

## Exfoliación térmica de nitruro de carbono grafítico para fotólisis de agua

M. Rodríguez\*, M.F. Vega, E. Díaz-Faes, C. Barriocanal

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Oviedo

marta.r.b@incar.csic.es

Palabras clave: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, exfoliación, fotólisis, producción de H<sub>2</sub>.

### Introducción

El nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) es un semiconductor no metálico respetuoso con el medio ambiente con una excelente estabilidad térmica y una banda prohibida fácil de modificar. Estas características lo han convertido en una alternativa muy prometedora a los catalizadores metálicos en procesos fotocatalíticos destinados a la generación de hidrógeno. Sin embargo, a pesar de las buenas propiedades que posee, aún presenta algunas limitaciones tales como un área superficial baja o una rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados durante la reacción. La exfoliación térmica ha demostrado ser una buena estrategia para modificar la estructura electrónica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lo que permite mejorar su actividad fotocatalítica. Dong y colaboradores [1] observaron que el aumento de la temperatura de exfoliación de 450 °C hasta 550 °C aumentaba el área superficial de las nano hojas obtenidas de 27 a 151 m<sup>2</sup>/g, así como un aumento de la banda prohibida, asociado con la reducción del grosor de las capas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Con respecto a la influencia de la atmósfera en el tratamiento térmico, Baranowska y colaboradores [2] encontraron que el calentamiento a 500 °C durante 4h en atmósfera de H<sub>2</sub>, mejoraba la eficiencia fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> debido a la formación de vacantes nitrogenadas en la superficie que actúan como sitios activos, aumentando el área superficial y favoreciendo la movilidad de los pares electrón-hueco generados. Por otra parte, Li y colaboradores [3] demostraron que la velocidad de eliminación fotocatalítica del NO se duplicaba empleando las nano hojas obtenidas tras el tratamiento térmico del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en atmósfera de CO<sub>2</sub>.

El objetivo principal de este trabajo ha sido comparar el efecto de la atmósfera empleada (aire o CO<sub>2</sub>) en la exfoliación térmica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para su posterior utilización en fotólisis de agua.

### Experimental

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilizado en este trabajo se preparó mediante polimerización de melamina en un horno horizontal a 600 °C durante 2 h en atmósfera de aire. La exfoliación térmica se llevó a cabo en un rango de temperatura entre 540 y 600 °C durante 2 h tanto en atmósfera de aire como de CO<sub>2</sub>. Se estudió la estructura cristalina, porosidad, composición química y rango de absorción de los materiales obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno (BET), espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis). La producción de hidrógeno por fotólisis del agua (HER) se estudió empleando un reactor de vidrio Pyrex conectado a un cromatógrafo de gases.

### Resultados y discusión

Tras el tratamiento térmico se observó un aumento del área superficial de las muestras obtenidas en comparación con la del g-CN (26 m<sup>2</sup>/g). Los valores de la S<sub>BET</sub> fueron ligeramente mayores en el caso de las muestras tratadas en aire (60-84 m<sup>2</sup>/g) en relación a las tratadas en CO<sub>2</sub> (34-57 m<sup>2</sup>/g).

Otro de los cambios observado después de la exfoliación fue un aumento de la banda prohibida de energía, más acusado en el caso de las muestras tratadas en aire. Este aumento se debe al efecto del confinamiento cuántico debido a la reducción del grosor de las capas del g-CN. [4]

El análisis de los resultados obtenidos del FTIR-ATR y XPS indicó un aumento de los grupos N-Hx en las muestras tratadas térmicamente. Estos grupos favorecerían la interacción entre las capas a través de puentes de hidrógeno, disminuyendo la distancia entre ellas. Por otra parte, se observó un aumento de los grupos N-(C)<sub>3</sub> que indicaría un cambio en la estructura del g-CN que, tras la exfoliación, constaría de una red más larga de unidades triazina/tris-s-triazina conectadas por grupos N-(C)<sub>3</sub>. Estos resultados concuerdan con la disminución de la distancia entre capas calculada a partir de los datos de DRX.

Con respecto a la actividad fotocatalítica, las muestras tratadas en aire a 540 y 560 °C duplicaron la velocidad de producción de H<sub>2</sub> con respecto al g-CN. En el caso del tratamiento con CO<sub>2</sub>, si bien la actividad catalítica de las muestras exfoliadas mejora con respecto al g-CN, el aumento fue menor que para las muestras tratadas en aire (Figura 1).

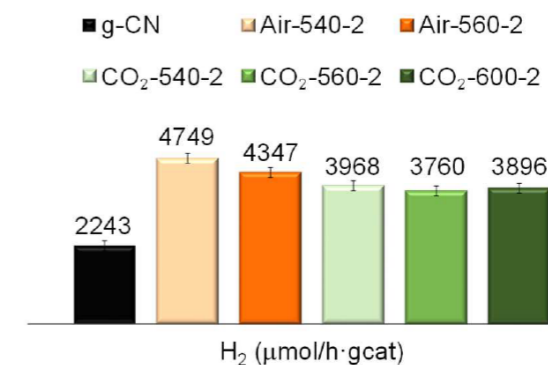


Figura 1. Velocidad de producción de H<sub>2</sub> del g-CN y las muestras tratadas térmicamente en aire y CO<sub>2</sub>.

### Conclusiones

Los mejores resultados de producción de hidrógeno se obtuvieron para las muestras tratadas en aire. En ningún caso se observaron cambios muy significativos al variar la temperatura de los ensayos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a FICYT y el CSIC por la financiación recibida para la realización de este trabajo, AYUD/2021/51705 (Grupin2021) y 202080E129, respectivamente.

### Referencias

- [1] F. Dong, Y. Li, Z. Wang, W.-K. Ho, Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets via thermal exfoliation, *Applied Surface Science*. 358 (2015) 393–403. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.034>.
- [2] D. Baranowska, T. Kędzierski, M. Aleksandrak, E. Mijowska, B. Zielińska, Influence of Hydrogenation on Morphology, Chemical Structure and Photocatalytic Efficiency of Graphitic Carbon Nitride, *International Journal of Molecular Sciences*. 22 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms222313096>.
- [3] Y. Li, W. Ho, K. Lv, B. Zhu, S.C. Lee, Carbon vacancy-induced enhancement of the visible light-driven photocatalytic oxidation of NO over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets, *Applied Surface Science*. 430 (2018) 380–389. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.054>.
- [4] M.R. Gholipour, F. Béland, T.-O. Do, Post-Calcined Carbon Nitride Nanosheets as an Efficient Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible Light Irradiation, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 213–220. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01282>.