Agyagásvány alapú grafitos szén-nitrid kompozit fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata

Synthesis and characterization of clay-mineral-based graphitic carbon nitride composite photocatalysts

ZSIRKA Balázs[1], FÓNAGY Orsolya[2], VÁGVÖLGYI Veronika[1]

[1] Pannon Egyetem, Mérnöki Kar Természettudományi Központ,
Analitikai Kémia Kutatócsoport

[2] Pannon Egyetem, Mérnöki Kar Természettudományi Központ,
Környezeti és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoport
8200 Veszprém Egyetem u. 10.

E-mail: zsirka.balazs@mk.uni-pannon.hu

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is a viable option for the removal of a wide range of environmental pollutants, especially in environmental technologies, combining efficiency with green chemistry principles. Advantageous practical application desires reusable, robust, non-toxic and cheap photocatalysts which are preferably excitable by natural sunlight. Graphitic carbon nitride (g-CNx) is a non-toxic, environmentally friendly *n*-type semiconductor with a band-gap of ca. 2.7 eV (459 nm), making it susceptible for adsorbing sunlight. Major disadvantages are the fast recombination of photoinduced electrons and holes, low quantum efficiency and low specific surface area. Some of these could be countered by appropriate synthesis control and composite formation. The clay mineral kaolin is an abundant, natural and inexpensive raw material, with miniscule intrinsic photocatalytic activity and a promising potential for being catalyst-support. Photochemically active graphitic carbon nitride can be in-situ synthesized onto their surface, which could significantly reduce charge recombination and enhance their catalytic performance, and potentially improve catalyst recoverability after use in heterogeneous photocatalysis.

In our work, kaolin-based graphitic carbon nitride composite photocatalysts were synthesized from a commercially available kaolin via the in-situ thermal polycondensation of urea precursor. The effect of different synthesis parameters, such as annealing temperatures (450-600 °C) and initial urea masses (15-20 g) were investigated. Successful synthesis of nitrogen-rich g-CNx was verified by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). Structural alteration of kaolinite, the major constituent of the applied kaolin, to metakaolinite was identified as thermal dehydroxylation took place at elevated temperatures (> 400°C). Graphitic carbon nitride content of the composites and thermal stability were determined by thermal analysis (TG-DTG) and CHN analysis, while specific surface area (BET-SSA) was determined by nitrogen adsorption. Composite synthesis resulted in the synergistic improvement of specific surface area. Optical band gaps were determined by UV-Vis-DRIFT, validating the affinity to absorb part of the visible sunlight. In presence of kaolin, the in-situ thermal polycondensation of g-CNx was significantly affected as its yield decreased with increasing kaolin content. Photo-induced catalytic activity was investigated by the degradation of aqueous 4-nitrophenol test compound and the evolution of hydroxyl radical using a coumarin radical scavenger compound, with UV (λ_{max} = 365 nm) and artificial solar light irradiation.

Keywords: kaolin, graphitic carbon nitride, composite photocatalyst, structural elucidation, photocatalytic activity

ÖSSZEFOGLALÓ

A heterogén fotokatalízis egy ígéretes környezettechnológiai lehetőség széleskörű szennyezők ártalmatlanításában, amely a hatékonyságot a zöld kémia alapelveivel kombinálhatja. A kedvező gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából az újra használható, robusztus, nem toxikus és olcsó

fotokatalizátorok a kedvezők, amelyek célszerűen természetes napfénnyel is gerjeszthetők. A grafitos szén-nitrid (g-Nx) egy nem toxikus, *n*-típusú félvezető, amelyet a tiltott sáv szélessége miatt (2,7 eV, kb. 459 nm) gerjeszthető környezeti napfénnyel. Hátránya a gyors fotoindukált elektron-lyuk töltésrekombináció, alacsony kvantum hatékonyság, kis fajlagos felület. A hátrányok részben kompenzálhatók megfelelő szintézis kontroll és kompozitképzés alkalmazásával. A kaolin egy nagy mennyiségben előforduló természetes agyagásvány, amelyet olcsó ipari nyersanyagként is hasznosítanak. Kedvezően alkalmazható katalizátor hordozónak, önmagában is, bár kismértékű, de fotokatalitikus aktivitással rendelkezik. Grafitos szén nitrid in-situ kialakítható a kaolinok felületén, amely csökkentheti a töltésrekombinációt, jelentősen növelheti fotokatalitikus aktivitásukat és a katalizátor visszanyerési hatékonyságot a heterogén katalitikus folyamatban.

Munkánk során karbamid prekurzor termikus polikondenzációjával állítottunk elő grafitos szén-nitrid kompozit fotokatalizátorokat egy kereskedelmi kaolin felhasználásával. Vizsgáltuk a hőkezelési hőmérséklet (450-600 °C) és a kiindulási karbamid (15-20g) szintézis paraméterek módosításának hatását. A nitrogénben Gazdag szén nitrid szerkezet sikeres előállítását porröntgendiffrakció (XRD) és infravörös spektroszkópia (FTIR-ATR) alkalmazásával igazoltuk. A szintézis során lejátszódott a kaolin fő alkotóelemét képző kaolinit metakaolinitet eredményező termikus dehidroxillációja. A kompozitok grafitos szén nitrid tartalmát és hőstabilitását termikus analízis (TG/DTG) és CHN eleme analízis segítségével minősítettük. A fajlagos felületet (BET-SSA) nitrogén adszorpció segítségével határoztuk meg. A kompozitképzés eredményeként a fajlagos felület szinergikus növekedését tapasztaltuk. Az UV-Vis-DRIFT módszerrel számított optikai tiltott sáv igazolta, a kompozitok természetes napfény elnyelő képességét és gerjeszthetőségét. Megfigyeltük, hogy a kompozitok kiindulási kaolin tartalmának növekedése jelentősen csökkentette az in-situ képződő grafitos szén nitrid hozamát. Az UV (λ_{max} = 365 nm) és mesterséges napfény hatására bekövetkező fotoindukált katalitikus aktivitást folyadékfázisú 4-nitrofenol tesztvegyület degradációján keresztül vizsgáltuk, a képződött hidroxil-gyökök mennyiségét kumarin gyökbefogó vegyülettel követtük nyomon.

Kulcsszavak: kaolin, grafitos szén nitrid, kompozit fotokatalizátor, szerkezetminősítés, fotokatalitikus aktivitás