

BIZMUT-VANADÁT FOTOKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS STABILITÁSVIZSGÁLATA

Zsolt Kása^{1*}, Zsolt Pap^{1,2}, Klára Hernádi³, Lucian Baia^{2,4}

¹Research Group of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Science and Technology, University of Szeged, Szeged, HUNGARY

²Institute of Interdisciplinary Research in Bio-Nano Sciences, Babeş-Bolyai University, Cluj-Napoca, ROMANIA

⁴ Department of Applied and Environmental Chemistry, University of Szeged, Szeged, HUNGARY

³Faculty of Physics, Babeş-Bolyai University, Cluj-Napoca, ROMANIA
e-mail: kasa.zsolt@chem.u-szeged.hu

Abstract

In this study, bismuth vanadate with different cube-like structured morphologies were crystalized by one-step hydrothermal method with pH modulation without additives. The as-prepared BiVO₄ products were systematically characterized with various techniques to prove their crystallographic, morphological, chemical and optical properties. The photocatalytic activities of the synthesized BiVO₄ were assessed by the photodegradation of rhodamine B (RhB) and oxalic acid under UV and visible light irradiation. The recyclability was investigated as well and found that the bismuth vanadate microcrystals were transformed.

Bevezetés

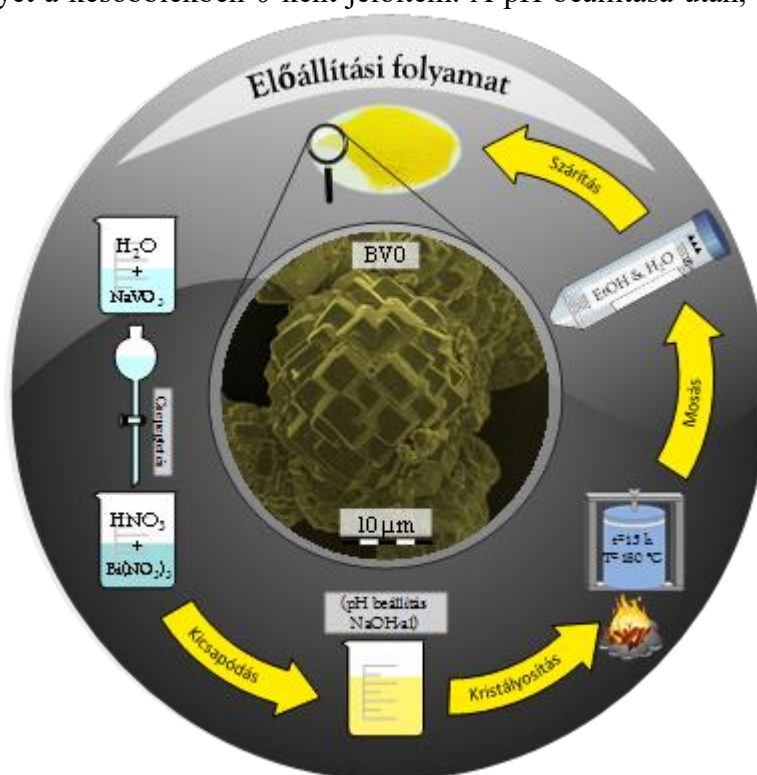
A fotokatalízis a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOP's) egyik fajtája, egy alternatív vízisztítási eljárás, mely során egy félvezető fotokatalizátor segítségével képesek lehetünk a vízben vagy a levegőben lévő, nehezen eltávolítható szerves szennyező anyagokat lebontani, ideális esetben széndioxiddá, vízzé, valamint szervesetlen ionokká oxidálni [1]. A folyamat lényege, hogy ha egy félvezető részecskét a megfelelő energiájú elektromágneses sugárzással gerjesztünk, akkor a vegyérték sávból a vezetési sávba „kényszerítünk” egy elektront, ez által hátramarad egy pozitív töltésű „lyuk”. Ez az „elektron-lyuk” pár képes a felület közelében lévő szerves szennyezőket gyökös folyamatok által oxidálni [2]. Fontos, hogy ha megfelelően megválasztott félvezetőt alkalmazunk (például titán-dioxid, volfrám-trioxid, bizmut oxid tartalmú vegyesoxidok), akkor a folyamat elindításához kizárólag csak napfényre van szükség. A kiválasztott katalizátor esetében elvárás, hogy kedvező fizikai-kémiai, optikai, és morfológiai tulajdonságokkal rendelkezzen, melyek szorosan összefügghetnek a fotokatalitikus aktivitással. Így, ha képesek vagyunk a számunkra kedvező irányba módosítani a félvezető kristály tulajdonságait, mint például a méretét, alakját, fajlagos felületét, kristályfázisát, akkor a fotokatalitikus degradációs kapacitás nagymértékben megnövelhető [3]. E tulajdonságok a szintéziselegy pH-jának változtatásával, adalékanyagok hozzáadásával, vagy éppen utólagos hőkezeléssel befolyásolhatók. Ezt nevezzük irányított kristályosításnak, melynek lényege, hogy egy adott előállítási/kristályosítási paramétert optimalizálunk, így a fotokatalizátor egy kedvező tulajdonságát kihangsúlyozzuk, ez által növelve meg a katalizátor hatékonyságát.

A bizmut-vanadát egy olyan bizmut-oxid tartalmú vegyesoxid, mely könnyen előállítható, kelően olcsó, valamint a tiltott sáv szélessége elég kicsi ahhoz, hogy látható fényben gerjeszhető legyen. Mindemellett az irányított kristályosítás könnyen megvalósítható

a szintéziselegy pH-jának befolyásolásával [4] [5]. Ugyanakkor előzetes vizsgálataink arra engedtek következtetni, hogy a katalizátor egyes szerves anyagokkal/savakkal szemben UV megvilágítás mellett korántsem elég stabil ahhoz, hogy hatékonyan használható legyen ipari körülmények között

Kísérleti rész

Munkám során hidrotermálisan állítottam elő különböző morfológiájú bizmut-vanadát mikrorészecskéket. Az irányított kristályosítást a szintéziselegy pH-jának változtatásával értem el. A mikrorészecskék előállítását az alábbi recept szerint történt: 2,5 mmól bizmut-nitrát pentahidrátot ($\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) feloldottam 55,7 mL 2 mólos salétromsavban (A oldat). Ezalatt egy másik edényben 2,5 mmól nátrium-metavanadátot (NaVO_3) oldottam fel 55,7 mL nagy tisztaságú Milli-Q vízben (B oldat), majd 30 perc kevertetés után hozzácepegettem az A oldatot. További 30 perc kevertetés után 0,2 mólos, 2 mólos, valamint 20 mólos NaOH oldattal beállítottam a pH-t. A pH értékek a következők voltak: 1, 2, 3, 5, 7, és 9. A NaOH mentes oldat pH-ja ~0,7 volt, melyet a későbbiekben 0-ként jelöltem. A pH beállítása után, a kicsapódó sárga, amorf bizmut-vanadát szuszpenziót egy acél köpenyes teflon autoklávba töltöttem, majd 15 órára 180 °C-ra programozható szárítószekrénybe tettem. A hidrotermális kezelést követően az autoklávot szobahőmérsékletre hűtöttem és a keletkező kristályos bizmut-vanadát abszolút etanollal és Milli-Q vízzel mostam és 40 °C-on 12 órán át szárítottam. A mintákat a következő képpen kódoltuk: BV0-tól BV9-ig, ahol a BV a kristályos bizmut-vanadatra utal, míg a szám, a beállított pH értéket jelöli. A szintézis vázlata, valamint a pH beállítás nélküli minta pásztázó elektronmikroszkópos felvétele az 1. ábrán látható.



1. ábra BiVO_4 előállítása

Fotokatalizátorok jellemzése

A kristályos anyagokat számos anyagvizsgálati módszerrel jellemeztük: pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), röntgendiffraktometria (XRD), valamint diffúz reflexiós spektroszkópia (DRS).

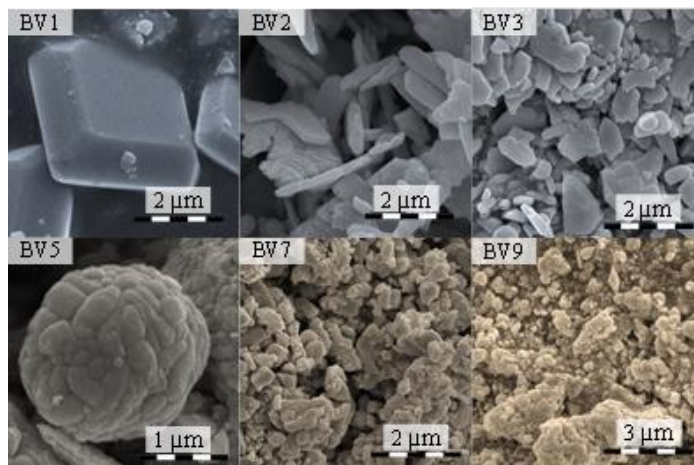
A létrehozott anyagok fotokatalitikus aktivitását látható fény megvilágítása mellett teszteltem 25 °C-on. A fényforrás 4 darab 24 W-os hagyományos energiatakarékos izzó volt ($\lambda_{\text{max}} > 400 \text{ nm}$). A modellszennyező egy festékanyag, a rhodamin B, valamint oxálsav volt. A tesztek során 100 mg fotokatalizátort szuszpendáltam 100 mL, $1 \cdot 10^{-5}$ M-os rhodamin B oldatban, vagy $5 \cdot 10^{-4}$ M-os oxálsav oldatban, majd 30 percig sötétben kevertettem, hogy a

szorpciós folyamatok egyensúlyba kerüljenek. A lámpák felkapcsolását követően 30 percenként mintát vettem, amelyet lecentrifugáltam. A rhodamin B mennyiségének változását UV-vis spektrofotométerrel követtem nyomon (detektálási hullámhossz = 553 nm), míg az oxálsav fogyását nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás elválasztástechnikával határoztam meg. A detektálás hullámhossza ekkor 206 nm volt.

Eredmények és értékelésük

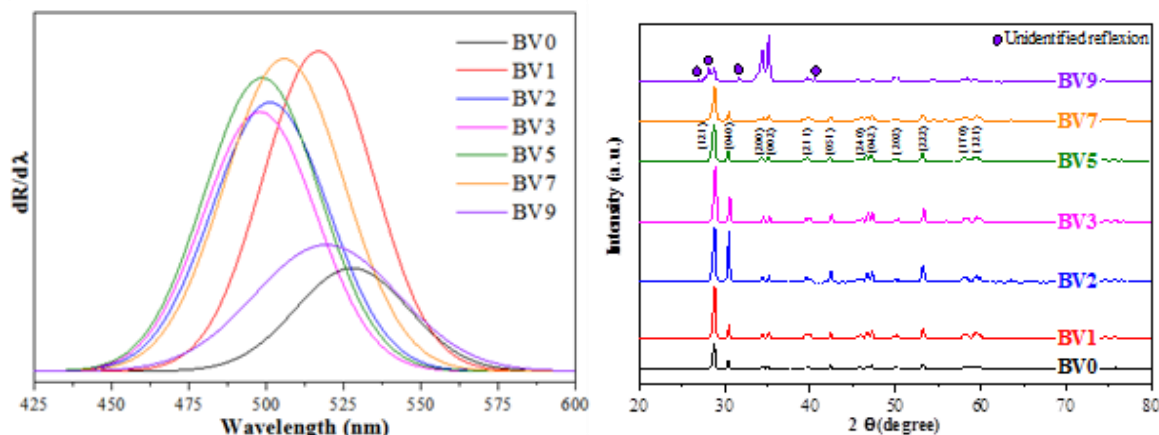
A fent felsorolt mérés technikákkal vizsgáltuk meg a keletkezett részecskéket, hogy többet megtudjunk a morfológiáról, a kristálytani és optikai tulajdonságairól, valamint az anyagok fotokatalitikus tulajdonságairól.

A SEM felvételekből egyértelműen látszik (2. ábra), hogy extrém alacsony pH-n (BV1) hasonló morfológia alakul ki, mint a NaOH-ot nem tartalmazó bizmut-vanadát (1. ábra-BV0), azonban itt az egyedi lapok összenövése nem figyelhető meg. A pH emelkedésével ez a jól definiált struktúra fokozatosan eltűnik. 5-ös pH-nál (BV5) az egyedi részecskék gömb alakba történő rendeződése figyelhető meg, mely semleges és bázikus szintézis körülmények között ismét megszűnik.



2. ábra SEM felvételek

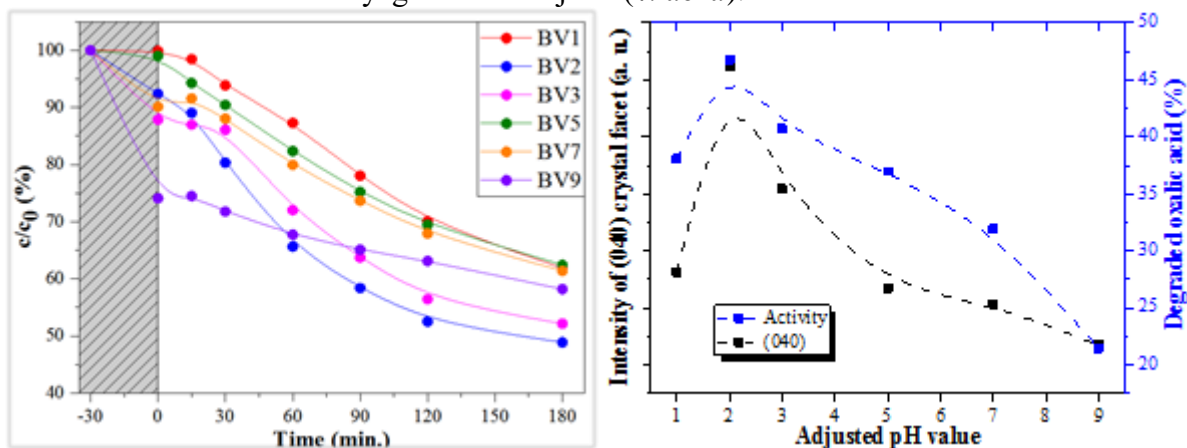
Felvettük a minták diffúz reflexiós spektrumait, ami során azt tapasztaltuk, hogy a derivált spektrumok elnyelési maximuma a pH változtatásával fokozatosan az UV fény tartományába tolódik el („blue-shift”), ám ez a tendencia a semleges és bázikus pH közelében megfordul. Ez korrelál a felvett porröntgen diffraktogramokkal, ahol megfigyelhető, hogy a (040)-ás kristályoldalhoz tartozó reflexió aránya drasztikusan lecsökken, pH=9 esetén már a (200)-ás és a (002)-es kristályoldal aránya a domináns. Mindemellett egy további reflexió jelenik meg, melyet eddig még nem sikerült beazonosítani.



3. ábra Jobbról: derivált DRS spektrumok; balról: röntgen diffraktogramok

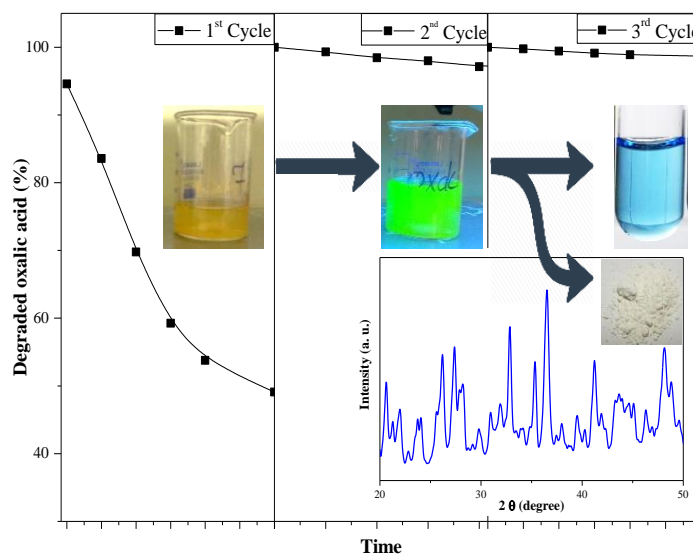
Ezt követően megvizsgáltuk a minták fotokatalitikus aktivitását két modellszennyező esetben. Jól látszik, hogy a szintéziselegy pH-ja nagyban befolyásolja a keletkező anyag

fotokatalitikus aktivitását, mely összefügg a (040)-ás kristályoldal intenzitásával, ugyanis ez az oldal felelős a szerves anyagok oxidációjáért (4. ábra).



4. ábra Jobbról: Rhodami B bomlásgörbe; balról: (040)-ás reflexiójának intenzitása és az elbontott oxálsav mennyiségének viszonya

Ugyanakkor észrevehető volt, hogy az oxálsavval végzett kísérletek esetében a szintelen oxálsav oldat megkékül, s a katalizátor kifehéredik, mely UV megvilágítás és töményebb oxálsav oldat esetében még intenzívebb volt (5. ábra). A kékülés arra utalt, hogy vanadil ionok (VO^{2+}) kerülnek az oldat fázisba, melyet kálium-permanganátos titrálással be is bizonyítottunk. Ezzel egyidőben az átalakult fehér szilárd anyagot porröntgennel vizsgáltuk meg, s adatbázis segítségével sikerült beazonosítani, hogy bizmut-oxalát keletkezett. Érdekes módon a rhodamin B-vel végzett kísérleteknél a katalizátor mindvégig stabil maradt, amit az újrafelhasználhatósági kísérletek is bizonyítottak.



5. ábra BiVO₄ stabilitásának vizsgálata oxálsav oldatban

Következtetés

Munkám során sikeresen állítottam elő azonos kristályfázisú, de eltérő hierarchikus szerkezetű és tulajdonságú bizmut-vanadát kristályokat. A keletkező részecskék alakjának és a (040)-ás kristályoldal arányának változtatását kizárólag a szintéziselegy pH-jának beállításával

értem el. Az eredmények alapján elmondható, hogy a fotokatalitikus aktivitás szorosan összefügg a (040)-ás kristályoldal arányával. Ugyanakkor bebizonyosodott, hogy a részecskék nem minden szerves anyaggal szemben ellenállóak. Oxálsav jelenlétében a besugárzott UV fény energiája nem az oxálsav fotokatalitikus degradációra, hanem a bizmut-vanadát átalakulására fordítódik, mely során a vanadil ionok kijutnak az oldatba. Ez bizonyítja, hogy a fotokatalizátor stabilitása anyagfüggő.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm a támogatást a Campus Mundi Programnak (EFOP-3.4.2-VEKOP/15-2015-00001) a Svájci Hozzájárulásnak (SH/7/2/20), az indiai TÉT pályázatnak (TÉT_15_IN-1-2016-0013) és a GINOP pályázatnak (GINOP-2.3.2-15-2016-00013). Pap Zsolt köszönetet mond a Magyar Tudományos Akadémia Prémium Posztdoktori pályázatának az anyagi támogatásért.

Hivatkozások

- [1] S. Malato, J. Blanco, A.R. Fernandez-Alba, A. Aguera, *Chemos.* 2000, **40** p. 403
- [2] L. Järup, *Brit. Med. Bull.* 2003, **68** p. 167.
- [3] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Chemos.* 2002, **48**. p. 1047.
- [4] G. Zhao, W. Liu, M. Dong, W. Li, L. Chang, *D. 'n Pig.*, 2016, **134**, p. 91.
- [5] T. Das, X. Rocquefelte, R. Laskowski, L. Lajaunie, S. Jobic, P. Blaha, K. Schwarz, *Mat., Chem. of Mat.*, 2017, **29** p. 3380..