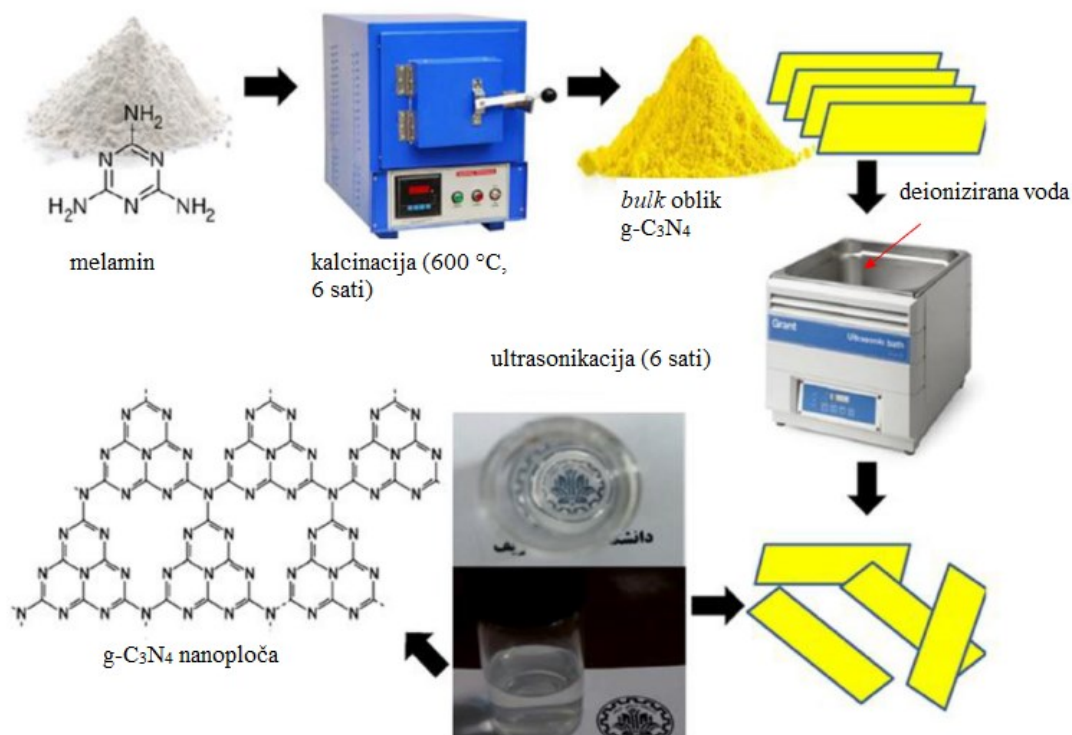
cijanamida. Može se koristiti kao usporivač plamena za materijale od celuloze te u ljepilima i adhezivima. [20]

3.2. Pojavni oblici ugljikovog nitrida grafitne strukture

Neki od pojava oblika $g\text{-C}_3\text{N}_4$ su nanocijevi, nanožice, nanoploče, kvantne točke te trodimenzijski (3D) $g\text{-C}_3\text{N}_4$. 3D struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ može se usporediti sa strukturom grafita te dobiti iz prekursora spomenutih u prethodnom potpoglavlju. Neki od nedostataka $g\text{-C}_3\text{N}_4$ su visoka stopa rekombinacije fotogeneriranih elektrona i šupljina, niska specifična površina te niski kvantni prinos. Upravo zbog tih nedostataka $g\text{-C}_3\text{N}_4$ često se preoblikuje u spomenute nanostrukture. [21]

3.2.1. 2D nanoploče ugljikovog nitrida grafitne strukture

Struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ je planarna i slojevita sa slabim van der Waalsovima silama između slojeva. Razdvajanjem slojeva $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mogu se pripremiti $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanoploče. Razdvajanje se može postići pružanjem energije koja bi rastavila van Der Waalsove sile između slojeva $g\text{-C}_3\text{N}_4$ u prikladnom otapalu. Postoje različiti postupci pripreme nanoploča iz $g\text{-C}_3\text{N}_4$. [21] Neki od postupaka pripreme $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanoploča su kemijska eksfolijacija, tekuća eksfolijacija i toplinska eksfolijacija. Na slici 6 shematski je prikazan postupak proizvodnje $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanoploča tekućom eksfolijacijom. Tijekom postupka tekuće eksfolijacije, tekućina se dodaje $g\text{-C}_3\text{N}_4$ te se pomoću ultrasonikacije iz smjese eksfolira $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Prednosti ovog postupka su korištenje vode kao otapala te dobivanje nanoploča visokog stupnja kristalnosti, dok su nedostaci dugački ciklusi pripreme i visoka cijena postupka. [22]



Slika 6. Shematski prikaz proizvodnje g-C₃N₄ nanoploča postupkom tekuće eksfolijacije [22]

3.2.2. Nanocijevi ugljikovog nitrida grafitne strukture

G-C₃N₄ nanocijevi najčešće se proizvode pomoću kemijskog prevlačenja iz parne faze (engl. *Chemical Vapour Deposition*, CVD), međutim, ovaj postupak zahtijeva složenu i skupu opremu. Ovaj oblik g-C₃N₄ ima razna jedinstvena svojstva poput povećane apsorpcije svjetlosti, brz prijenos elektrona, visoku specifičnu površinu i smanjenu stopu rekombinacije fotogeneriranih parova elektrona i šupljina. [21]

3.2.3. Nanožice ugljikovog nitrida grafitne strukture

Zahvaljujući visokom omjeru površine i volumena, jednodimenzijske g-C₃N₄ nanožice nedavno su počele privlačiti pažnju znanstvenika. G-C₃N₄ nanožice impregnirane mezoporoznim ugljikom koriste se za proizvodnju 3D kompozita. Kompoziti od g-C₃N₄ nanožica boljih su elektrokemijskih svojstava u usporedbi s grafitnim i ugljičnim nanocijevima te se zbog toga koriste kao električni dvoslojni kondenzatori. G-C₃N₄ nanožice mogu se sintetizirati polikondenzacijom smjese melamina i cijanurne kiseline. [21]

3.2.4. Kvantne točke ugljikovog nitrida grafitne strukture

Neka od svojstava g-C₃N₄ kvantnih točaka su fluorescentnost, velika specifična površina, dobra kemijska stabilnost te biokompatibilnost. Upravo zbog tih svojstava, kao i zbog toplinske stabilnosti te topivosti u vodi, g-C₃N₄ kvantne točke mogu se koristiti kao fluorescentne sonde za biološku i ekološku detekciju. G-C₃N₄ kvantne točke mogu se proizvesti jednostavnim hidrotermalnim postupkom. [21]

3.2.5. 3D ugljikov nitrid grafitne strukture

Makroporozni 3D g-C₃N₄ može se sintetizirati polimerizacijom melaminske spužve. Ovaj oblik g-C₃N₄ kao svojstvo ima poboljšano fotokatalitičko stvaranje vodika. [21] 3D porozni g-C₃N₄ ima mnoge prednosti poput velike specifične površine te veće efikasnosti i brzine prijenosa elektrona. [23]

3.3. Postupci modifikacije ugljikovog nitrida grafitne strukture

Kako bi se postigle različite morfologije te bolja fotoelektronička svojstva g-C₃N₄, koriste se različiti postupci poput dopiranja, stvaranja heterospojeva, sparivanja s materijalima na bazi ugljika te uvođenje defekata u kristalnu rešetku. [22]

3.3.1. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture dopiranjem

Kao što je već spomenuto, g-C₃N₄ se dopira kako bi se poboljšala njegova fotoelektronička svojstva. G-C₃N₄ je slojevit i sadrži šupljine koje mogu poprimiti heteroatome što može uzrokovati pomake u vodljivoj vrpici bez utjecaja apsorpcije svjetlosti. [22] G-C₃N₄ može biti dopiran mnogim nemetalima i polumetalima poput bora, kisika, sumpora, ugljika, dušika, fosfora, klora i joda, ali i alkalijskim metalima kao što su natrij i kalij, prijelaznim metalima poput vanadija, željeza, kobalta, kadmija i molibdena, a može se dopirati i rijetkim zemnim metalima, odnosno itrijem, selenijem i europijem. [21]

3.3.1.1. Ugljikov nitrid grafitne strukture dopiran metalima

Dostupnost velikog broja slobodnih parova elektrona dušikovih atoma u strukturi g-C₃N₄ vrlo je korisna za vezanje s kationima metala. Uvođenje raznih metalnih elemenata u strukturu g-C₃N₄ rezultira stvaranjem novih metal-organskih hibridnih materijala. Dopiranjem g-C₃N₄ s prijelaznim metalima može se smanjiti energetska procjep i poboljšati apsorpcija svjetlosti. Na

primjer, dopiranjem g-C₃N₄ titanijem postiže se smanjenje E_g s 2,8 na 1,8 eV, što je povoljno za apsorpciju vidljive svjetlosti. Nadalje, g-C₃N₄ dopiran željezom također ima smanjeni E_g te se može koristiti za cijepanje vode i razgradnju bojila poput metilenskog modrila. [21]

3.3.1.2. *Ugljikov nitrid grafitne strukture dopiran nemetalima i polumetalima*

Zbog nedostataka fotokatalizatora na bazi g-C₃N₄ dopiranog metalima, kao što su kemijska korozija i razgradnja uzrokovana toplinskom nestabilnosti, g-C₃N₄ modificira se i dopiranjem nemetalnim elementima. Korištenjem nemetala i polumetala za dopiranje stvaraju se jake kovalentne veze u kristalnoj rešetci g-C₃N₄ čime se smanjuje mogućnost formiranja rekombinacijskog centra. Dopiranje borom povećava apsorpciju vidljive svjetlosti, površinsku reaktivnost i omogućuje veći broj aktivnih mjesta za fotokatalitičke reakcije, a g-C₃N₄ dopiran borom može se koristiti za redukciju uranila. G-C₃N₄ može se dopirati i fosforom kako bi se izmijenila elektronska struktura te poboljšala električna vodljivost. [21]

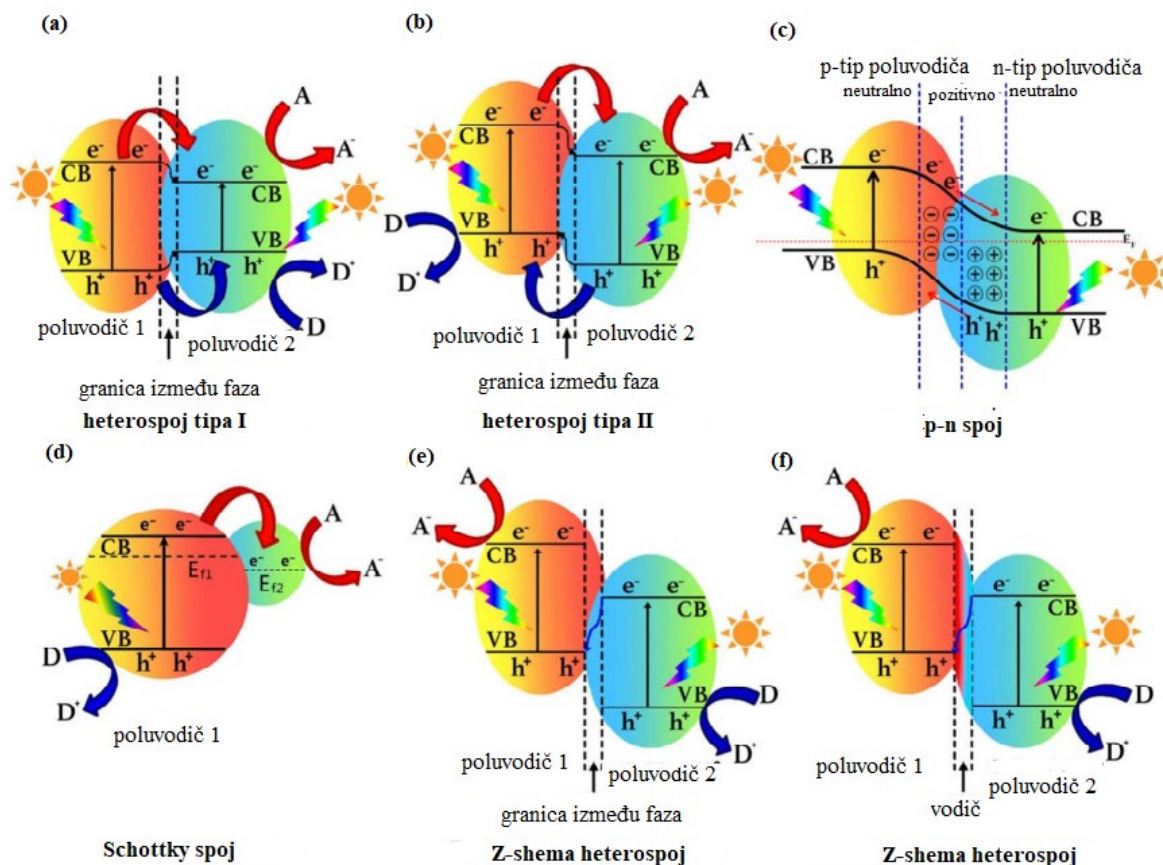
3.3.1.3. *Ugljikov nitrid grafitne strukture dopiran s dva ili više različitih elemenata*

Dopiranje kombinacijom metala i metala, metala i nemetala te nemetala i nemetala pozitivno utječe na strukturna i optička svojstva g-C₃N₄. Neki od elemenata koji se mogu koristiti za ovakav način dopiranja su kombinacija natrija i kalija, kobalta i molibdena, kobalta i željeza, željeza i fosfora ili molibdena i sumpora. [21]

3.3.2. *Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture pomoću heterospojeva*

Jedan od glavnih preduvjeta za poboljšanje radnih karakteristika g-C₃N₄ je minimiziranje problema kao što je slabo razdvajanje fotogeneriranih naboja. Modificiranjem stvaranjem heterospojeva, energija energetskog procjepa g-C₃N₄ znatno se smanjuje što rezultira većom apsorpcijom svjetlosti i prijenosom naboja. Formiranje hidroksilnih radikala u g-C₃N₄ fotokatalizatoru nije moguće zbog pozicije valentne vrpce. Zbog toga se g-C₃N₄ spaja s drugim materijalima kako bi nastao heterospoj te kako bi se mogli formirati hidroksilni radikali. U teoriji, heterospoj je granica između faza dvaju različitih poluvodiča s različitim razinama vodljive i valentne vrpce i energetskim procjepima koji se nalaze između samih vrpce. Za modifikaciju g-C₃N₄ mogu se koristiti različiti heterospojevi kao što su: heterospoj tipa I, heterospoj tipa II, Schottky spoj, Z – shema heterospoj i p-n spoj. [21] Nabrojani heterospojevi shematski su prikazani na slici 7. Na slici, elektroni su označeni s e^- , šupljine s h^+ , vodljiva vrpca označena s CB (engl. *Conduction Band*), valentna vrpca s VB (engl. *Valence Band*),

Fermijeva energija poluvodiča s E_{F1} i E_{F2} , primatelj elektrona s A i donor elektrona s D. Na slici 7e prikazana je Z-shema heterospoja bez medijatora prijenosa elektrona, a na slici 7f prikazana je indirektna Z-shema heterospoja s medijatorom prijenosa elektrona. [24]



Slika 7. Vrste heterospoja koji se mogu koristiti za modifikaciju g-C₃N₄ [24]

3.3.2.1. Heterospoj tipa I

Heterospoj tipa I sastoji se od dva poluvodiča gdje prvi poluvodič ima užu energetski procjep od drugog. S obzirom na to da se valentna vrpca prvog vodiča nalazi iznad valentne vrpce drugog vodiča, a vodljiva vrpca prvog vodiča ispod vodljive vrpce drugog vodiča, elektroni i šupljine će prijeći i nakupljati se u prvom vodiču, što će rezultirati rekombinacijom nosilaca naboja. [21]

3.3.2.2. *Heterospoj tipa II*

Za razliku od heterospoja tipa I, u heterospoju tipa II, valentna i vodljiva vrpca prvog vodiča nalaze se ispod onih u drugom vodiču, što rezultira prijenosom fotogeneriranih elektrona i šupljina u suprotnom smjeru i istovremenim potiskivanjem rekombinacije nosilaca naboja. G-C₃N₄ može se spojiti s raznim materijalima kako bi nastao heterospoj tipa II kao što su MoS₂, TiO₂, NaNbO₃ i Nb₂O₅. [21]

3.3.2.3. *Z-shema heterospoj*

Za razvoj fotokatalizatora s Z-shema heterospojem provedena su mnoga istraživanja poput kemijske modifikacije, senzibilizacije površine i spajanja s drugim materijalima. Zbog negativne vodljive vrpce koja može osigurati visok redoks potencijal, g-C₃N₄ privukao je pozornost znanstvenika. Z-shema heterospoj nastaje kada se na g-C₃N₄ nanese poluvodič n-tipa. S obzirom na to da je valentna vrpca g-C₃N₄ negativnija od većine postojećih poluvodiča n-tipa, nastaje Z-shema mehanizam prijenosa naboja. Za razliku od heterospoja tipa II, prednost Z-shema mehanizma je to što je njime moguće izbjeći gubitak energije elektrona zbog toga što se nosioci naboja ne prenose ka nižoj vodljivoj i valentnoj vrpci. Z-shema heterospoj na bazi g-C₃N₄ dobrih je optoelektroničkih svojstava poput poboljšane apsorpcije svjetlosti i efikasnog prijenosa naboja. Neki od materijala koji se mogu spojiti s g-C₃N₄ kako bi nastao Z-shema heterospoj su TiO₂, BiVO₄ i SnS₂. [21]

3.3.3. *Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture sparivanjem s materijalima na bazi ugljika*

Još jedan od postupaka modifikacije u svrhu poboljšanja optoelektroničkih svojstava i radnih karakteristika g-C₃N₄ je sparivanje s materijalima na bazi ugljika. Razlog sparivanja s materijalima na bazi ugljika je to što nisu štetni za okoliš, imaju dobru kemijsku i toplinsku stabilnost te visoku provodljivost. Neki od spojeva i materijala s visokim udjelom ugljika s kojima se g-C₃N₄ može spariti su fuleren, ugljične nanocijevi, grafen te polimeri poput polianilina. Kombiniranjem sa spomenutim materijalima i spojevima znatno se poboljšava fotokatalitička aktivnost g-C₃N₄ zahvaljujući izvanrednim svojstvima nanostrukturnog ugljika kao što su velik broj aktivnih adsorpcijskih mjesta, dobra sposobnost razdvajanja elektrona i šupljina te poboljšana apsorpcija vidljive svjetlosti putem senzibilizacije. [21] Kalcinacija višeslojnih ugljičnih nanocijevi s cijanamidom kao prekursorom koristi se za sintetiziranje kompozita. U slučaju kada kompozit sadrži veći udio g-C₃N₄, ima poboljšanu fotokatalitičku

aktivnost, dok je kompozit s većim udjelom ugljičnih nanocijevi izvrstan za redukciju kisika. [22] Još jedan primjer ove vrste modifikacije je izrada poroznog g-C₃N₄ modificiranog grafenom putem kalcinacije. Dobiveni materijal također pokazuje poboljšanu fotokatalitičku aktivnost tijekom izlaganja vidljivoj svjetlosti. [21]

3.3.4. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture uvođenjem defekata u kristalnu rešetku

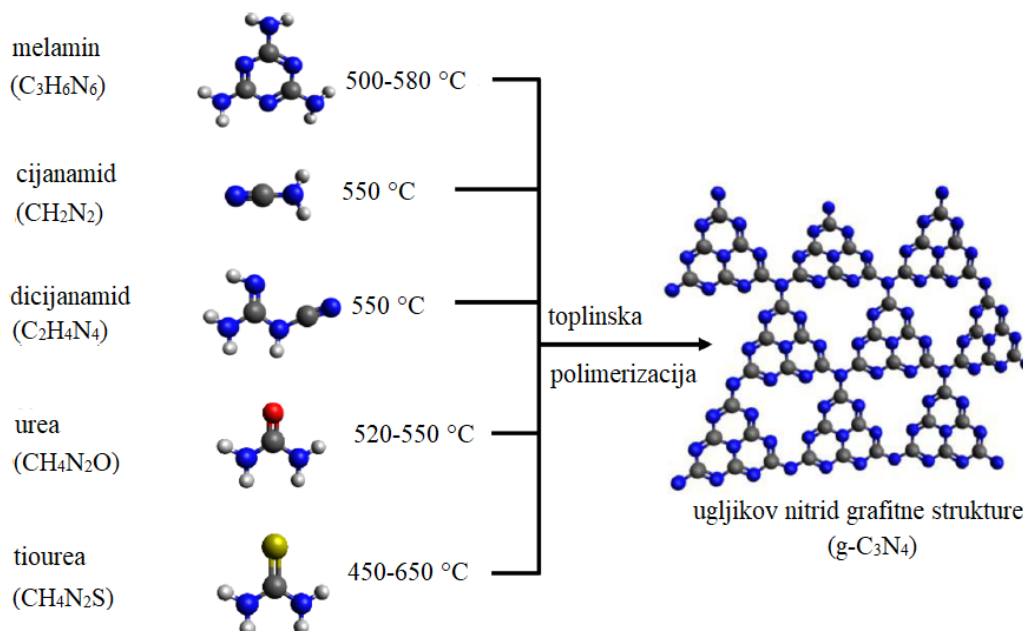
Uvođenje defekata, odnosno nesavršenosti u kristalnu rešetku g-C₃N₄, počelo je privlačiti pažnju znanstvenika zbog toga što nesavršenosti mogu izmijeniti njegovu strukturu i energiju energetskog procjepa. Izlaganjem g-C₃N₄ toplinskoj obradi, formiraju se nanoploče sa strukturnim nesavršenostima. Tijekom toplinske obrade dolazi do pucanja van der Waalsovih sila između slojeva g-C₃N₄ te istovremenog stvaranja pora. Takve nanoploče imaju dobru sposobnost apsorpcije svjetlosti i bolje fotokatalitičke karakteristike. Još jedan primjer ove vrste modifikacije g-C₃N₄ je zagrijavanje smjese dicijandiamida s amonijevim kloridom na temperaturi od 550 °C u trajanju od 4 sata kako bi se sintetizirale nanoploče. Toplinskom obradom uvode se razne strukturne nesavršenosti kojima se povećava efikasnost apsorpcije svjetlosti. [22]

4. METODE SINTEZE UGLJIKOVOG NTRIDA GRAFITNE STRUKTURE

Postoji više različitih metoda sinteze ugljikovog nitrida grafitne strukture. Neki od postupaka sinteze $g\text{-C}_3\text{N}_4$ su toplinska polimerizacija, hidrotermalna metoda, solvotermalna metoda, kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD) te sol-gel metoda. [3,25]

4.1. Toplinska polimerizacija

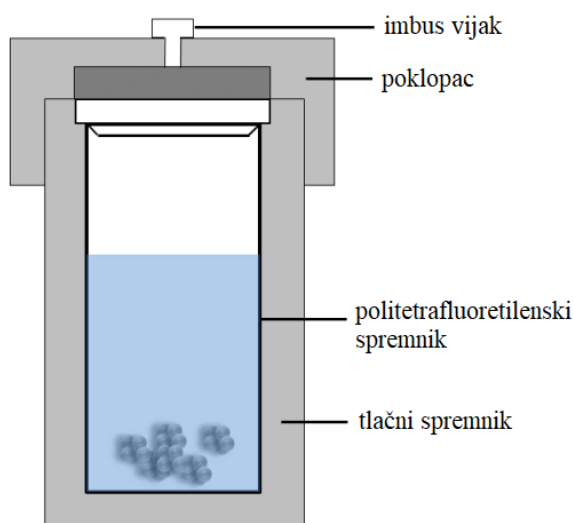
Toplinska polimerizacija je postupak pretvorbe monomera u polimer korištenjem toplinske energije. Postoje dvije različite vrste toplinske polimerizacije: homopolimerizacija i kopolimerizacija. Homopolimerizacija zahtijeva znatnu količinu toplinske energije, dok do kopolimerizacije između monomera koji je primatelj elektrona i monomera koji je donor elektrona može doći pri sobnoj temperaturi. [25] Na slici 8 shematski su prikazani prekursori koji se mogu koristiti za sintezu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ toplinskom polimerizacijom pri različitim temperaturama.



Slika 8. Shematski prikaz prekursora za sintezu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ toplinskom polimerizacijom [2]

4.2. Hidrotermalna metoda

Hidrotermalna metoda koristi vodenu otopinu kao reakcijski sustav u zatvorenom reakcijskom spremniku kako bi se stvorilo visokotemperaturno i visokotlačno reakcijsko okruženje. To se postiže zagrijavanjem i tlačenjem reakcijskog sustava. U ovom postupku, tvar koja je slabo topiva ili netopiva, topi se i rekristalizira. Koraci hidrotermalne metode su: konfiguracija otopine, dozrijevanje otopine, prijenos otopine u reaktor te hidrotermalna obrada, centrifugiranje, pranje te filtriranje, kalcinacija i sušenje. [26] Na slici 9 shematski je prikazan reaktor za hidrotermalnu sintezu.



Slika 9. Shematski prikaz reaktora za hidrotermalnu sintezu [26]

Proces kristalizacije tijekom hidrotermalne metode može se podijeliti na 5 koraka. U prvom koraku reaktanti se otapaju u hidrotermalnom mediju i dovode u otopinu u obliku iona ili molekula. U drugom koraku ioni ili molekule se razdvajaju zbog razlike u temperaturi gornjeg i donjeg dijela spremnika te se onda premještaju u područje niske temperature, gdje dolazi do rasta kristala. Zatim se ioni i molekule adsorbiraju, razgrađuju i desorbiraju. U četvrtom koraku, desorbirani materijal se premješta i konačno, otopljena tvar kristalizira. Tijekom hidrotermalne reakcije, voda može služiti kao otapalo ili sudjelovati u samoj reakciji. Ova metoda ima puno prednosti te se može koristiti za proizvodnju keramičkih oksida, tankih filmova i biokeramika. [26]

Neki od primjera sinteze hidrotermalnom metodom su sinteza $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ nanokompozita i sinteza $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ nanokompozita. [27,28]

4.3. Solvothermalna metoda

Solvothermalni proces je kemijska reakcija u zatvorenom sustavu u prisutnosti organskog otapala, odnosno nevodene otopine, pri temperaturi većoj od temperature vrelišta otapala. Također, ovaj proces se odvija pri visokom tlaku. Odabir temperature procesa ovisi o zahtijevanim reakcijama potrebnim za dobivanje željenog materijala. Dva bitna parametra koja se trebaju uzeti u obzir tijekom provođenja ove metode su svojstva reagensa i otapala. Solvothermalne reakcije mogu se primijeniti za:

- sintezu novih materijala,
- obradu postojećih materijala,
- kristalizaciju pri niskoj temperaturi,
- niskotemperaturno sinteriranje,
- nanošenje tankih filmova. [29]

Solvothermalnom metodom mogu se sintetizirati šuplje g-C₃N₄ nanosfere. Sinteza započinje otapanjem 0,5 g melamina u 30 mL CCl₄ i dodavanjem 1 g SiO₂ sferi veličine od 80 do 100 nm. Zatim se smjesa stavlja u 50-mililitarski spremnik od nehrđajućeg čelika. Spremnik se zagrijava i drži 24 sata na temperaturi od 250 °C i pod tlakom od 4-5 MPa. SiO₂ sfere se zatim uklanjaju raspršivanjem produkta u 20 %-tnoj fluorovodičnoj kiselini. Produkt se zatim filtrira i ispiru acetonom, etanolom, razrijeđenom kiselinom i destiliranom vodom te suši u vakuumu tijekom 8 sati na temperaturi od 80 °C. [30]

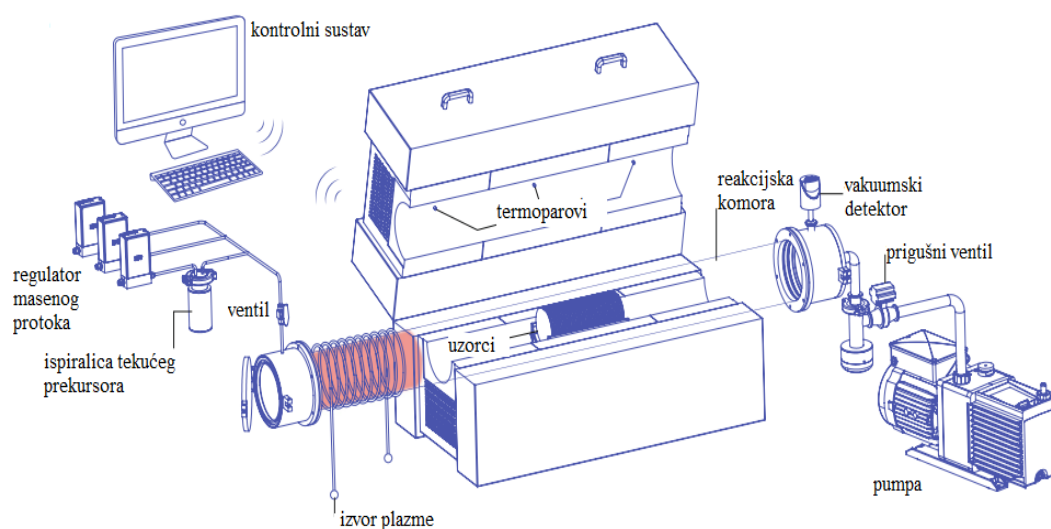
4.4. Kemijsko prevlačenje iz parne faze

Kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD) široko je rasprostranjena metoda za obradu materijala u kojoj se formiraju tanki filmovi na zagrijanom supstratu putem kemijskih reakcija iz prekursora u parnoj fazi. Za razliku od fizikalnog prevlačenja iz parne faze (engl. *Physical Vapour Deposition*, PVD), CVD se oslanja na kemijske reakcije što omogućuje proizvodnju visokokvalitetnih proizvoda izvrsne usklađenosti. Ova metoda danas se često koristi u elektroničkoj i optoelektroničkoj industriji te se primjenjuje za biomedicinske svrhe i modifikaciju površina. U usporedbi s tradicionalnom polimerizacijom na bazi otopina, tanki polimerni filmovi sintetizirani CVD-om veće su čistoće. Danas postoji više različitih vrsta CVD metode kao na primjer plazmom ojačano kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. *Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*, PECVD) ili metalno-organsko kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*, MOCVD). Bez obzira na

varijacije CVD metode, temeljni procesi različitih postupaka slični su i sastoje se od sljedećih koraka. Najprije se plinoviti reaktanti prenose u reaktor te se podvrgnu reakcijama u plinovitoj fazi kako bi stvorili međureaktante i plinovite nusproizvode. Plinoviti reaktanti i međureaktanti adsorbiraju se na zagrijanom supstratu i raspršuju se na njegovoj površini. Naknadnim heterogenim reakcijama, nukleacijom se stvara kontinuirani tanki film. Na kraju procesa, preostali plinoviti produkti desorbiraju se s površine i miču s mjesta reakcije. Osnovni dijelovi CVD opreme su:

- sustav za dovođenje plina,
- vakuumski sustav,
- reakcijska komora,
- energetski sustav,
- sustav za obradu ispušnih plinova. [31]

Na slici 10 shematski je prikazan horizontalni sustav za kemijsko prevlačenje iz parne faze.

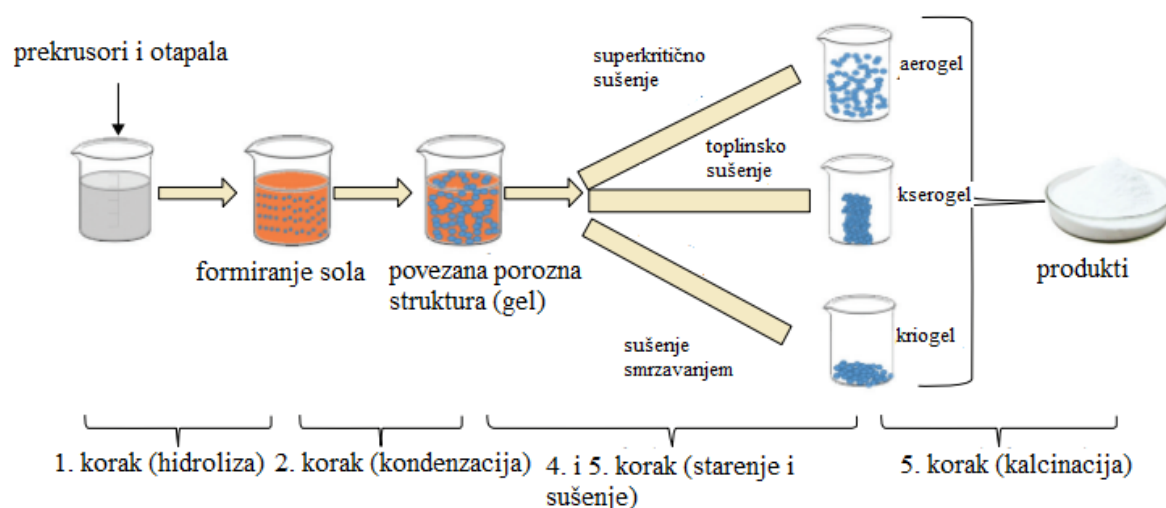


Slika 10. Shematski prikaz horizontalnog sustava za kemijsko prevlačenje iz parne faze [31]

Postoji više načina sintetiziranja tankog $\text{g-C}_3\text{N}_4$ filma putem prevlačenja na fleksibilne ili krute supstrate. Jedan od načina sinteze je dobivanje $\text{g-C}_3\text{N}_4$ čestica ultrazvučnom eksfolijacijom iz $\text{g-C}_3\text{N}_4$ te miješanje s drugim poluvodičima i/ili polimerima i zatim prevlačenje smjese na površinu supstrata. [32]

4.5. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda koristi se za sintezu nanočestica. Iako postoji više različitih metoda za sintezu nanočestica, sol-gel metoda danas se najviše koristi u industriji. Zahvaljujući jedinstvenim svojstvima i karakteristikama, ovom metodom mogu se sintetizirati nanočestice visoke kvalitete. Tijekom sol-gel sinteze, moguće je proizvesti dva ili više različitih tipova nanočestica te homogene kompozite visoke čistoće (99,99 %). Prednost ove metode naspram konvencionalnih metoda je to što zahtijeva niže temperature te se s toga keramički ili metalni nanomaterijal na ovaj način može sintetizirati pri temperaturi između 70 i 320 °C. Tijekom procesa sol-gel, odvijaju se ireverzibilne kemijske reakcije tijekom kojih primarne homogene molekule (sol) postaju teške trodimenzijske molekule (gel). [33] Na slici 11 shematski su prikazani koraci sol-gel procesa od prekursora do aerogela.



Slika 11. Shematski prikaz koraka tijekom sol-gel sinteze nanomaterijala [33]

Aerogelovi su gelovi s nanometarskim porama, niske gustoće i poroznosti. Zbog svojih svojstava često se koriste u elektroničkoj i kemijskoj industriji te se primjenjuju kada je potrebna zvučna izolacija i propuštanje svjetlosti. Još neke od prednosti sol-gel sinteze su visoka efikasnost proizvodnje, jednostavnost samog procesa, proizvodnja materijala s modificiranim fizikalnim svojstvima, visoka kemijska reaktivnost prekursora i proizvodnja optičkih komponenti složenih oblika. [33]

G-C₃N₄ sintetizira se sol-gel metodom tako da se njegov prekursor pomiješa s prekursorom SiO₂. G-C₃N₄ se zatim sintetizira u nekoliko koraka koji obuhvaćaju miješanje sola, formiranje

gela, kalcinaciju gela i odstranjivanje SiO_2 . [25] Na primjer, mezoporozni g- C_3N_4 može se sintetizirati sol-gel metodom koristeći cijanamid i tetraetil ortosilikat kao prekursore uz SiO_2 . Na početku postupka prekursori se pomiješaju u otopini etanola te se nakon kondenzacije i zagrijavanja formiraju mezoporozni g- C_3N_4 i mezoporozni SiO_2 . [34]

4.6. Mikrovalno potpomognuta metoda

Mikrovalno potpomognuta metoda sinteze smatra se "zelenom" tehnologijom za sintezu nanočestica i nanokompozita te osigurava homogeno zagrijavanje i pouzdanu okolinu za nukleaciju i rast kristala koja osigurava formiranje nanočestica podjednake veličine. Što se tiče opreme za mikrovalno potpomognutu sintezu, koriste se peći sa snagom (P) od najčešće 500 do 1500 W te frekvencijom (ν) od najčešće 2,45 GHz. U spomenutim pećima mikrovalovi su generirani pomoću magnetrona. Najčešća podjela mikrovalno potpomognute sinteze je na procese koji koriste otapala i procese koji ne koriste otapala. Otapala koja se koriste za mikrovalno potpomognutu sintezu su najčešće etanol, voda i dimetilformamid jer apsorbiraju mikrovalno zračenje. Neke od reakcija koje se mogu postići uz pomoć mikrovalova su oksidacija, dekarboksilacija, višekomponentne reakcije, kondenzacija, oksidacija te esterifikacija. [35]

Za mikrovalno potpomognutu sintezu g- C_3N_4 mogu se koristiti melamin i umjetni grafitni prah koji se pomiješaju te stavljaju u keramičku posudu. Zatim se posuda stavlja u mikrovalnu vakuumsku peć za sinteriranje te se zagrijava na otprilike 560 °C. Na toj temperaturi se zadržava 10 minuta. [36]

5. SVOJSTVA FOTOKATALIZATORA NA BAZI UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE

Fotokatalitička efikasnost fotokatalizatora na bazi g-C₃N₄ ovisi o svim parametrima i svojstvima samog g-C₃N₄ kao što su njegova struktura, stabilnost, površinska fizikalno-kemijska, adsorpcijska, optička te elektrokemijska svojstva. Navedena svojstva omogućuju proizvodnju fotokatalizatora na bazi g-C₃N₄ i njegovih kompozita. [37]

5.1. Polimorfne transformacije ugljikovog nitrida grafitne strukture

Kao što je već spomenuto, postoji više različitih polimorfnih transformacija ugljikovog nitrida. α -C₃N₄, β -C₃N₄, kubični C₃N₄, pseudokubični C₃N₄, g-h-triazinska faza g-C₃N₄ i g-h-heptazinska faza g-C₃N₄ imaju sljedeće vrijednosti energije energetskog procjepa (E_g): 5,49, 4,85, 4,30, 4,13, 2,97 i 2,88 eV. Među njima, vrlo tvrda faza β -C₃N₄ ima tvrdoću sličnu dijamantu. Također, od nabrojanih faza, g-t-triazinske i g-h-heptazinske faze pogodne su za apsorpciju vidljive svjetlosti te se zbog toga koriste kao fotokatalizatori. Osim toga, dokazano je da je heptazinska g-C₃N₄ faza stabilnija od triazinske faze. [37]

5.2. Površinska fizikalno-kemijska svojstva ugljikovog nitrida grafitne strukture

Površinski defekti na površini g-C₃N₄ materijala mogu dovesti do različitih funkcionalnosti. Na primjer, primarne ili sekundarne amino-skupine na krajnjim rubovima sloja g-C₃N₄ mogu rezultirati nepotpunom polikondenzacijom. Materijali na bazi g-C₃N₄ s površinskim defektima imaju nukleofilne karakteristike što ih čini primjenjivijima za katalizu od g-C₃N₄ bez defekata. Osim toga, bazične grupe na površini g-C₃N₄ mogu se koristiti za uklanjanje kiselih toksičnih molekula kemijskom adsorpcijom temeljenom na elektrostatičkim interakcijama, a hidrotermalnom obradom u lužnatom mediju kao što je natrijev hidroksid ili amonijev hidroksid može se povećati specifična površina i izmijeniti volumen pora g-C₃N₄. [37]

5.3. Toplinska i kemijska stabilnost ugljikovog nitrida grafitne strukture

Heptazinski g-C₃N₄ izvrsne je toplinske stabilnosti do temperature od 600 °C, a izložen zraku tijekom perioda od nekoliko mjeseci, može pokazati blagu promjenu boje zbog jake adsorpcije vode. Temperatura pri kojoj dolazi do potpunog raspada g-C₃N₄ može biti od 700 do 750 °C. Zbog toga se danas toplinska stabilnost g-C₃N₄ smatra jednom od najvećih u usporedbi s drugim

organskim materijalima. Polimerni poluvodiči na bazi g-C₃N₄ mogu se koristiti kao heterogeni organski katalizatori pri radnim temperaturama do 500 °C. Također, g-C₃N₄ pokazuje i odličnu kemijsku stabilnost. Slično kao i grafit, g-C₃N₄ s optimalnim van der Waalsovima silama između pojedinačnih slojeva netopiv je u vodi, kiselinama, lužinama te različitim organskim otapalima poput toluena i etanola. Ipak, hidroksidi rastaljenih alkalijskih metala i KMnO₄ mogu uzrokovati oksidacijsku degradaciju unutarnjih struktura g-C₃N₄. [37]

5.4. Optička svojstva ugljikovog nitrida grafitne strukture

Neka od bitnih optičkih svojstava g-C₃N₄ koja su vezana uz fotokemijsku primjenu su apsorpcija ultraljubičastog zračenja, fotoluminiscencija i elektroluminiscencija. Apsorpcijski rub g-C₃N₄ pokazuje crveni pomak prema dužim valnim duljinama s povećanjem temperatura polimerizacije, što ukazuje na to da se povećanjem stupnja polimerizacije može postići smanjenje energije energetskog procjepa. Bitno je napomenuti i da fotoluminiscentni spektar g-C₃N₄ nanoploča pri sobnoj temperaturi ovisi o stupnju kondenzacije, debljini i veličini. Također, g-C₃N₄ poluvodič može biti efikasan luminofor za elektroluminiscentnu detekciju te služiti za detektiranje metalnih iona poput Cu²⁺. Zbog toga se g-C₃N₄ može koristiti kao optički materijal u uređajima za detektiranje svjetla i fluorescentnim sondama. [37]

5.5. Adsorpcijska svojstva ugljikovog nitrida grafitne strukture

Adsorpcija nekog materijala ovisi o poroznosti njegove mikrostrukture i kemijskim svojstvima površine. Slično kao i kod 2D grafena, različiti adsorbensi mogu se adsorbirati na mjesta nesavršenosti ili funkcionalne skupine g-C₃N₄ putem kemijskih interakcija, fizikalne adsorpcije i privlačnih elektrostatskih sila. Elektrostatskim privlačenjem između negativno nabijenog g-C₃N₄ i pozitivno nabijenih adsorbiranih molekula može se postići selektivna adsorpcija te fotokataliza. Također, pomoću kemijskih interakcija između g-C₃N₄ i određenih adsorbensa, već se duže vrijeme kontroliraju adsorpcijska svojstva g-C₃N₄. [37]

5.6. Elektrokemijska svojstva ugljikovog nitrida grafitne strukture

Fotokatalitičke reakcije oksidacije i redukcije na površini poluvodiča su elektrokatalitičke reakcije uzrokovane fotogeneriranim elektronima i pozitivnim šupljinama. Poluvodiči na bazi g-C₃N₄ mogu služiti kao višenamjenski elektrokatalizatori s većom aktivnosti od čistog ugljika. Također, piridinski dušikovi atomi u g-C₃N₄ mogu služiti kao aktivna mjesta za elektrokemijske

reakcije, što ga čini potencijalnim nemetalnim elektrokatalizatorom. Nedostatak kod g-C₃N₄ je to što njegova umjerena provodljivost i slabo svojstvo prijenosa elektrona ograničavaju njegova elektrokemijska svojstva. [37]

6. PODRUČJA PRIMJENE UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE

Zahvaljujući strukturi vrpce, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ može proizvesti slobodne radikale, fotogenerirane elektrone te šupljine za razne fotokatalitičke primjene. Neke od primjena $g\text{-C}_3\text{N}_4$ su cijepanje vode na kisik i vodik, reduciranje CO_2 te razgradnja organskih i anorganskih zagađivala. [38] Još neke od primjena fotokatalizatora na bazi $g\text{-C}_3\text{N}_4$ uključuju i uklanjanje teških metala, pročišćivanje zraka te kemijsku pretvorbu benzena u fenol i aromatskih alkohola u aldehid. [39]

6.1. Primjena ugljikovog nitrída grafitne strukture u procesu cijepanja vode

Fotokatalitičko cijepanje vode kako bi se proizveli H_2 i O_2 jedan je od načina za stvaranje čiste i obnovljive energije. Kako bi došlo do ovog procesa, vodljiva vrpca poluvodičkog fotokatalizatora treba biti negativnija od redukcijskog potencijala H^+/H_2 i valentna vrpca treba biti pozitivnija od oksidacijskog potencijala $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Pozicije vodljive i valentne vrpce $g\text{-C}_3\text{N}_4$ prigodne su za provođenje potrebnih redoks reakcija te je stoga moguće cijepanje vode pomoću $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Neke od nanostrukture poroznog $g\text{-C}_3\text{N}_4$ koje se koriste za cijepanje vode su jednodimenzijske nanocijevi, dvodimenzijske nanoploče te 3D nanostrukture. [38]

6.2. Primjena ugljikovog nitrída grafitne strukture za redukciju CO_2

Fotokatalitička pretvorba CO_2 ključna je za rješavanje problema vezanih uz emisije CO_2 i stvaranje korisnih kemikalija i goriva. Ovaj proces obuhvaća vrlo složene fotokatalitičke reakcije. [37] Zahvaljujući svojoj netoksičnosti i stabilnosti, kao i dovoljnoj količini resursa, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ fotokatalizatori koriste se za ovaj postupak. [31] Zbog visokog negativnog potencijala vodljive vrpce, pomoću $g\text{-C}_3\text{N}_4$ može se provesti redukcija CO_2 u različite produkte poput CO , HCOOH , HCHO , CH_4 i CH_3OH . Također, struktura pora $g\text{-C}_3\text{N}_4$ čini ga pogodnim za adsorpciju CO_2 . [38]

6.3. Primjena ugljikovog nitrída grafitne strukture za redukciju dušikovih oksida

Razna zagađivala zraka mogu imati negativan utjecaj na zdravlje ljudi te ih se zbog toga danas sve više pokušava ukloniti iz okoliša. Jedan od načina uklanjanja štetnih spojeva i toksičnih plinova iz zraka su pročišćivači zraka koji ih ne mogu razgraditi već ih samo prenose na drugu lokaciju. Zbog toga su se za redukciju dušika počeli koristiti plemeniti metali poput paladija i

platine koji su preskupi. Kompozitni materijal $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ dobiven kalciniranjem i ultrazvučnom metodom koristi se za fotokatalitičku oksidaciju dušikovog monoksida. [39]

6.4. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture u obradi otpadnih voda

3D porozni hidrogelovi ili aerogelovi na bazi $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fotokatalizatora koriste se za obradu otpadnih voda fotokatalizom. Disperzirani $\text{g-C}_3\text{N}_4$ u gelovima sprječava slaganje slojeva $\text{g-C}_3\text{N}_4$ te zbog toga nastaje umrežena struktura visoke poroznosti i provodljivosti. Zbog takve strukture dolazi do većeg kontakta između $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i zagađivala te se povećava učinkovitost katalizatora. Razna zagađivala u vodi mogu se ukloniti i fotoelektrokatalitičkim oksidacijskim procesom korištenjem poluvodičke fotoanode. $\text{G-C}_3\text{N}_4$ također se koristi i u navedenom procesu na način da njegova elektroda služi kao fotoanoda za razgradnju fenola. Korištenjem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ u postupku fotoelektrokatalitičke oksidacije mogu se razgraditi i spojevi plemenitih metala i cijanida te istovremeno prikupiti plemeniti metali iz otpadnih voda. [38] Također, fotokatalizatori na bazi $\text{g-C}_3\text{N}_4$ koriste se za uklanjanje bakterija tijekom izloženosti vidljivom dijelu zračenja. [39]

6.5. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture za razgradnju bojila i organskih spojeva

Fotokatalizatori mogu razgraditi organska zagađivala pomoću sunčeve energije bez negativnog utjecaja na okoliš. Na primjer, nanokompozitni materijal $\text{SiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ pokazuje svojstva razgradnje bojila, a heterogenim katalizatorom na bazi $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i kitozana moguće je razgraditi organofosforni pesticid klorpirifos. [39]

6.6. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture za razgradnju farmaceutika

$\text{G-C}_3\text{N}_4$ izložen ultraljubičastom zračenju može razgraditi farmaceutike poput ibuprofena, paracetamola i diklofenaka. [39]

6.7. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture u medicini

$\text{G-C}_3\text{N}_4$ se također primjenjuje u medicini za isporuku farmaceutika za uništavanje stanica karcinoma te liječenje rana. [39]

6.7.1. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture u isporuci farmaceutika

G-C₃N₄ primjenjuje se u isporuci farmaceutika zbog njegove niske toksičnosti, optičkih svojstava te male veličine. Na primjer, fluorescentne kvantne točke na bazi g-C₃N₄ dobivene refluksiranjem g-C₃N₄ u dušičnoj kiselini mogu služiti kao fluorescentni nanonosači farmaceutika doksorubicina koji se koristi u kemoterapiji. [39]

6.7.2. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture za liječenje rana

Tijekom zacjeljivanja rana često može doći do bakterijskih infekcija koje se liječe antibioticima. Međutim, zbog nedostataka antibiotika počeli su se sintetizirati novi materijali s antibakterijskim svojstvima. Jedan od tih materijala je kompozit na bazi g-C₃N₄, Zn²⁺ i grafitovog oksida. U provedenim istraživanjima upotrebom spomenutog kompozita dokazano je ubrzano zacjeljivanje rana. Antibakterijsko djelovanje ovog kompozita postiže se u obliku reaktivnih vrsta kisika te dolazi do smanjenja razvoja bakterija. Osim za liječenje rana, g-C₃N₄ koristi se i za zacjeljivanje kostiju, točnije liječenje prijeloma kosti. [39]

6.8. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture u biološkoj detekciji i detekciji plinova

G-C₃N₄ primjenjuje se kao biosenzor zbog svojih fluorescentnih signala te sposobnosti prenošenja osjetljivih bioloških vrsta. Osim kao biosenzor, može se koristiti i kao senzor plina. Većina današnjih senzora plina izrađena je od oksida i metala zbog njihove niske cijene te mogućnosti strukturnih modifikacija, ali imaju loš odziv i selektivnost. Na primjer, NiO/g-C₃N₄ kompozit može se koristiti u proizvodnji senzora trietilamina, a g-C₃N₄/WO₃ kompozit može se koristiti za detekciju acetona. [39]

6.9. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture za redukciju teških metalnih iona

Fotokatalizatori na bazi g-C₃N₄ mogu se koristiti za fotoredukciju metalnih iona. Na primjer, fotokatalizatorom na bazi crvenog fosfora i g-C₃N₄ istovremeno je provedeno uklanjanje 90 % rodamina B i 85 % šesterovalentnog kroma iz vode. Još jedan primjer primjene g-C₃N₄ za redukciju teških metalnih iona je reduciranje šesterovalentnog u trovalentni krom pomoću fotokatalizatora na bazi g-C₃N₄ nanoploče, Bi₄O₇ te zlata, a g-C₃N₄ sintetiziranim iz uree, u prisutnosti svjetla, može se ukloniti kancerogeni šesterovalentni krom iz vodene otopine. [39]

6.10. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture u uređajima za pohranu energije

G-C₃N₄ koristi se za proizvodnju gorivih članaka, superkondenzatora, litijevih baterija, litij-ionskih baterija, litij-sumpornih baterija, litij-magnezijskih baterija, cink-zrak baterija, natrij-ionskih baterija te vanadijevih protočnih baterija. [39]

6.11. Primjena ugljikovog nitrida grafitne strukture u procesu fiksacije dušika

Jedno od novijih područja primjene g-C₃N₄ je primjena u procesu fiksacije dušika, tijekom koje se dušik pretvara u nitratnu ili nitridnu kiselinu, a ovim postupkom može se dobiti i amonijak. Fiksacija dušika upotrebom g-C₃N₄ učinkovitija je nego fiksacija dušika koju provode bakterije. [39]

7. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada, odnosno sinteza uzoraka ugljikovog nitrida grafitne strukture ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) i ispitivanje istih, provodio se u Laboratoriju za Inženjersku keramiku na Katedri za materijale i tribologiju na Fakultetu Strojарstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Dio karakterizacije pripremljenih uzoraka proveden je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale i na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Ovaj rad proveden je u svrhu određivanja parametara sinteze $\text{g-C}_3\text{N}_4$, odnosno kako bi se saznalo koji od korištenih prekursora je pogodniji za sintezu te koja je najpogodnija temperatura zagrijavanja (obrade) prekursora. U ovome poglavlju opisat će se provedena sinteza $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i korištene tehnike karakterizacije uzoraka.

7.1. Koraci provedenog ispitivanja

Koraci koji su se provodili u sklopu eksperimentalnog dijela rada su sljedeći:

- Sinteza ugljikovog nitrida grafitne strukture ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) iz prekursora uree i melamina:
 - Vaganje početnih masa prekursora uree i melamina;
 - Toplinska polimerizacija uree i melamina pri različitim temperaturama;
 - Vaganje uzoraka ugljikovog nitrida grafitne strukture sintetiziranih pri različitim temperaturama iz navedenih prekursora;
- Karakterizacija sintetiziranih uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD, engl. *X-Ray Diffraction*);
- Karakterizacija sintetiziranih uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ spektroskopijom difuzne refleksije (DRS, engl. *Diffuse Reflectance Spectroscopy*);
- Karakterizacija sintetiziranih uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR, engl. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*);
- Karakterizacija sintetiziranih uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Brunauer, Emmett i Teller (BET) analizom specifične površine;
- Analiza dobivenih rezultata.

7.2. Oprema korištena za sintezu i karakterizaciju ugljikovog nitrida grafitne strukture

Oprema i uređaji koji su se koristili za provedbu eksperimentalnog dijela rada su sljedeći:

- Oprema i uređaji korišteni za sintezu $\text{g-C}_3\text{N}_4$:
 - Električna peć za sintezu uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ toplinskom polimerizacijom;
 - Porculanske posudice;
 - Električna digitalna vaga Tehnica ET-1111;
- Uređaji korišteni za karakterizaciju sintetiziranih uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$:
 - Difraktometar Bruker D8 Advance;
 - Spektrofotometar Lambda 1050+ UV/ViS/NIR;
 - FTIR spektrofotometar IRSpirit (Shimadzu, Tokyo, Japan);
 - Uređaj Micromeritics ASAP-2000 za analizu specifične površine i promjera pora uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$

7.3. Sinteza ugljikovog nitrida grafitne strukture

U ovome potpoglavlju opisan je postupak sinteze $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Za sintezu su se koristili prekursori urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) i melamin ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) prikazani na slikama 12 i 13.



Slika 12. Prekursori urea i melamin korišteni za sintezu $\text{g-C}_3\text{N}_4$



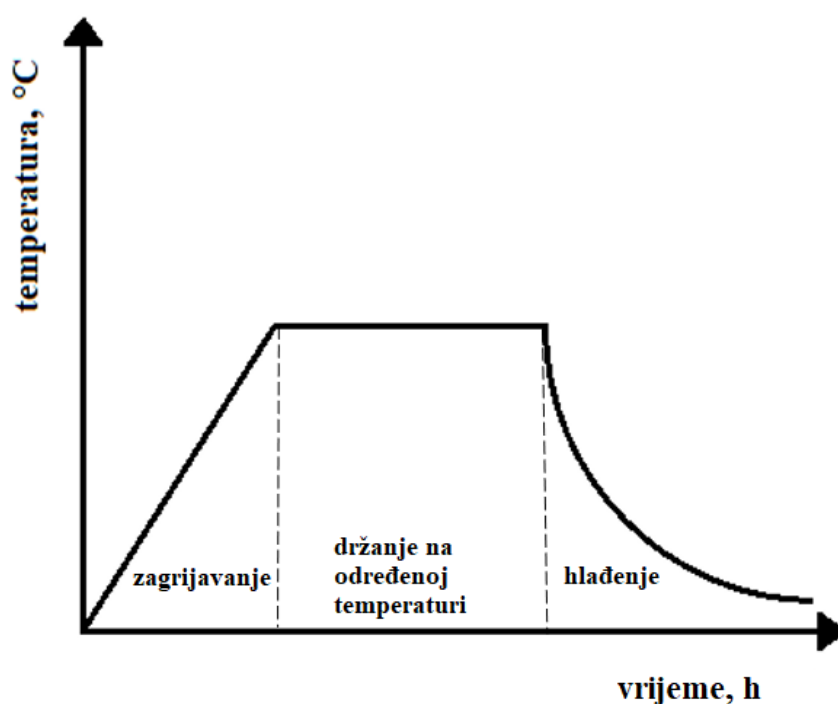
Slika 13. Melamin i urea u porculanskim posudicama

Za sintezu se koristilo ukupno 90 g melamina (po tri uzorka od 30 g) i 90 g uree (po tri uzorka od 30 g) koji su toplinski obrađeni u električnoj peći uz programirani režim toplinske obrade kako bi se toplinskom polimerizacijom navedenih prekursora sintetizirali uzorci $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Na slici 14 prikazana je peć u kojoj se provodila sinteza uzoraka $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Slika 14. Laboratorijska električna peć

Prije same sinteze u električnoj peći, na digitalnoj vagi se izvagalo tri uzorka melamina od kojih je svaki bio mase od 30 g i tri uzorka uree od kojih je svaki također bio mase od 30 g. Zatim su uzorci u porculanskim posudicama prekrivenima poklopcem stavljeni u električnu peć i obrađeni. Jedan par uzoraka melamina i uree se zagrijavao do 450 °C, drugi par uzoraka do 500 °C i treći par uzoraka do 550 °C, nakon čega je slijedilo izotermno držanje na zadanoj temperaturi u vremenskom periodu od 2 sata. Brzina zagrijavanja električne peći do odabrane temperature iznosila je 3 °C/min. Nakon opisanog postupka, slijedilo je hlađenje uzoraka do sobne temperature. Na slici 15 shematski je prikazan režim toplinske obrade tijekom sinteze g-C₃N₄ toplinskom polimerizacijom navedenih prekursora. U prvom dijelu grafa može se vidjeti zagrijavanje brzinom od 3 °C/min do željene temperature, zatim izotermno držanje tijekom 2 sata na određenoj temperaturi i na posljétku hlađenje u peći do sobne temperature.



Slika 15. Shematski prikaz tijeka sinteze g-C₃N₄ toplinskom polimerizacijom iz odabranih prekursora

Na slikama 16 i 17 prikazani su sintetizirani uzorci g-C₃N₄ iz prekursora uree i melamina koji su se toplinski obrađivali do 500 °C.

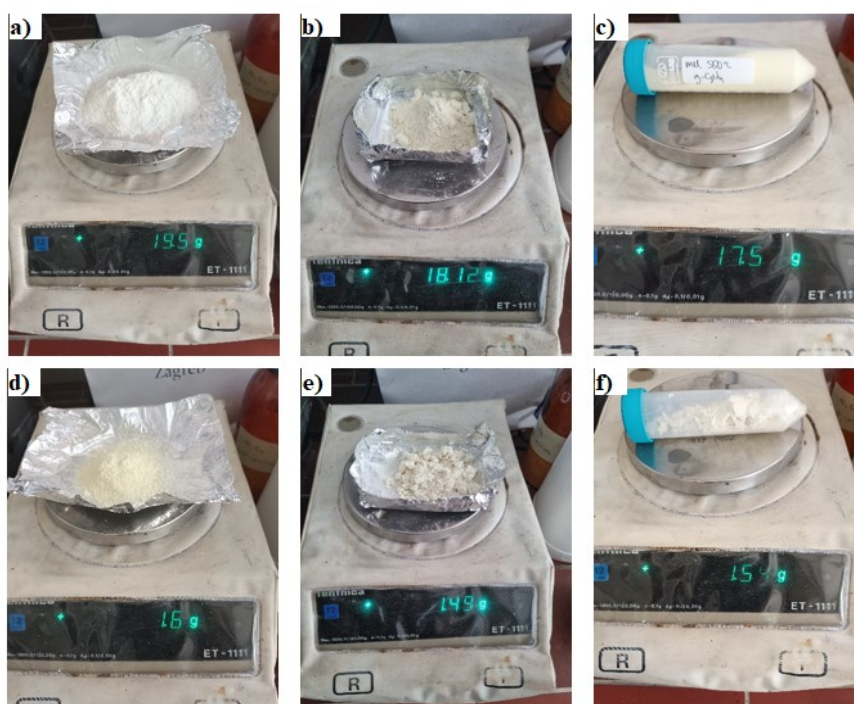


Slika 16. Uzorak $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetiziran iz uree



Slika 17. Uzorak $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetiziran iz melamina

Sljedeći korak bio je određivanje mase svih šest uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Uzorci su izvagani na digitalnoj vagi kao što je prikazano na slici 18. Na slikama 18a, 18b i 18c prikazane su mase $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetiziranog iz melamina, a na slikama 18d, 18e i 18f mase $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetiziranog iz uree. Uzorci na slikama 18a i 18d zagrijavani su do $450\text{ }^\circ\text{C}$, uzorci na slikama 18b i 18e do $500\text{ }^\circ\text{C}$, a uzorci na slikama 18c i 18f do $550\text{ }^\circ\text{C}$. U tablici 1 prikazane su mase uzoraka prekursora i sintetiziranog $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Slika 18. Određivanje mase uzoraka sintetiziranog g-C₃N₄Tablica 1. Mase prekursora i g-C₃N₄ sintetiziranog pri različitim temperaturama

	g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz prekursora melamina			g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz prekursora uree		
Temperatura toplinske polimerizacije prekursora, °C	450	500	550	450	500	550
Početna masa prekursora, g	30	30	30	30	30	30
Masa sintetiziranog g-C ₃ N ₄ , g	19,5	18,12	17,5	1,6	1,49	1,54

7.4. Metode korištene za karakterizaciju ugljikovog nitrida grafitne strukture

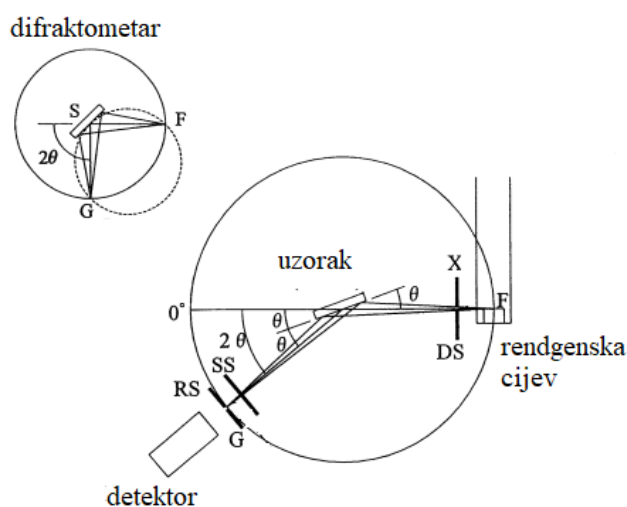
U ovome potpoglavlju opisane su metode koje su se koristile za karakterizaciju g-C₃N₄.

7.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

XRD je vrsta analitičke metode koja se danas vrlo često koristi za karakterizaciju nanomaterijala zbog toga što pruža bitne informacije koje nadopunjuju razne spektroskopske i mikroskopske metode. Neke od značajki koje pruža XRD su određivanje čistoće uzorka, veličina kristala materijala, identifikacija faze, a u nekim slučajevima uz pomoć ove metode može se odrediti i morfologija materijala. [40]

Uređaj koji se koristi u rendgenskoj difrakcijskoj analizi naziva se difraktometar. Glavne komponente difraktometra shematski su prikazane na slici 19. Izvor rendgenskog zračenja označen je s F, detektor rendgenskih zraka s G i postolje uzorka sa S. Navedeni dijelovi difraktometra omogućuju prikupljanje podataka o intenzitetu difraktirane rendgenske zrake. Kako bi se poboljšala prostorna rezolucija i umanjila kutna disperzija upadne i difraktirane rendgenske zrake, koriste se različiti prorezi koji se postavljaju duž puta rendgenske zrake. Divergentni prorezi označeni s DS (engl. *Divergent Slits*) i prorezi za raspršivanje označeni sa SS (engl. *Scattering Slits*) ograničavaju disperziju upadnih i difraktiranih zraka, a uloga prihvatnog proreza označenog s RS (*Receiving Slit*) je određivanje prostorne rezolucije. [41]

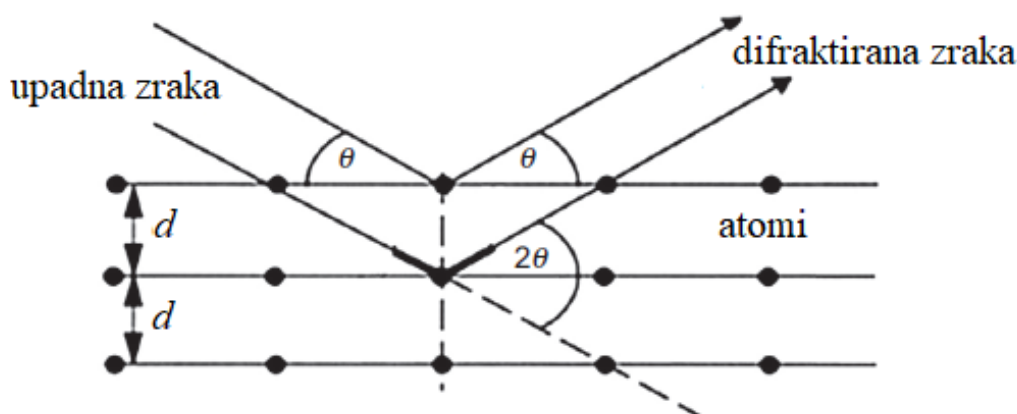
Geometrija rendgenskog difraktometra je takva da se uzorak rotira za kut θ , dok se detektor rotira za kut 2θ . Za uobičajene praškaste materijale, podatci se prikupljaju za 2θ od 5° do 70°. Uređaj koji se koristi za održavanje kuta i rotiranje uzorka naziva se goniometar. [42]



Slika 19. Shematski prikaz difraktometra [41]

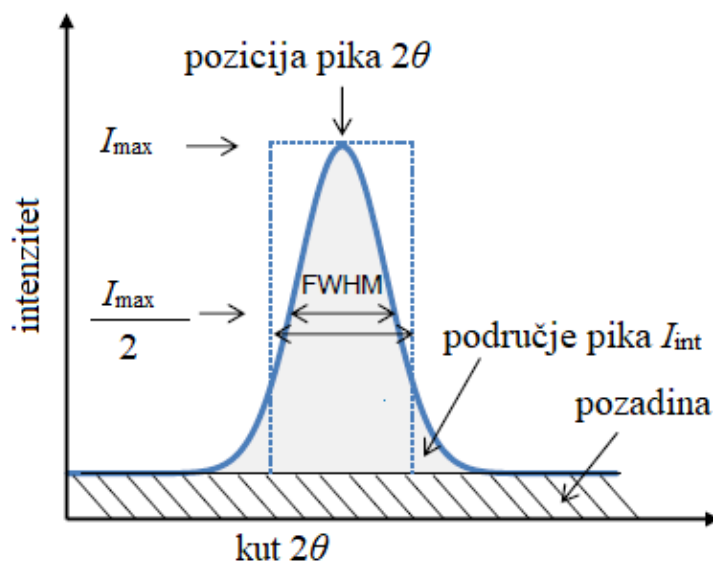
XRD metoda utemeljena je na interferenciji rendgenskih zraka i uzorka. Do nastanka interferencije i difraktirane zrake dolazi tijekom međudjelovanja upadnih zraka i uzorka kada uvjeti zadovoljavaju Braggov zakon prikazan u jednadžbi (1). λ označava valnu duljinu rendgenskih zraka, n cijeli broj, d međuplošnu udaljenost između difraktirajućih ravnina i θ označava kut difrakcije. Braggov zakon predstavlja relaciju između međuplošne udaljenosti, difrakcijskog kuta i valne duljine elektromagnetskog zračenja. [42] Na slici 20 prikazan je geometrijski uvjet za difrakciju i određivanje Braggovog zakona. [43] Difraktirane rendgenske zrake se nakon detekcije dokumentiraju i prebroje. Nakon što se uzorak skenira kroz različit raspon 2θ kuteva, mogu se odrediti svi mogući smjerovi difrakcije. Pretvorba difrakcijskih pikova u međuplošne udaljenosti (d) omogućuje identifikaciju uzorka jer svaki kemijski spoj ima jedinstvene parametre d . [42]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$



Slika 20. Geometrijski uvjet za difrakciju zraka od ravnine [43]

Što se tiče samih podataka koji se dobivaju XRD metodom, oni se predstavljaju kao raspodjela intenziteta difraktiranog zračenja ovisno o kutu 2θ , kao što je prikazano na slici 21. $I_{\max}$ označava maksimalni intenzitet, I_{int} integrirani intenzitet (područje ispod pika), FWHM (engl. *Full Width at Half Maximum*) širinu pika pri vrijednosti od polovine $I_{\max}$. [43]



Slika 21. Difrakcijski pik [43]

Neke od prednosti korištenja ove metode su: brza identifikacija nepoznatog uzorka (ispod 20 min), relativno lako očitavanje podataka i zahtijevanje minimalne pripreme uzoraka. Neke od nedostataka korištenja ove metode su: materijal uzorka se treba samljeti u prah, potreban je pristup standardiziranim podacima (referencama) i najlakše je identificirati jednofazne i homogene materijale. [42]

Kao što se već spomenulo, izmjereni difrakcijski podatci mogu se uspoređivati sa standardnim podacima za određene tvari. Podatkovna baza za difrakciju prahova koja se koristi za uspoređivanje sadrži podatke za oko 50000 različitih tvari i naziva se JCPDS (engl. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Usporedbom dobivenih podataka s bazom može se identificirati nepoznata tvar. Ovu proceduru predložio je Hanawalt, prema čijoj se metodi svaka tvar karakterizira s vrijednosti d za tri najjača difrakcijska pika. [41]

XRD analiza g-C₃N₄ provedena je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Analiza je provedena na uređaju Bruker D8 Advance (prikazanom na slici 22) uz Cu K- α zračenje, pri ubrzavajućem naponu od 40kV i struji od 25 mA, u Bragg-Brentano konfiguraciji na području od 10° do 80° (odnosno 10° do 60°) 2θ kuteva s korakom od 0,02° i trajanje koraka od 0,6 s.



Slika 22. Difraktometar Bruker D8 Advance

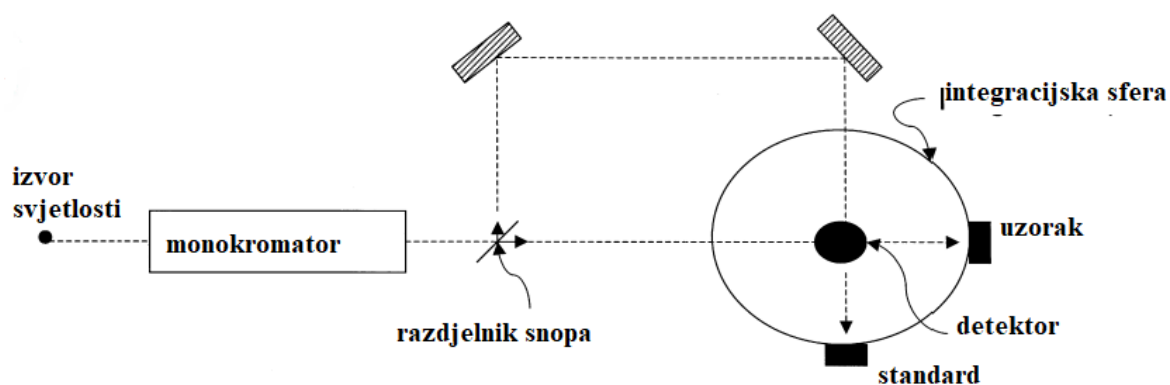
7.4.2. Spektroskopija difuzne refleksije (DRS)

Spektroskopija difuzne refleksije u ultraljubičastom, vidljivom i području bliskog infracrvenog zračenja danas je jedna od najsvestranijih spektroskopskih metoda. Prednosti DRS metode su to što je kvantitativna metoda koja omogućuje dobivanje kemijskih informacija i može se koristiti u *in situ* uvjetima. [44] Difuzna refleksija shematski je prikazana na slici 23. Tijekom difuzne refleksije dolazi do izotropne preraspodjele reflektiranog zračenja i specifična je za praškaste materijale, odnosno materijale s hrapavom površinom. [45]



Slika 23. Shematski prikaz difuzne refleksije [45]

Na slici 24 shematski je prikazan difuzni refleksijski spektrometar. Tijekom ovog postupka, osvjetljavanje praškastih uzoraka upadnog zračenja vodi do difuznog osvjetljavanja uzoraka. Upadno svjetlo se djelomično apsorbira, a djelomično raspršuje. Raspršeno zračenje iz uzorka se sakuplja u integracijskoj sferi i detektira. [44]



Slika 24. Shematski prikaz difuznog refleksijskog spektrometra [44]

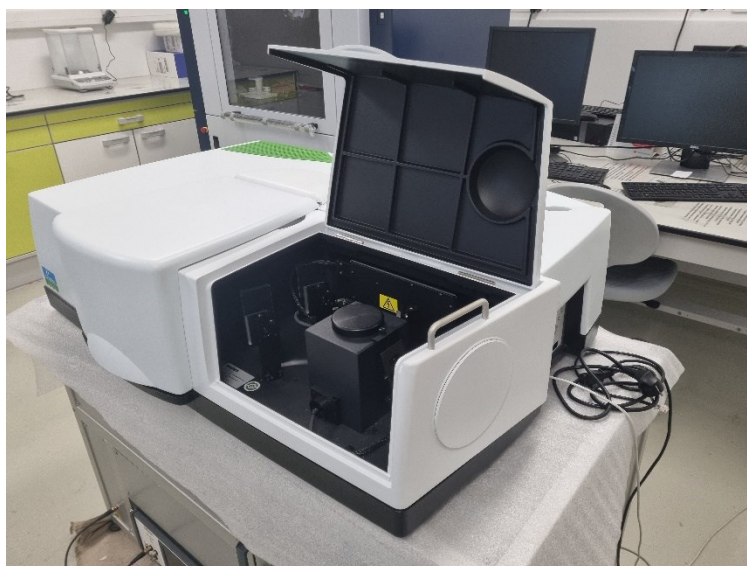
DRS metoda koristi se za proučavanje temeljnih fizikalnih karakteristika neprozirnih čvrstih tvari, uključujući aktivne i potencijalno aktivne fotokatalizatore pomoću procjenjivanja vrijednosti njihove energije energetskog procjepa E_g i praćenja optičkih svojstava materijala modificiranih različitim postupcima poput dopiranja. [46]

Difuzna refleksija opisana je modelom Kubelke i Munka. Kubelka-Munk formula prikazana je u jednadžbi (2). K predstavlja Kubelka-Munk koeficijent apsorpcije, a S Kubelka-Munk koeficijent raspršenja, R_∞ reflektanciju uzorka beskonačne debljine (debljina ne utječe na reflektanciju) i $F(R_\infty)$ Kubelka-Munk funkciju, odnosno remisijску funkciju. Daljnjim raspisivanjem prikazane jednadžbe moguće je odrediti vrijednost E_g za praškasti uzorak preko Taucovog grafičkog prikaza (ovisnosti $[F(R_\infty)hv]^{n_t}$ o hv). Kako bi se cijeli postupak mogao provesti, sloj uzorka mora biti minimalne debljine od 1 mm, površina ne smije biti makroskopski neravna i mora prevladavati difuzna vrsta refleksije. [45]

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2)$$

DRS analiza g-C₃N₄ provedena je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Analiza je provedena na Spektrofotometru Lambda 1050+ UV/ViS/NIR (prikazanom na slici 25). Nakon što je

difuzna refleksijska spektroskopija odrađena na svim uzorcima, iz refleksijskih spektara određene su energije energetskih procjepa istih pomoću Kubelka-Munk jednadžbe, to jest Taucovog grafičkog prikaza. Rezolucija snimanja iznosila je 1 nm, a refleksijski spektri snimljeni su u području valnih duljina od 250 do 750 nm. Za standard je korišten BaSO₄ (barijev sulfat).



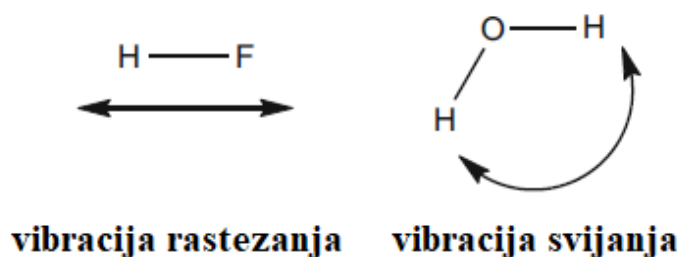
Slika 25. Spektrofotometar Lambda 1050+ UV/ViS/NIR

7.4.3. *Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)*

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) koristi se za identificiranje funkcionalnih skupina pojedinih materijala pomoću infracrvenog zračenja. Infracrvena spektroskopija mjeri apsorpciju infracrvene radijacije proizvedene svakom vezom u molekuli. Ova metoda rezultira spektrom (prikazanog grafom) koji prikazuje ovisnost postotka propusnosti (transmitancije) i valnog broja izraženog u cm⁻¹. Vrijednosti valnog broja nalaze se na apscisi, a vrijednosti propusnosti na ordinati grafa. Kako bi se funkcionalne skupine mogle identificirati, molekula mora imati dipolni moment kako bi u interakciji s infracrvenim zračenjem apsorbirala isto i počela oscilirati.

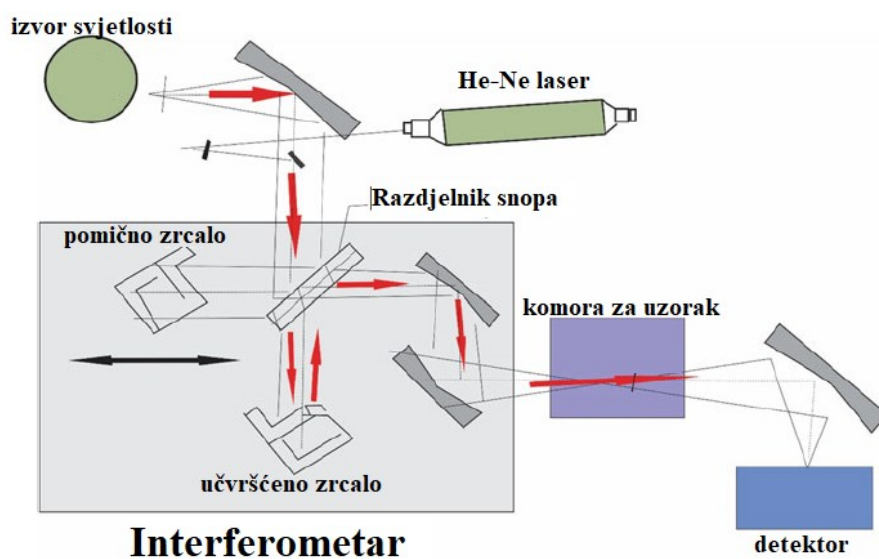
Područje infracrvenog zračenja može se podijeliti na tri dijela: blisko infracrveno (NIR, engl. *near-infrared*) s rasponom valnog broja od 14000 do 4000 cm⁻¹, srednje infracrveno (MIR, engl. *mid-infrared*) s rasponom valnog broja od 4000 do 400 cm⁻¹ i daleko infracrveno područje (FIR, engl. *far-infrared*) s rasponom valnog broja od 400 do 40 cm⁻¹.

Kada se uzorak bombardira infracrvenim zračenjem, apsorbira svjetlost i dolazi do raznih vrsta vibracija. Postoje dvije osnovne vrste vibracija veza unutar molekula s dipolnim momentom, a to su vibracija rastezanja i vibracija svijanja koje su prikazane na slici 26. Apsorpcijski spektar može naznačiti različite vrste vibracija kemijskih veza preko kojih se na jednostavan način može odrediti funkcionalna skupina unutar molekule. [47]



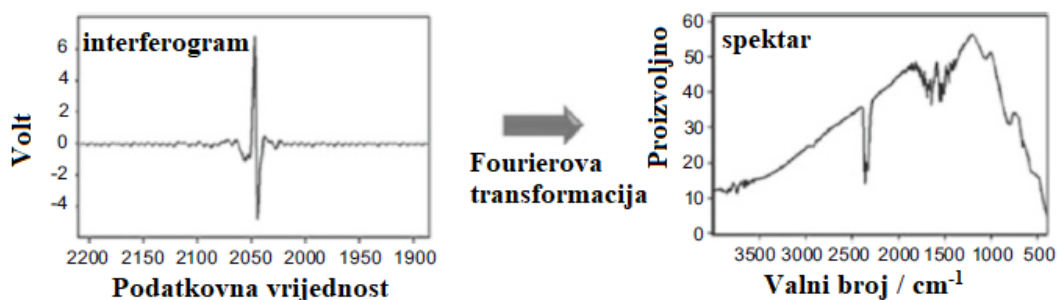
Slika 26. Prikaz vibracije rastezanja unutar dvoatomske molekule vodikovog fluorida (HF) i vibracije svijanja unutar troatomske molekule vode (H₂O) [47]

FTIR spektrometar shematski je prikazan na slici 27. Osnovni dijelovi uređaja za FTIR analizu su izvor infracrvene svjetlosti, odjeljak za uzorak, pojačalo, detektor, interferometar i računalo. Interferometar se sastoji od razdjelnika snopa, pomičnog i učvršćenog zrcala. Na početku procesa izvor svjetlosti stvara zračenje koje nakon interakcije s uzorkom prolazi kroz interferometar i dolazi do detektora. Nakon toga, signal se pojačava i pretvara u digitalni signal zvan interferogram. Na kraju se interferogram translacija u spektar pomoću algoritma za Fourierovu transformaciju. [47]



Slika 27. Shematski prikaz FTIR spektrometra [47]

Kao što je prethodno rečeno, kada se Fourierovom transformacijom preoblikuje interferogram, dobije se nova matematička funkcija. Ta funkcija je spektar infracrvene zrake koja dolazi do detektora. Na slici 28 shematski je prikazana Fourierova transformacija interferograma u spektar. [47]



Slika 28. Shematski prikaz Fourierove transformacije interferograma u spektar [47]

FTIR analiza uzoraka g-C₃N₄ provedena je na Katedri za materijale i tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za analizu metala. Na slici 29 prikazan je FTIR spektrofotometar IRSpirit (Shimadzu, Tokyo, Japan) na kojem je provedena analiza. Navedeni uređaj opremljen je dodatnim ATR-om (engl. *Attenuated Total Reflectance*) u rasponu valnog broja od 4000 do 400 cm⁻¹.



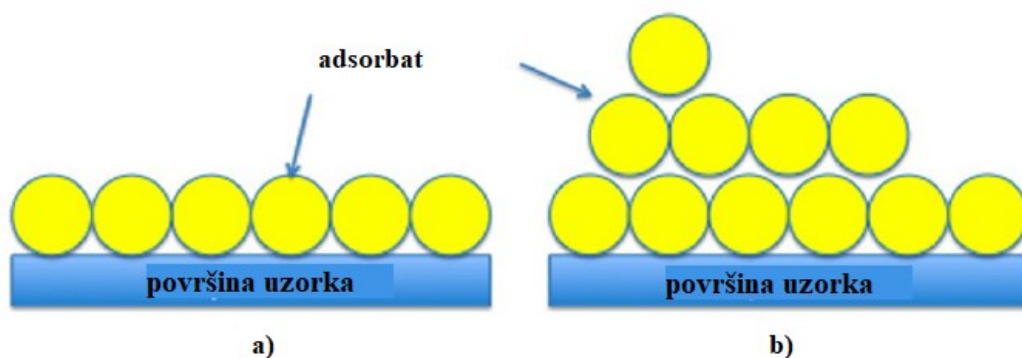
Slika 29. FTIR spektrofotometar IRSpirit (Shimadzu, Tokyo, Japan)

7.4.4. Brunauer, Emmett i Teller (BET) analiza specifične površine

Brunauer, Emmett i Teller (BET) analiza vrlo je čest postupak određivanja površine materijala. Ovom metodom se direktno mjeri specifična površina i veličine pora praškastih uzoraka pod uvjetima visokog vakuumu. Tijekom BET analize, površina uzorka određena je volumenom plina dušika koji je adsorbiran na sam uzorak uz pretpostavku da dušik ima pristup cijeloj površini. [48] Dušik je najčešći plinoviti adsorbat koji se koristi u BET analizi te se zbog toga ona odvija pri temperaturi vrelišta dušika. Osim dušika, drugi adsorbati koji se mogu koristiti su voda, argon i ugljikov dioksid. [49]

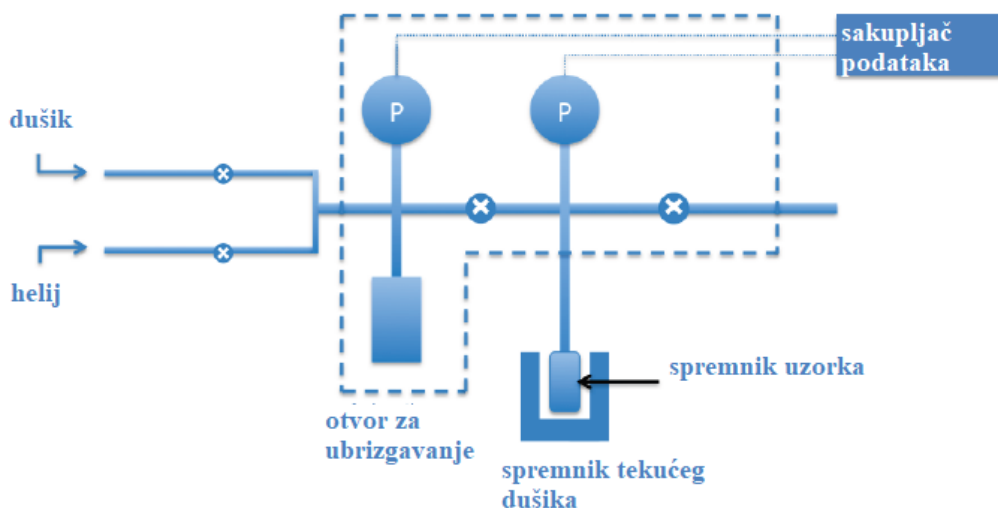
Na slici 30 shematski je prikazana adsorpcija plinovitih molekula na površinu uzorka. Na slici 30a prikazan je jednoslojni adsorpcijski model (Langmuir teorija), a na slici 30b višeslojni adsorpcijski model (BET teorija). Langmuir-ova teorija zasniva se na idućim pretpostavkama: sva aktivna mjesta (na kojima dolazi do adsorpcije) na površini uzorka imaju jednaku adsorpcijsku energiju, aktivnost adsorbata proporcionalna je njegovoj koncentraciji, adsorbati stvaraju jednosloj, adsorpcija na određenom aktivnom mjestu dogodit će se neovisno o adsorpciji na ostalim aktivnim mjestima, samo jedna molekula može se nalaziti na jednom aktivnom mjestu. Zbog nekih nedostataka Langmuir-ove teorije, BET teorija proširila ju je uz sljedeće pretpostavke: molekule plina adsorbirat će se na površinu u beskonačno mnogo

slojeva, adsorbirani slojevi nisu u međusobnoj interakciji, BET teorija se može primijeniti na svaki zasebni sloj. [50]



Slika 30. Shematski prikaz adsorpcije molekula na površini uzorka po Langmuir-ovoj i BET teoriji [50]

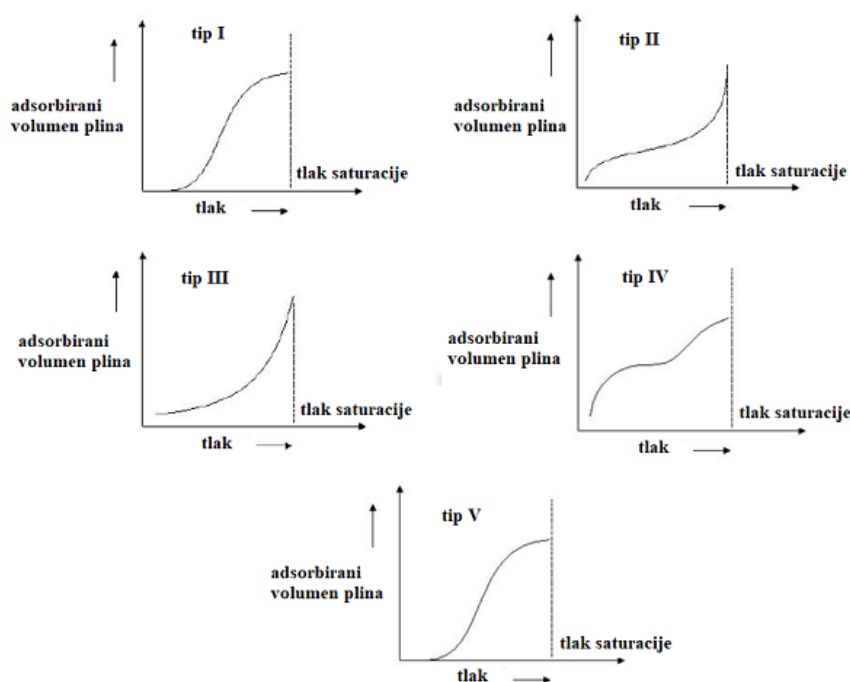
Na početku BET metode, dušik se ispušta u spremnik u kojem se nalazi uzorak te se stvaraju uvjeti parcijalnog vakuuma. Nakon saturacije tlaka, prestaje proces adsorpcije. Kada se adsorpcijski slojevi formiraju, uzorak se vadi i zagrijava kako bi se adsorbirani dušik otpustio s materijala. Na slici 31 shematski je prikazan uređaj koji se koristi za BET analizu. [50]



Slika 31. Shematski prikaz uređaja za BET analizu [50]

Prikupljeni podatci prikazuju se na BET izotermi koja prikazuje ovisnost adsorbiranog plina o relativnoj količini tlaka. Postoji pet vrsta adsorpcijskih izotermi, (prikazanih na slici 32):

- Izoterma tipa I naziva se pseudo-Langmuir-ova izoterma jer prikazuje jednoslojnu adsorpciju, ovakav tip izoterme karakterističan je za mikroporozne materijale s promjerom pora manjim od 2 nm;
- Izoterma tipa II najčešće se postiže korištenjem BET metode, a njen središnji ravni dio predstavlja formiranje jednosloja;
- Izoterma tipa III prikazuje formiranje višesloja te s obzirom na to da ne dolazi do formacije jednosloja, BET metoda nije primjenjiva;
- Izoterma tipa IV karakteristična je za mezoporozne materijale, s promjerom pora od 2 do 50 nm;
- Izoterma tipa V slična je izotermi tipa IV, ali nije primjenjiva u BET analizi. [50]



Slika 32. Vrste adsorpcijskih izotermi [50]

Kako bi se provela BET analiza nekog uzorka, potrebno je koristiti BET formulu, prikazanu jednačbom (3), koja se danas često koristi za izračunavanje specifične površine nanomaterijala (S_{BET}). U navedenoj jednačbi, x je relativni tlak (p/p_0), V je volumen adsorbiranih molekula, $V_{\text{jednosloja}}$ je volumen jednosloja, a c_{BET} je BET konstanta. [51] Formula za izračunavanje

specifične površine prikazana je jednačbom (4). N_A je Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), s je površina jedne molekule adsorbiranog plina, a V_m je molarni volumen plina. [48]

$$\frac{x}{V \cdot (1 - x)} = \frac{1}{V_{\text{jednosloja}} \cdot c_{\text{BET}}} + \frac{x \cdot (c - 1)}{V_{\text{jednosloja}} \cdot c_{\text{BET}}} \quad (3)$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_{\text{jednosloja}} \cdot N_A \cdot s}{V_m} \quad (4)$$

BET analiza uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ provedena je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na Micromeritics ASAP-2000 uređaju (prikazanom na slici 33). Uzorci su analizirani uz hlađenje u tekućem dušiku pri temperaturi od -196°C . Prije same analize, provedeno je otplinjavanje uzoraka pri temperaturi od 150°C do postizanja vakuuma manjeg od 50 mm Hg kako bi došlo do uklanjanja potencijalno adsorbiranih tvari na samim uzorcima. Specifična površina uzoraka (S_{BET}) računata je korištenjem BET modela upotrebom pet točaka unutar raspona relativnog tlaka u području od 0 do 0,2. Raspodjela veličina pora te njihov volumen izračunati su iz adsorpcijske grane izoterme dušika pomoću BJH (Barret-Joyner-Halenda) modela.

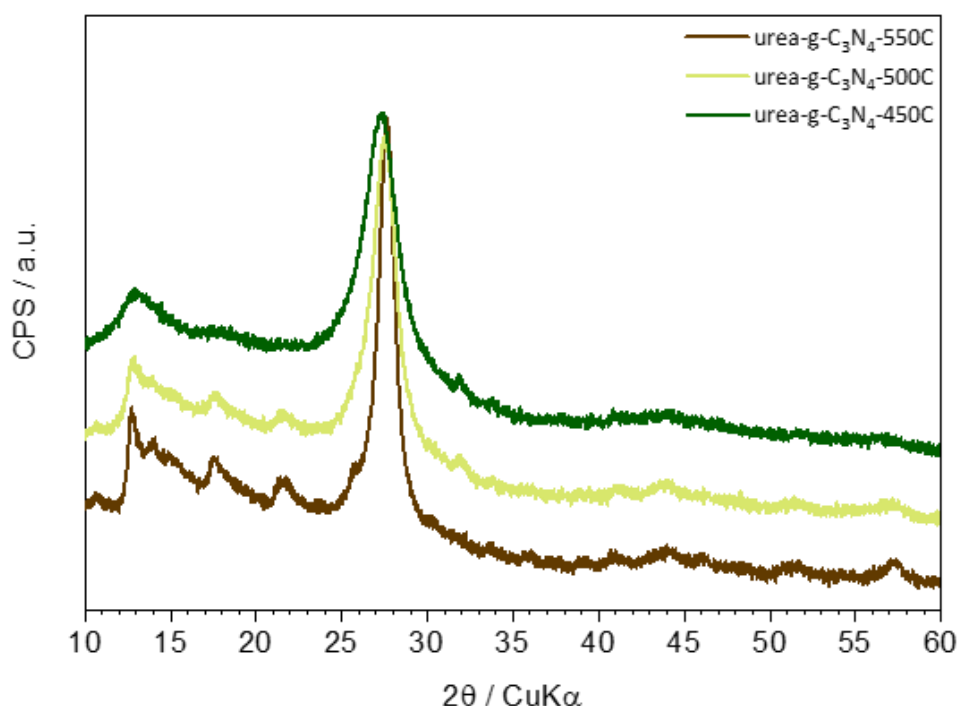


Slika 33. Uređaj za analizu adsorpcije Micromeritics ASAP-2000

8. REZULTATI I RASPRAVA

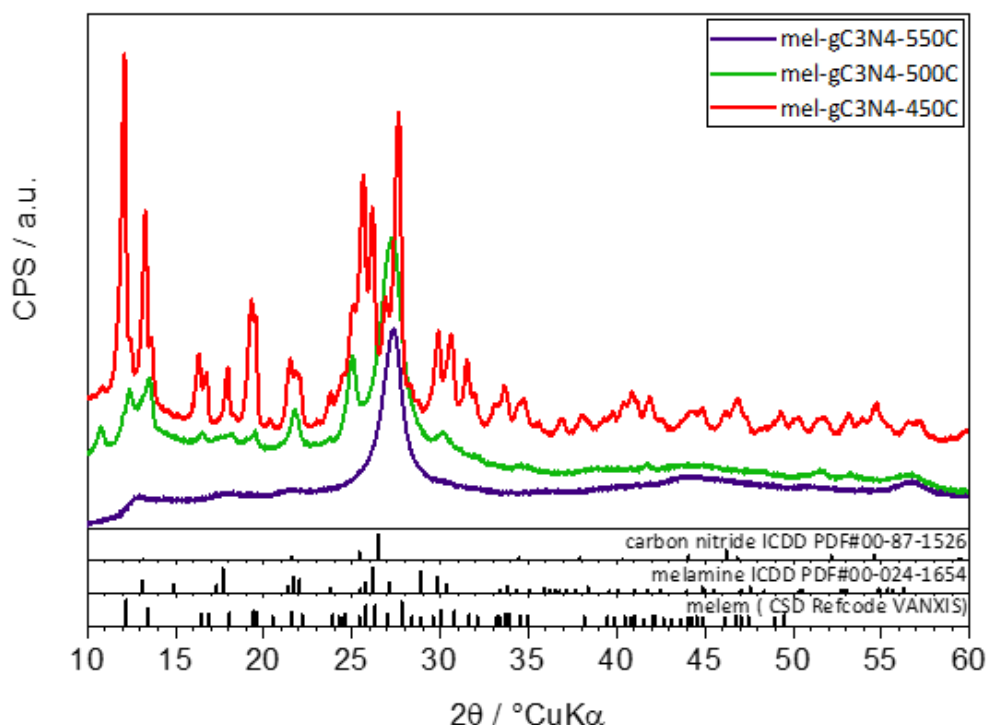
8.1. Rezultati rendgenske difrakcijske analize ugljikovog nitrida grafitne strukture

Difraktogrami uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetiziranih iz uree pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C, prikazani su na slici 34. Difraktogrami ukazuju na postojanje jednog intenzivnog difrakcijskog maksimuma i nekoliko maksimuma slabog intenziteta. Maksimumi pri $2\theta = 13^\circ$ i $2\theta = 27,7^\circ$ karakteristični su za $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ICDD PDF#00-87-1526 fazu. Slični rezultati dobiveni su u znanstvenom radu u kojem se provodila sinteza kompozitnog materijala $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$, gdje je XRD analiza sintetiziranog $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pokazala dva maksimuma, jedan pri $2\theta = 13,2^\circ$ i drugi pri $2\theta = 27,3^\circ$. Kao što je u radu navedeno, maksimum pri $2\theta = 27,3^\circ$ ukazuje na međuslojno slaganje aromatskih spojeva. [52] Osim toga, može se primijetiti pomak položaja maksimuma od $27,3^\circ$ do $27,7^\circ$ povećanjem temperature s 450 °C do 550 °C, što upućuje na formiranje navedene faze. Ugljikov nitrid ICDD PDF#00-87-1526 stavljen je radi usporedbe, ali položaji difrakcijskih maksimuma se razlikuju (kod $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dolazi do pomaka maksimuma na $27,7^\circ$).



Slika 34. Difraktogrami uzoraka $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetiziranih iz uree pri različitim temperaturama

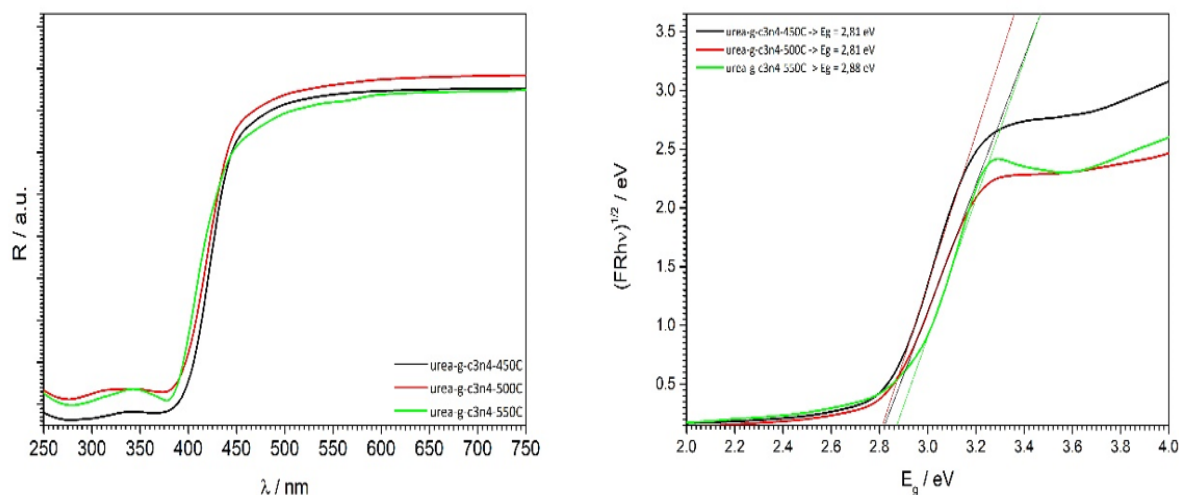
Na slici 35 prikazani su difraktogrami uzoraka $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sintetiziranih iz melamina pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C. Difraktogrami ukazuju na postojanje melem faze koja nastaje obradom melamina u temperaturnom rasponu od 370 do 500 °C. Pri temperaturi od 450 °C melem faza je i jedina faza koja je prisutna u uzorku, a povećanjem temperature stvara se i $g\text{-C}_3\text{N}_4$ faza. Kao i tijekom analize uzoraka sintetiziranih iz uree, i ovdje je radi usporedbe stavljen ugljikov nitrid ICDD PDF#00-87-1526 te se i u ovom slučaju položaji difrakcijskih maksimuma razlikuju. U uzorku obrađenom na 550 °C, na difraktogramu dolazi do pojave jednog intenzivnog difrakcijskog maksimuma i nekoliko maksimuma slabog intenziteta.



Slika 35. Difraktogrami uzoraka $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sintetiziranih iz melamina pri različitim temperaturama

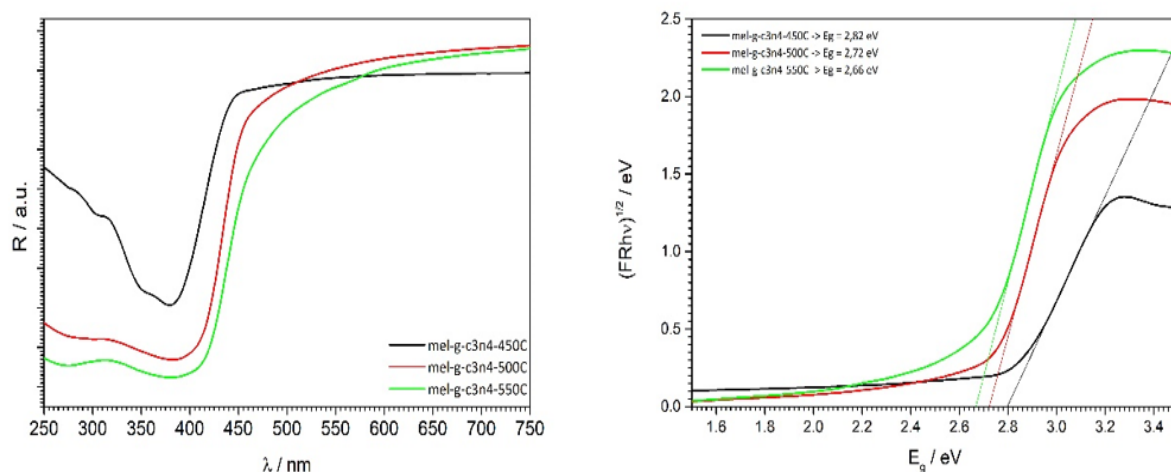
8.2. Rezultati difuzne refleksijske spektroskopije ugljikovog nitrida grafitne strukture

Na slici 36 prikazani su refleksijski spektar i Taucov grafički prikaz (ovisnost $(F(R_\infty)hv)^{1/2}$ o hv) za uzorke g-C₃N₄ sintetizirane iz uree pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C. Na grafovima se može primijetiti da povećanjem temperature obrade s 450 do 550 °C dolazi do povećanja energije energetskog procjepa (E_g) s 2,81 eV na 2,88 eV, govoreći o indirektnom prijelazu. Dobivene vrijednosti veće su u odnosu na vrijednosti dobivene u već spomenutom istraživanju (sinteza kompozitnog materijala g-C₃N₄/WO₃), gdje je dobivena vrijednost energije energetskog procjepa g-C₃N₄ 2,7 eV. [52] To može ukazivati na defekte prisutne u uzorku. Kako bi se to daljnje provjerilo, preporučuje se dodatna metoda analize poput rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS, engl. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).



Slika 36. Refleksijski spektar i Taucov grafički prikaz (ovisnost $(F(R_\infty)hv)^{1/2}$ o hv) za uzorke g-C₃N₄ sintetizirane iz uree

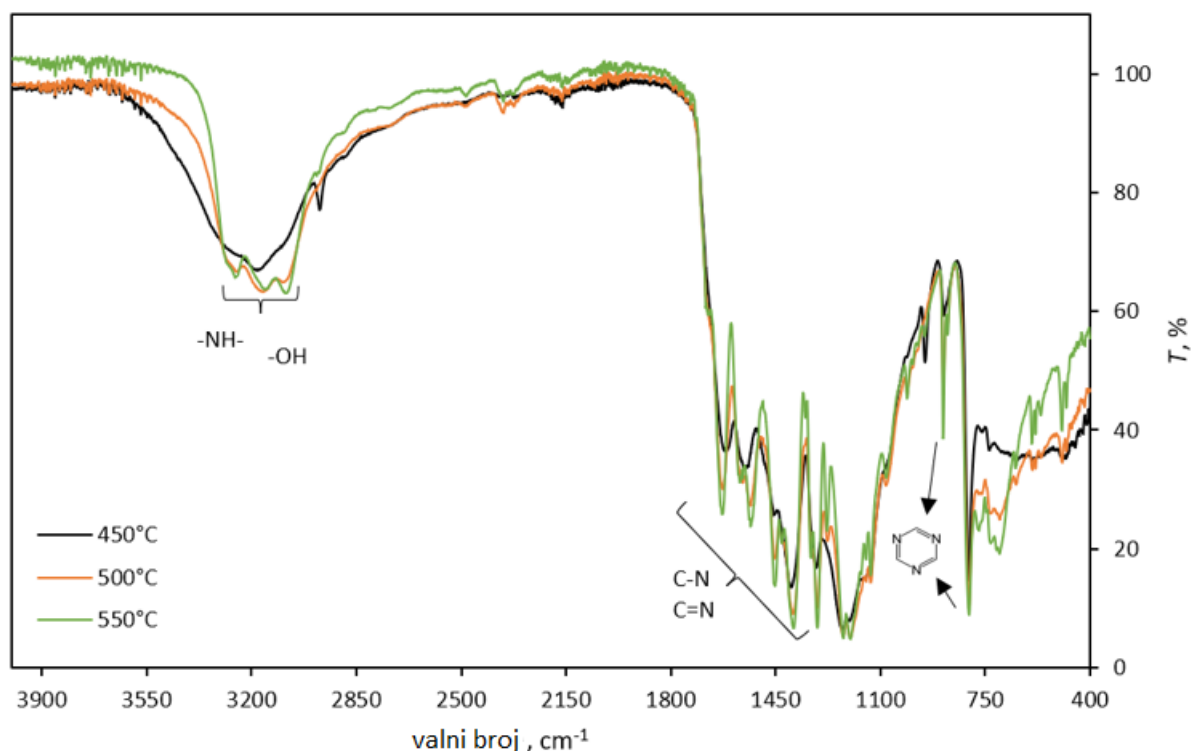
Na slici 37 prikazani su refleksijski spektar i Taucov grafički prikaz (ovisnost $(F(R_\infty)hv)^{1/2}$ o hv) za uzorke g-C₃N₄ sintetizirane iz melamina pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C. Na grafovima se može primijetiti da povećanjem temperature obrade s 450 do 550 °C dolazi do pomaka refleksije prema većim valnim duljinama (s približno 400 na 420 nm), a samim time dolazi i do smanjenja energije energetskog procjepa (E_g) 2,82 eV na 2,66 eV, govoreći o indirektnom prijelazu. Dobivene vrijednosti u dobrom su slaganju s literaturnim podacima. [52]



Slika 37. Refleksijski spektar i Taucov grafički prikaz (ovisnost $(F(R_{\infty})hv)^{1/2}$ o $h\nu$) za uzorke g- C_3N_4 sintetizirane iz melamina

8.3. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom ugljikovog nitrida grafitne strukture

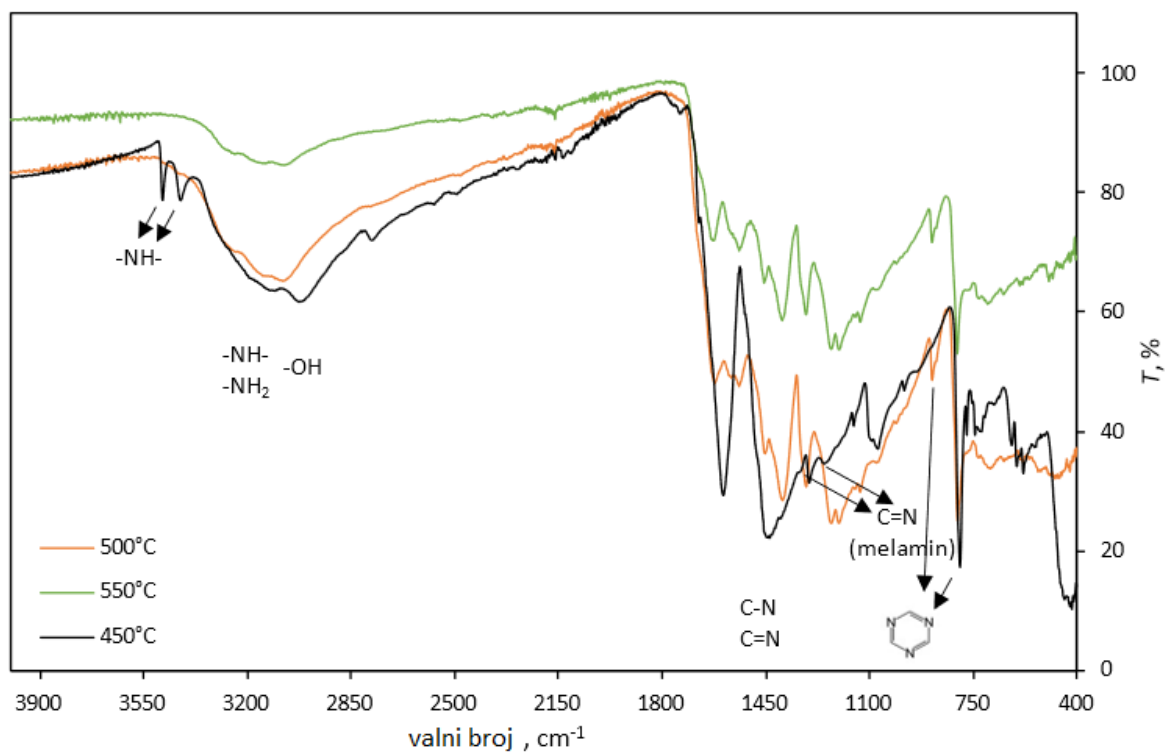
Na slici 38 prikazan je FTIR spektar uzoraka g- C_3N_4 sintetiziranih iz uree pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C. Mogu se primijetiti karakteristične vibracijske vrpce triazinskog aromatskog prstena na otprilike 880 i 800 cm^{-1} za temperature 500 i 550 °C. Slični rezultati, odnosno vibracije triazinskog aromatskog prstena na 820 cm^{-1} dobiveni su u znanstvenom radu u kojem se provodila sinteza g- C_3N_4 nanoploča iz prekursora tiouree pri temperaturama od 400, 450 i 550 °C. Osim toga, u području od približno 1600 do 1200 cm^{-1} mogu se uočiti vibracijska istezanja C-N i C=N iz CN aromatskih ponavljajućih jedinica. Ovi rezultati podudaraju se s rezultatima dobivenim u znanstvenom radu u kojem se provodila sinteza tri-s-triazinskog g- C_3N_4 iz fotokatalizatora iz prekursora uree, pri temperaturama od 400, 500, 550 i 600 °C, u kojem se mogu primijetiti karakteristična vibracijska istezanja C-N i C=N aromatskih ponavljajućih jedinica u području od približno 1650 do 1250 cm^{-1} . [53] U području od 3300 do 3000 cm^{-1} mogu se uočiti vibracijska istezanja primarnih i sekundarnih amina iz CN heterocikla. Ova istezanja mogu potjecati i od -OH skupine iz adsorbirane vode. Dobiveni rezultati također su u skladu s rezultatima dobivenim u već navedenom znanstvenom radu u kojem se mogu uočiti vibracijska istezanja N-H i O-H u području od 3321 do 3074 cm^{-1} . [53]



Slika 38. FTIR spektar uzoraka g-C₃N₄ sintetiziranih iz uree pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C

Na slici 39 prikazan je FTIR spektar uzoraka g-C₃N₄ sintetiziranih iz melamina pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C. Na ovom FTIR spektru također se mogu uočiti iste vrpce za triazinski aromatski prsten na približno 880 i 800 cm⁻¹ za temperature 500 i 550 °C, kao i vibracijska istezanja C-N i C=N iz CN aromatskih ponavljajućih jedinica u području od približno 1600 do 1200 cm⁻¹ te vibracijska istezanja primarnih i sekundarnih amina iz CN heterocikla u području od približno 3300 do 3000 cm⁻¹. Rezultati se podudaraju s rezultatima dobivenim u znanstvenom radu u kojem se provodila sinteza g-C₃N₄/BaTiO₃ nanokompozita, a sami g-C₃N₄ sintetizirao se iz melamina pri temperaturi od 600 °C. U navedenom znanstvenom radu na FTIR spektru mogu se uočiti vibracije triazinskih/s-triazinskih aromatskih ponavljajućih jedinica na 880 i 809 cm⁻¹, vibracijska istezanja C-N i C=N iz CN aromatskih ponavljajućih jedinica u području od 1640 do 1200 cm⁻¹ i vibracijska istezanja primarnih i sekundarnih amina iz CN heterocikla u području od približno 3300 do 3100 cm⁻¹. [54] Osim toga, za temperaturu od 450 °C mogu se vidjeti vrpce na približno 3480 i 3400 cm⁻¹ za primarni amin zaostao iz melamina, kao i vibracijska istezanja C=N grupe iz melamina na približno 1350 i 1200 cm⁻¹. Slično se može uočiti (primarni amin zaostao iz melamina na 3468 i 3417 cm⁻¹ te

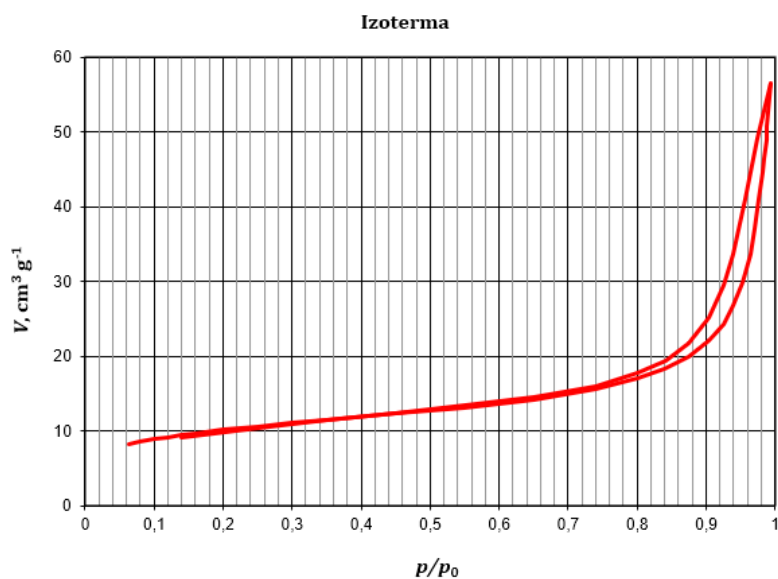
maksimumi na 1350 cm^{-1} i 1193 cm^{-1} koji su uzrokovani vibracijskim istezanjima C=N melaminskog aromatskog prstena) u rezultatima znanstvenog rada u kojem se provodilo istraživanje primjene kovalentnih organskih poroznih polimera. [55]



Slika 39. FTIR spektar uzoraka g-C₃N₄ sintetiziranih iz melamina pri temperaturama od 450, 500 i 550 °C

8.4. Rezultati BET analize ugljikovog nitrida grafitne strukture

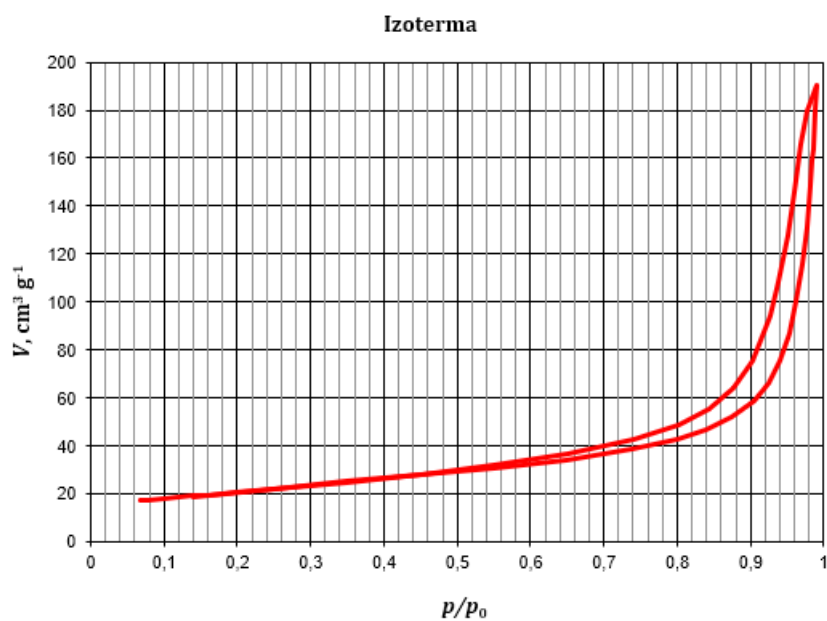
Na slikama 40, 41 i 42 prikazane su dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme uzoraka g-C₃N₄ sintetiziranih iz uree, dok su na slikama 43, 44 i 45 prikazane dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme uzoraka g-C₃N₄ sintetiziranih iz melamina. Vrijednosti specifične površine (S_{BET}), volumena pora (V_{pora}), volumena mikropora ($V_{\text{mikropora}}$) te srednjeg promjera pora (d_{srednji}) za svaki uzorak prikazane su u tablicama 2, 3, 4, 5, 6 i 7. Također, u tablici 8 prikazane su vrijednosti specifičnih površina i prosječnog promjera pora svih uzoraka g-C₃N₄.



Slika 40. Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C₃N₄ sintetiziranog iz uree pri 450 °C

Tablica 2. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C₃N₄ sintetiziran iz uree pri 450 °C

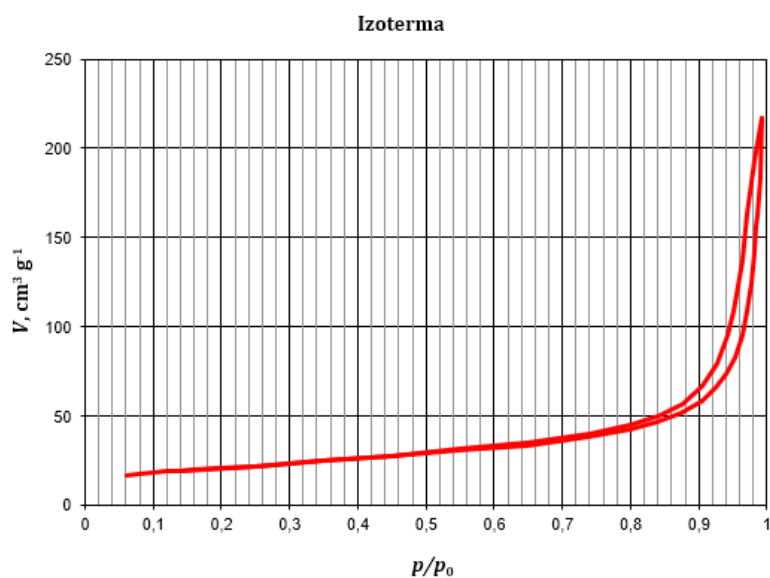
$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{pora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikropora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$
36,0	$7,401 \cdot 10^{-2}$	$3,292 \cdot 10^{-3}$	8,0



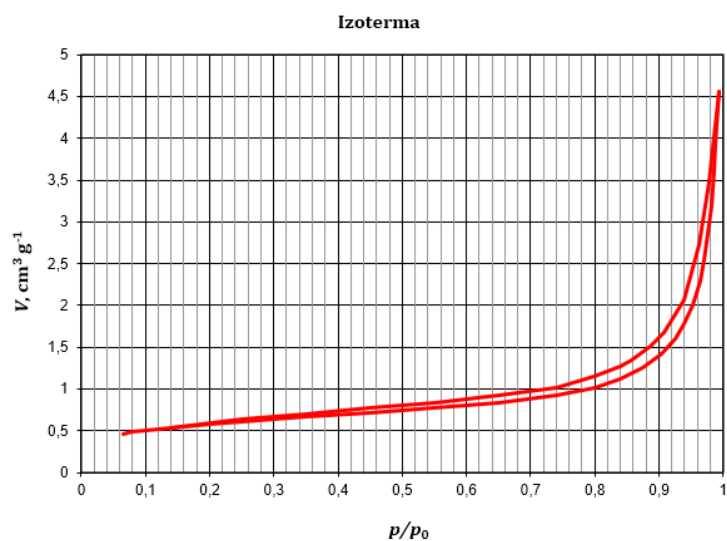
Slika 41. Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C₃N₄ sintetiziranog iz uree pri 500 °C

Tablica 3. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C₃N₄ sintetiziran iz uree pri 500 °C

$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{pora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikropora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$
73,7	$2,772 \cdot 10^{-1}$	$6,267 \cdot 10^{-3}$	13,3

Slika 42. Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C₃N₄ sintetiziranog iz uree pri 550 °CTablica 4. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C₃N₄ sintetiziran iz uree pri 550 °C

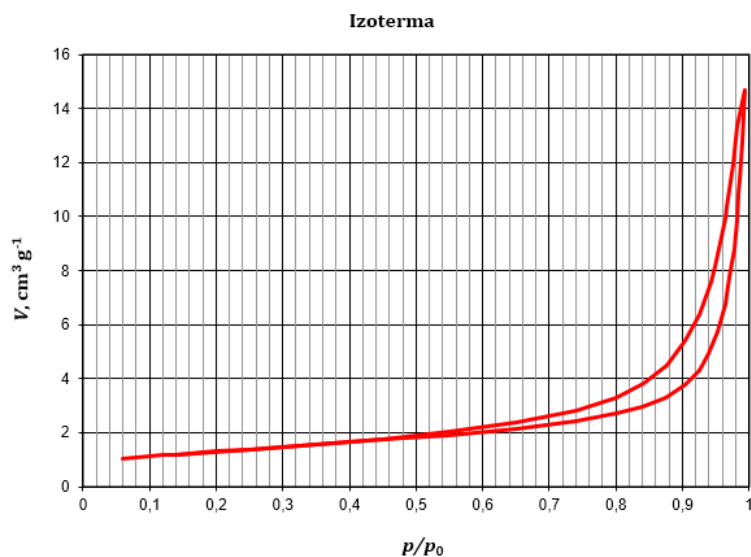
$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{pora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikropora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$
74,2	$2,815 \cdot 10^{-1}$	$8,016 \cdot 10^{-3}$	13,0



Slika 43. Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C₃N₄ sintetiziranog iz melamina pri 450 °C

Tablica 5. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C₃N₄ sintetiziran iz melamina pri 450 °C

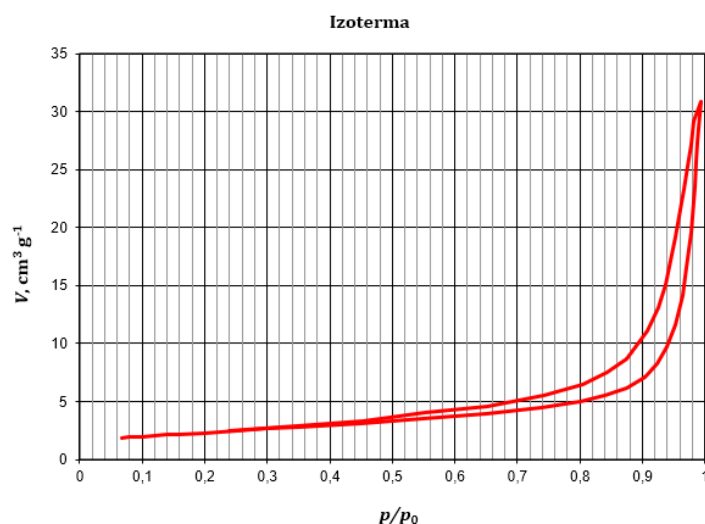
$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{pora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikropora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$
2,1	$5,872 \cdot 10^{-3}$	$1,360 \cdot 10^{-4}$	10,1



Slika 44. Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C₃N₄ sintetiziranog iz melamina pri 500 °C

Tablica 6. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C₃N₄ sintetiziran iz melamina pri 500 °C

$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{pora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikropora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$
4,7	$2,004 \cdot 10^{-2}$	$3,020 \cdot 10^{-4}$	14,4

**Slika 45. Dušikova adsorpcijsko-desorpcijska izoterma uzorka g-C₃N₄ sintetiziranog iz melamina pri 550 °C****Tablica 7. Vrijednosti dobivene za uzorak g-C₃N₄ sintetiziran iz melamina pri 550 °C**

$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{pora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikropora}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$
8,3	$4,283 \cdot 10^{-2}$	$3,670 \cdot 10^{-4}$	17,5

Tablica 8. Vrijednosti specifičnih površina i srednjeg promjera pora uzoraka g-C₃N₄

Uzorak g-C ₃ N ₄ sintetiziran iz:	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$
Uree pri 450 °C	36,0	8,0
Uree pri 500 °C	73,7	13,3
Uree pri 550 °C	74,2	13,0
Melamina pri 450 °C	2,1	10,1
Melamina pri 500 °C	4,7	14,4
Melamina pri 550 °C	8,3	17,5

Najpoznatija podjela pora je prema veličini odnosno promjeru pora (d_{pora} , nm). Prema veličini otvora pora porozni materijali se mogu podijeliti na:

- Mikroporozne s promjerom otvora pora manjim od 2 nm;
- Mezoporozne s promjerom otvora pora od 2 do 50 nm;
- Makroporozne s promjerom otvora pora veći od 50 nm. [56]

Prema rezultatima prikazanim u tablici 8 svi uzorci su mezoporozni, srednji promjer pora je od 8,0 do 17,7 nm.

9. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena je priprava i karakterizacija ugljikovog nitrida grafitne strukture ($g-C_3N_4$). $G-C_3N_4$ sintetiziran je toplinskom polimerizacijom uree i melamina u peći pri tri različite temperature od 450, 500 i 550 °C. Nakon sinteze, provedena je karakterizacija sintetiziranih uzoraka rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), spektroskopijom difuzne refleksije (DRS), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Brunauer, Emmett i Teller (BET) analizom specifične površine. Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je sljedeće:

- Masa prekursora melamina i uree prije sinteze iznosila je 30 g. Masa uzoraka sintetiziranih iz prekursora melamina puno je veća (od 17,5 do 19,5 g) u odnosu na masu uzoraka sintetiziranih iz prekursora uree (od 1,49 do 1,6 g) što ukazuje na puno veću iskoristivost melamina u odnosu na ureu;
- Nakon provedene XRD analize uzoraka $g-C_3N_4$ sintetiziranih iz uree može se zaključiti da je u svim uzorcima prisutna faza $g-C_3N_4$.
- Difraktogrami dobiveni XRD analizom uzoraka $g-C_3N_4$ sintetiziranih iz melamina ukazuju na prisutnost melem faze, koja je ujedno i jedina prisutna faza u uzorku sintetiziranom pri 450 °C, a povećanjem temperature stvara se $g-C_3N_4$ faza. Na difraktogramu $g-C_3N_4$ sintetiziranog pri 500 °C može se vidjeti nekoliko manjih pikova koji pripadaju melamin fazi i karakteristični pik $g-C_3N_4$ faze, iz čega se može zaključiti da se sav melamin nije prekrystalizirao u $g-C_3N_4$, što ukazuje da je najpogodnija temperatura obrade melamina 550 °C.
- Na temelju rezultata DRS analize uzoraka $g-C_3N_4$ sintetiziranih iz uree može se uočiti da su vrijednosti energije energetskog procjepa (od 2,81 do 2,88 eV) veće u odnosu na literaturne podatke (2,7 eV), dok su vrijednosti energije energetskog procjepa uzoraka sintetiziranih iz melamina pri 500 °C (2,72 eV) i 550 °C (2,66 eV) u skladu s literaturnim podacima. Razlog odstupanja vrijednosti energetskog procjepa kod uzoraka sintetiziranih iz uree može ukazivati na prisutnost defekata u strukturi $g-C_3N_4$
- Provedbom FTIR analize uzoraka, na temelju prisutnosti različitih vibracijskih vrpca, može se zaključiti da je sintezom dobiven ugljikov nitrid grafitne strukture.

- Rezultati BET analize ukazuju na to da je specifična površina uzoraka sintetiziranih iz uree veća od specifične površine uzoraka sintetiziranih iz melamina. Najveću specifičnu površinu ima uzorak sintetiziran iz uree pri 550 °C ($74,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), a najmanju uzorak sintetiziran iz melamina pri 450 °C ($2,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Također, dobivene izoterme odgovaraju izoterma tipa IV, a prema podjeli poroznih materijala ovisno o veličinu promjera pora, svi uzorci su mezoporozni.
- Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti da je najpogodnija temperatura obrade oba prekursora 550 °C. Što se tiče odabira prekursora, prema rezultatima BET analize urea je pogodnija, dok je prema rezultatima DRS analize i iskoristivosti mase uzoraka pogodniji melamin.

LITERATURA

- [1] Ma D, Li X, Wang X, Luo Y. Research development on graphitic carbon nitride and enhanced catalytic activity on ammonium perchlorate. *RSC Adv.* 2021;11:5729-5740. doi: 10.1039/d0ra09079d
- [2] Ong WJ, Tan LL, Ng YH, Yong ST, Chai SP. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability. *Chemical Reviews.* 2016;116(12):7159-329. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- [3] Samsudin MFR, Bacho N, Sufian S. Recent Development of Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalyst for Environmental Pollution Remediation. *Nanocatalysts.* 2018;1-15. doi: 10.5772/intechopen.81639
- [4] Alaghmandfard A, Ghandi K. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. *Nanomaterials (Basel).* 2022;12(2):294. doi: <https://doi.org/10.3390/nano12020294>
- [5] Yang X, Wang D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Applied Energy Materials.* 2018;1(12):6657–6693. doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>
- [6] Porcu S, Secci F, Ricci PC. Advances in Hybrid Composites for Photocatalytic Applications: A Review. *Molecules.* 2022;27(20):6828. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules27206828>
- [7] Sanchez Tobon C, Ljubas D, Mandić V, Panžić I, Matijašić G, Ćurković L. Microwave-assisted synthesis of N/TiO₂ nanoparticles for photocatalysis under different irradiation spectra. *Nanomaterials.* 2022;12(9):1473. doi: <https://doi.org/10.3390/nano12091473>
- [8] Sanchez Tobon C, Panžić I, Bafti A, Matijašić G, Ljubas D, Ćurković L. Rapid Microwave-Assisted Synthesis of N/TiO₂/rGO Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals. *Nanomaterials.* 2022;12(22):3975. doi: <https://doi.org/10.3390/nano12223975>
- [9] Gabelica I, Ćurković L, Mandić V, Panžić I, Ljubas D, Zadro K. Rapid Microwave-Assisted Synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Core-2-Layer-Shell Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin. *Catalysts.* 2021;11(10):1136. doi: <https://doi.org/10.3390/catal11101136>

- [10] Švigelj Z, Mandić V, Ćurković L, Biošić M, Žmak I, Gaborardi M. Titania-Coated Alumina Foam Photocatalyst for Memantine Degradation Derived by Replica Method and Sol-Gel Reaction. *Materials*. 2020;13(1):227. doi: <https://doi.org/10.3390/ma13010227>
- [11] Ljubas D, Čizmić M, Vrbat K, Stipaničev D, Repec S, Ćurković L, Babić S. Albendazole Degradation Possibilities by UV-Based Advanced Oxidation Processes. *International Journal of Photoenergy*. 2018;1-6. doi: <https://doi.org/10.1155/2018/6181747>
- [12] Ćurković L, Ljubas D, Šegota S, Bačić I. Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;604:309-316. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.148
- [13] Šegota S, Ćurković L, Ljubas D, Svetličić V, Fiamengo Houra I, Tomašić N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. *Ceramics International*. 2011;37(4):1153-1160. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.10.034
- [14] Aslam M, Fazal DB, Ahmad F, Fazal AB, Abdullah AZ, Ahmed M, Qamar M, Rafatullah M. Photocatalytic Degradation of Recalcitrant Pollutants of Greywater. *Catalysts*. 2022;12(5):557. doi: <https://doi.org/10.3390/catal12050557>
- [15] Vidyasagar D, Bhoyar T, Singh G, Vinu A. Recent Progress in Polymorphs of Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Their Applications. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021;42(7):2000676. doi: <https://doi.org/10.1002/marc.202000676>
- [16] Wang A, Wang C, Fu L, Wong-Ng W, Lan Y. Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs. *Nano-Micro Letters*. 2017;9(47). doi: 10.1007/s40820-017-0148-2
- [17] Bretterbauer K, Schwarzsinger C. Melamine Derivatives – A Review on Synthesis and Application. *Current Organic Synthesis*. 2012;9(3):342. doi: 10.2174/157017912801270612
- [18] Aljamali NM, Jasim DAW, Mujjed AN. Review on urea (Uses, advantage, disadvantage) in biochemical fields. *International Journal of Chemistry Studies*. 2022;6(1):48-52.
- [19] Naz S, Zahoor M, Umar MN, Alghamdi S, Umar M, Sahibzada K, UlBari W. Synthesis, characterization, and pharmacological evaluation of thiourea derivatives. *Open Chemistry*. 2020;18:764-777. doi: <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0139>
- [20] Cameron W. Cyanamides. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*. Kirk-Othmer. Editor. Wiley. 2004; 5th ed. Vol. 8. pp.157-171. doi: <https://doi.org/10.1002/0471238961.0325011416012005.a01.pub3>

- [21] Thomas S, Anas S, Joy J. Synthesis, Characterization, and Applications of Graphitic Carbon Nitride: An Emerging Carbonaceous Material, Elsevier; 2023.
- [22] Rono N, Kibet JK, Martincigh BS, Nyamori VO. A review of the current status of graphitic carbon nitride. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2020;46(3):1-29. doi: <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1709414>
- [23] Qian X, Meng X, Sun J, Jiang L, Wang Y, Zhang J, Hu X, Shalom M, Zhu J. Salt-Assisted Synthesis of 3D Porous g-C₃N₄ as a Bifunctional Photo- and Electrocatalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019;11(30):27226-27232. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08651>
- [24] Ren Y, Zeng D, Ong WJ. Interfacial engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal sulfide heterojunction photocatalysts for energy conversion: A review. *Chinese Journal of Catalysts*. 2019;40(3):289-319. doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63293-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63293-6)
- [25] Idris AO, Oseghe EO, Msagati TAM, Kuveraga AT, Feleni U, Mamba B. Graphitic Carbon Nitride: A Highly Electroactive Nanomaterial for Environmental and Clinical Sensing. *Sensors (Basel)*. 2020;20(20):5743. doi: <https://doi.org/10.3390/s20205743>
- [26] Yang G, Park SJ. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. 2019;12(7):1177. doi: 10.3390/ma12071177
- [27] Pei ZZ, Wang P, Li CY, Li XL, He YW, Liu YB, Jia H. One-Pot Hydrothermal Synthesis of g-C₃N₄/BiPO₄ Nanocomposites with Significant Photocatalytic Activity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2020;20:3047-3052. doi: <https://scihub.se/10.1166/jnn.2020.17433>
- [28] Jin J, Liang Q, Song Y, Xu S, Li Z, Yao C. Hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/Ag₂MoO₄ nanocomposites for improved visible light photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;726. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.330>
- [29] Demazeau G. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. *Journal of Materials Science*. 2008;43(7):2104-2114. doi: 10.1007/s10853-007-2024-9
- [30] Bai X, Li J, Cao C, Hussain S. Solvothermal synthesis of the special shape (deformable) hollow g-C₃N₄ nanospheres. *Materials Letters*. 2011;65(7):1101-1104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.008>
- [31] Sun L, Yuan G, Gao L, Yang J, Chhowalla M, Gharahcheshmeh MH, Gleason KK, Choi YS, Hong BH, Liu Z. Chemical vapour deposition. *Nature Reviews Methods Primers*. 2021;1(1):5. doi: 10.1038/s43586-020-00005-y

- [32] Chubenko EB, Kovalchuk NG, Komissarov IV, Borisenko VE. Chemical Vapor Deposition of 2D Crystallized g-C₃N₄ Layered Films. *The Journal of Physical Chemistry*. 2022;126(9). doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10561>
- [33] Bokov D, Jalil AT, Chupradit S, Suksatan W, Ansari MJ, Shewael IH, Valiev GH, Kianfar E. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021;1-21. doi: 10.1155/2021/5102014
- [34] Zhang J, Tian B, Wang L, Xing M, Lei J. *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*. Springer; 2018.
- [35] Kumar B. *Nanofibers - Synthesis, Properties and Applications*. IntechOpen; 2021.
- [36] Yu Y, Wang J. Direct microwave synthesis of graphitic C₃N₄ with improved visible-light photocatalytic activity. *Ceramics International*. 2015;42(3). doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.078>
- [37] Wen J, Xie J, Chen X, Li X. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*. 2017;391B:72-123. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
- [38] Dong J, Zhang Y, Hussain MI, Zhou W, Chen Y, Wang LN. g-C₃N₄: Properties, Pore Modifications, and Photocatalytic Applications. *Nanomaterials (Basel)*. 2021;12(1):121. doi: 10.3390/nano12010121
- [39] Ajiboye TO, Kuvarega AT, Onwudiwe DC. Graphitic carbon nitride-based catalysts and their applications: A review. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2020;24:100577. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100577>
- [40] Holder CF, Schaak RE. Tutorial on Powder X-Ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano*. 2019;13(7):7359-7365. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b05157>
- [41] Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer; 2011.
- [42] Bunaciu AA, Udristioiu EG, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2015;45(4):289-99. doi: <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- [43] Epp J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. Huebschen G, Altpeter I, Tschuncky R, Herrmann HG. Editors. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Woodhead Publishing; 2016 pp.81-124. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>

- [44] Weckhuysen BM, Schoonheydt RA. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*. 1999;49:441-451. doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00458-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00458-1)
- [45] Kurajica S, Mandić V, Tkalčević M, Mužina K, Munda IK. Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*. 2019;68(9-10):415-426.
- [46] Kuznetsov VN, Glazkova NI, Mikhalyov RV, Murashkina AA, Serpone N. Advanced diffuse reflectance spectroscopy for studies of photochromic/photoactive solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2019;31:42. doi: 10.1088/1361-648X/ab2bab
- [47] Sharma SK, Verma DS, Khan LU, Kumar S, Khan SB. *Handbook of Materials Characterization*. Springer; 2018 pp.317-344. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2
- [48] Palchoudhury S, Baalousha M, Lead JR. Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials. *Frontiers of Nanoscience*. 2015;8:153-177. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099948-7.00005-1>
- [49] Nasrollahzadeh M, Atarod M, Sajjadi M, Sajadi SM, Issaabadi Z. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. In: *Interface Science and Technology Vol. 28*. Elsevier; 2019 pp.199-322. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>
- [50] Raja PMV, Barron AR. BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. In: *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. Rice University; 2019 pp.176-186.
- [51] Naderi M. Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). In: *Progress in Filtration and Separation*. Tarleton S. Editor. Elsevier; 2015 pp.585-608. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384746-1.00014-8>
- [52] Katsumata K, Motoyoshi R, Matsushita N, Okada K. Preparation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/WO₃ composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;260:475-82. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.058>
- [53] Narkbuakaew T, Sujaridworakun P. Synthesis of Tri-S-Triazine Based g-C₃N₄ Photocatalyst for Cationic Rhodamine B Degradation under Visible Light. *Topics In Catalysis*. 2020;63(11-14):1-11. doi: [10.1007/s11244-020-01375-z](https://doi.org/10.1007/s11244-020-01375-z)
- [54] Pareek S, Ial S, Sharma M, Quamara J. Polymeric graphitic carbon nitride–barium titanate nanocomposites with different content ratios: a comparative investigation on dielectric and optical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29(15):13043-13051. doi: 10.1007/s10854-018-9426-0

- [55] Jiang Q, Xu P, Feng J, Sun M. Application of Covalent Organic Porous Polymers-Functionalized Basalt Fibers for in-Tube Solid-Phase Microextraction. *Molecules*. 2020;25(24):5788. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules25245788>
- [56] Al-Naib UMB. A Brief Introduction to Porous Ceramic. In: *Recent Advances in Porous Ceramic*. IntechOpen; 2018 pp.1-10. doi: 10.5772/intechopen.74747