

Sposób otrzymywania fotokatalizatora opartego na grafitowym azotku węgla zredukowanego wodorem

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fotokatalizatora opartego na grafitowym azotku węgla zredukowanego wodorem. Katalizator posiada również potencjał zastosowania w dziedzinach: fotokatalityczne otrzymywanie wodoru z wody.

W literaturze znane są przykłady fotokatalizatorów opartych na zredukowanym wodorem grafitowym azotku węgla. Jednocześnie raportowane materiały charakteryzują się skomplikowaną metodyką otrzymywania, która uniemożliwia ich dalsze komercyjne zastosowanie.

W publikacji X. Kang i in., Improving the photocatalytic activity of graphitic carbon nitride by thermal treatment in high-pressure hydrogen atmosphere, Progress in Natural Science: Materials International 28 (2018) 183-188, opisano fotokatalizator charakteryzujący się dobrymi właściwościami fotokatalitycznymi, jednak zastosowanie wysokiego ciśnienia ogranicza jego komercyjne zastosowanie. W metodzie tej wielowarstwowy grafitowy azotek węgla otrzymano w procesie polimeryzacji dicyjanoamidu w temperaturze 500 °C przez 4 godziny w piecu muflowym z dopływem powietrza. Szybkość grzania wynosiła 2 °C/min. Otrzymany materiał wygrzewano w temperaturze 400 °C pod początkowym ciśnieniem 5 MPa w atmosferze wodoru przez 1 – 120 godzin przy użyciu aparatury typu Sieverta.

Z publikacji X. Li i in., Hydrogenated Defects in Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution, The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 14938-14946, znany jest sposób otrzymywania fotokatalizatora opartego na zredukowanym grafitowym azotku węgla. W metodzie tej dicyjanoamid skalcynowano w atmosferze gazu obojętnego (N₂) w temperaturze 550 °C przez 4 godziny z szybkością grzania wynoszącą 2,2 °C/min, otrzymując wielowarstwowy grafitowy azotek węgla. Następnie tak otrzymany produkt poddano dalszemu wygrzewaniu w piecu rurowym w atmosferze gazu redukcyjnego (H₂) w temperaturze 550 °C przez 1 – 3 godziny ze stałą szybkością grzania 2 °C/min.

W publikacji P. Niu i in., Increasing the Visible Light Absorption of Graphitic Carbon Nitride (Melon) Photocatalysts by Homogeneous Self-Modification with Nitrogen Vacancies, Advanced Materials 26 (2014) 8046-8052, jako prekursor grafitowego azotku węgla wykorzystano dicyjanoamid, który kalcynowano w temperaturze 550 °C przez 4 godziny ze stałą szybkością grzania wynoszącą 2,3

°C/min. Następnie, otrzymany wielowarstwowy grafitowy azotek węgla wygrzewano w temperaturze 520-540 °C przez 2 godziny w atmosferze wodorowej.

W publikacji S. Zhang i in., g-C₃N₄ synthesized from NH₄SCN in a H₂ atmosphere as a high performance photocatalyst for blue light-driven degradation of rhodamine B, Royal Society of Chemistry, RSC Advances 10 (2020) 19669-19685, porównano aktywność fotokatalityczną serii grafitowych azotków węgla otrzymanych w jednoetapowej reakcji kalcynacji. Określono wpływ prekursora (rodanku amonu (AT), tiomocznika (T), dicyjanoamidu (D) i melaminy (M)) grafitowego azotku węgla, który wygrzewano w wysokotemperaturowym piecu do pirolizy w temperaturze w zakresie 400 – 550 °C przez 1 – 5 godzin z szybkością grzania 3 °C/min w atmosferze różnych gazów (Ar, H₂, CH₄, CO). AT-H₂-550-5 cechował się największą aktywnością fotokatalityczną w reakcji fotokatalitycznego rozkładu Rodaminy B pod wpływem światła niebieskiego. W przykładzie tym, wielowarstwowy grafitowy azotek węgla otrzymano poprzez bezpośrednią reakcję polimeryzacji prekursorów grafitowego azotku węgla w atmosferze wodoru.

Problemem technicznym do rozwiązania jest jednoczesne zmniejszenie kosztów, uproszczenie oraz zwiększenie bezpieczeństwa procesu otrzymywania grafitowego azotku węgla o zredukowanej ilości warstw, bez konieczności użycia podwyższonego ciśnienia.

Sposób otrzymywania fotokatalizatora opartego na grafitowym azotku węgla zredukowanego wodorem, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że eksfoliowany grafitowy azotek węgla wygrzewa się w atmosferze gazu redukcyjnego stanowiącego mieszaninę gazów złożoną objętościowo z 5 % H₂ i 95 % N₂ w temperaturze 400 °C przez 3,5 – 4,5 godzin.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość uzyskania fotokatalizatora o zwiększonej aktywności fotokatalitycznej. Zastosowanie atmosfery redukcyjnej podczas syntezy fotokatalizatorów zapewnia zwiększenie powierzchni właściwej fotokatalizatorów oraz przyczynia się do zahamowania procesu rekombinacji nośników ładunku na powierzchni fotokatalizatorów, tym samym podwyższając ich aktywność w reakcjach fotokatalitycznych. Otrzymany materiał charakteryzuje się wysoką wydajnością generowania wodoru w reakcji fotokatalitycznego rozkładu wody bez udziału ko-katalizatora.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania i na rysunku, gdzie Fig. 1 przedstawia obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego eksfoliowanego grafitowego azotku węgla redukowanym wodorem w temperaturze 400°C przez 4 godziny, Fig. 2 przedstawia obraz z mikroskopu sił atomowych eksfoliowanego grafitowego azotku węgla redukowanym wodorem w temperaturze 400°C przez 4 godziny, Fig. 3 przedstawia zależność ilości wytworzonego wodoru w reakcji fotokatalitycznego rozkładu wody od czasu, w obecności redukowanego eksfoliowanego grafitowego azotku węgla w temperaturze 400°C przez 4 godziny pod wpływem symulowanego światła słonecznego.

Przykład 1

Melaminę kalcynowano w piecu muflowym w temperaturze 550 °C przez 4 godziny ze stałą szybkością grzania 2°C/min ze stałym dopływem powietrza. Kolejno, 2 g otrzymanego grafitowego azotku węgla umieszczono pod chłodnicą zwrotną z kwasem azotowym (V) (HNO₃, 65 %) przez 3 godziny w temperaturze 80 °C. Następnie otrzymaną mieszaninę zneutralizowano, przemywając mieszaninę wodą destylowaną, a następnie osad odwirowano i suszono w temperaturze 65 °C. Tak otrzymany proszek ogrzewano w temperaturze 250 °C przez 2 godziny w atmosferze gazu obojętnego, otrzymując eksfoliowany grafitowy azotek węgla jako ostateczny produkt.

250 mg eksfoliowanego grafitowego azotku węgla umieszczono w ceramicznej łożeczce, którą następnie umieszczono w piecu rurowym. Materiał wygrzewano w temperaturze 400 °C przez 3 godziny 30 minut w atmosferze mieszaniny gazów (5 % H₂ + 95 % N₂). Po upływie tego czasu mieszanina została ochłodzona samoistnie do temperatury pokojowej.

Przykład 2

Eksfoliowany grafitowy azotek węgla otrzymano jak w przykładzie 1.

250 mg eksfoliowanego grafitowego azotku węgla umieszczono w ceramicznej łożeczce, którą następnie umieszczono w piecu rurowym. Materiał wygrzewano w temperaturze 400 °C przez 3 godziny 50 minut w atmosferze mieszaniny gazów (5 % H₂ + 95 % N₂). Po upływie tego czasu mieszanina została ochłodzona samoistnie do temperatury pokojowej.

Przykład 3

Eksfoliowany grafitowy azotek węgla otrzymano jak w przykładzie 1.

250 mg eksfoliowanego grafitowego azotku węgla umieszczono w ceramicznej łożeczce, którą następnie umieszczono w piecu rurowym. Materiał wygrzewano w temperaturze 400 °C przez 4 godziny 10 minut w atmosferze mieszaniny gazów (5 % H₂ + 95 % N₂). Po upływie tego czasu mieszanina została ochłodzona samoistnie do temperatury pokojowej.

Przykład 4

Eksfoliowany grafitowy azotek węgla otrzymano jak w przykładzie 1.

250 mg eksfoliowanego grafitowego azotku węgla umieszczono w ceramicznej łożeczce, którą następnie umieszczono w piecu rurowym. Materiał wygrzewano w temperaturze 400°C przez 4 godziny 30 minut w atmosferze mieszaniny gazów (5 % H₂ + 95 % N₂). Po upływie tego czasu mieszanina została ochłodzona samoistnie do temperatury pokojowej.

Materiał otrzymany według przykładów od 1 – 4 charakteryzuje się zdolnością do fotokatalicznego otrzymywania wodoru z wody w taki sposób, że materiał został umieszczony w wodzie zawierającej odpowiednią ilość trietanolaminy (TEOA), po czym rozpoczęto proces naświetlania. Stwierdzono, że ilość wyprodukowanego H₂ dla każdej modyfikacji (zależności od czasu wygrzewania) jest zbliżona i wynosi około 20 μmol/g po 4 godzinach od momentu rozpoczęcia naświetlania reaktora symulowanym światłem słonecznym uzyskanym przy pomocy lampy ksenonowej o mocy 150 W wyposażonej w filtr (A. M. 1,5 G). Proces fotokatalicznego rozkładu wody prowadzono bez użycia dodatku w postaci ko-katalizatora (np. Pt).