

Chimica | Acta Scientiarum Transylvanica, 25/3, 2017.

WO₃-TiO₂ alapú félvezető nanoanyagok alkalmazása, mint fotokatalizátor színezékek eltávolítására

Székely István^{1,2,*}, Boga Bíborka³, Csavdári Alexandra³,
Kovács Gábor^{1,2}, Pap Zsolt^{1,2,4}, Monica Baia^{1,2}, Hernádi Klára⁴

¹ Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika Kar, Kolozsvár, Mihai Kogălniceanu utca, nr. 1, Cluj-Napoca, RO-400084, tel:40-264-405300, fax:40-264-591906. <http://phys.ubbcluj.ro>, phys@phys.ubbcluj.ro

² Interdiszciplináris Bio-Nano Tudományok Intézete, Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár Treboniu Laurian utca 42, Cluj-Napoca, RO-400271, tel:40-264-405300, fax:40-264-591906 <http://bionanosci.institute.ubbcluj.ro>, bionanosci@bionanosci.ro

³ Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Kolozsvár, Arany János utca, nr. 11, Cluj-Napoca, RO-400028, tel:40-264-593833, fax:40-264-590818 <http://chem.ubbcluj.ro>, chem@chem.ubbcluj.ro

⁴ Szegedi Tudományegyetem, Környezetkémiai Kutatócsoport, Természettudományi és Informatika Kar, Aradi vértanúk tere 1, Szeged, HU-6720 <http://www.sci.u-szeged.hu>, tkdh@sci.u-szeged.hu *szistike@yahoo.com

Kivonat

A kutatásunk során különböző alakú WO₃ fotokatalizátort (lemezes, rúd-szerű és csillag alakú) sikerült előállítani több prekursorból hidrotermális kezelés során. Ezekből a WO₃ nanokristályokból kompozit rendszereket állítottunk elő TiO₂-al (Evonik Aeroxide P25) mechanikus keverés által. Ezeket a félvezetőket jellemeztük röntgen diffraktométerrel (XRD), pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és diffúz reflexiós spektrofotométerrel (DRS). Ezek az eljárások segítettek alaposan jellemezni a kristályok morfológiáját és szerkezeti tulajdonságait. A WO₃/TiO₂ kompozit rendszerek fotoaktivitását metil-narancs bontásával mértük fel UV fénysugárzás alatt.

Kulcsszavak: Volfrám-trioxid, hidrotermális hőkezelés, színezék eltávolítás, WO₃/TiO₂ kompozit.

Bevezető

Modern idők aktuális problémája a környezetünk szennyezése, de ezek közül egyik legfontosabb a vízszennyezés. Vizeink tisztasága nem csak az emberiségnek fontos, hanem a Földön a többi élőlénynek is. Több eljárás ismert már a vizek tisztítására, ezek lehetnek fizikai, kémiai, biológiai, mikrobiológiai, illetve biokémiai eljárások, de nagy részük vagy túl költséges vagy nem túl hatékony. A heterogén fotokatalízis egy alternatív megoldást kínál ezeknek a problémáknak a megoldására, amely során a szerves szennyezőanyagok (színezékek, peszticidek, növényvédőszer) CO_2 -ra és vízre bomlanak (teljes mineralizáció). Ennek az újszerű technológiának az előnyei, hogy környezetbarát, hatékony, illetve költséghatékony [1]. A heterogén fotokatalízis lényege, hogy a megfelelő hullámhosszúságú fényvel gerjesztett félvezető (fotokatalizátor) (TiO_2 , ZnO , WO_3 , FeO vagy NiO) felületén közvetlenül vagy közvetve oxidálódnak a szerves vegyületek. A leggyakrabban használt félvezető a heterogén fotokatalízisben a kereskedelmi TiO_2 -ok (Evonik Aeroxide P25) mivel ez a leghatékonyabb a szerves szennyezők lebontására, ultraibolya fénysugárzás mellett.

A félvezetők egy bizonyos szélességű tiltott sávval rendelkeznek, amit eV-ban fejezünk ki. Ez az érték azt mutatja, hogy mekkora energiát (fény-sugárzást) kell, befektessünk azért, hogy a félvezető elektronjai a vezetési elektronsávba jussanak, így a lyuk-elektron (e^- , h^+) töltések szeparálódása lejátszik. Ezek a spécieszek részt vehetnek redoxi reakciókban, amely során $\bullet\text{OH}$ -ök keletkeznek, amelyeket hasznosítani lehet szerves anyagok lebontására.

A TiO_2 tiltott sáv szélessége $\approx 3,2$ eV, (a WO_3 -é $\approx 2,6$ eV), ezért a TiO_2 hatékonyságát növelni lehet különböző alakú WO_3 nanokristályokkal kompozit rendszerekben [2]. Mivel a TiO_2 ultraibolya fénysugárzás alatt a leghatékonyabb, valamint a WO_3 a látható fénysugárzás alatt aktívabb, ezért a kompozit rendszernek az a lényege, hogy a napfény minél tágabb hullámhossz tartományban rendelkezésre álló fotonjait is hasznosítani tudjuk. A WO_3 - TiO_2 kompozitban a TiO_2 -nak elektrondonor, a WO_3 -nak pedig elektron akceptor szerepe van. Ezeket a kompozitokat több területen lehet alkalmazni, mint például fotokatalizátor, gázszenzor és nedvesség szenzor [3, 4].

A WO₃ félvezető alkalmazhatósága, mint fotokatalizátor

A mindennapokban a WO₃-nak számos alkalmazása ismert. Az elmúlt években a volfrám-trioxidot az elektrokromatikus vagy úgynevezett „okos ablakok”-ba építették be. Ezek az ablakok a fényáteresztést állítani lehet a feszültség szabályozásával, kontrollálva az ablakon áthaladó hő és fény mennyiségét [5]. A WO₃ egy fontos félvezető, amelynek a tiltott-sáv szélessége 2,6 eV [6]. A WO₃ körülbelül 480 nanométer hullámhosszon (kék szín) nyeli el a fényt, savas és oxidatív körülmények között stabil és nem mérgező. Annak ellenére, hogy a fotokatalitikus aktivitásuk viszonylag alacsony, néhány közleményben (TiO₂-hoz viszonyítva) szerves szennyezők fotokatalitikus bontásával próbálkoztak. Azonban a volfrám-trioxid fotokatalitikus aktivitását jelentősen javítani lehet megfelelő félvezető/nemesfém nanorészecskékkel mint például Pt, Pd vagy TiO₂ [7]. Soumya Kanti Biswas és kollégái hidrotermális módszerrel előállítottak „virág” alakú WO₃ nanokristályokat, ammonium-metavolframát-hidrátból kiindulva. Az így előállított félvezetőket fotoanódok készítésére használták, fotoelektrokémiai cellákban. Vizsgálták az így előállított nanokristályok fotokatalitikus aktivitását, illetve hidrogénfejlesztő képességét WO₃-Pt komplexben. Arra a következtetésre jutottak, hogy az általuk előállított WO₃ anyagok jobb fotokatalitikus aktivitást mutatnak, mint a más alakú volfrám-trioxidok [9, 10].

Xianghong Liu és társai volfrám-trioxid nanoszálakat állítottak elő hidrotermális úton Na₂WO₄·2H₂O-ból kiindulva és ezek gázszenzor képességét vizsgálták, a modell vegyületek metanol és etanol voltak. Vizsgálták a WO₃ és a WO₃-Pt komplex rendszerek hidrogén gázfejlesztő képességét. Munkájuk során az elért eredmények azt mutatták, hogy a WO₃-Pt kompozitok nagyobb hatásfokkal érzékelik a metanolt és etanolt, mint a WO₃ nanoszálak [11].

Liang Zhou és társai volfrám-trioxid nanokorongokat (amelyek nanolemezekből tevődnek össze) állítottak elő volfrámsavból hidrotermális módszerrel, vizes peroxo-polivolfrámos sav oldatot hidrotermálisan kezelve. A kutatásuk során a kísérleti paraméterek befolyását vizsgálták a WO₃ morfológiájára és kristályfázisára. Arra a következtetésre jutottak, hogy ha a hidrotermális kezelést 100 – 200 °C között végzik, akkor az előállított nanokorongoknak ortorombikus kristályfázisa lesz, viszont, ha nem adnak a volfrámsavhoz H₂O₂-ot akkor a nanolemezek kristályfázisa monoklin lesz [12]. Továbbá vizsgálták a WO₃ fotokatalitikus aktivitását (oxálsav vizes ol-

datának a bontásával), de messze elmaradt a várt értékektől. Kompozitokat ($\text{WO}_3 + \text{P25}$) és komplexebb kompozit rendszereket ($\text{WO}_3 + \text{Au/Pt}$) alkotva a WO_3 fotokatalitikus aktivitása érezhetően megnőtt [8].

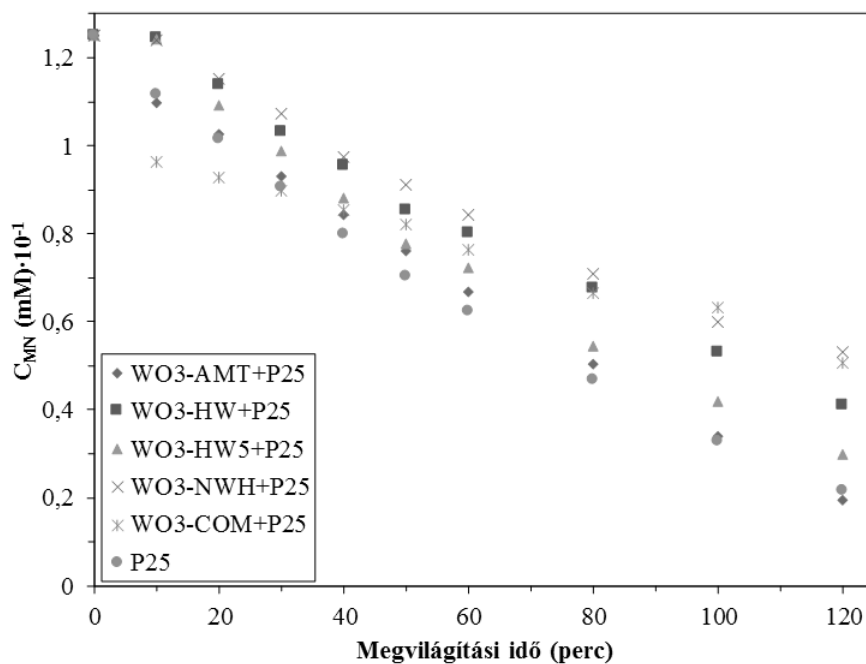
Anyagok és módszerek

Az előállított félvezetők jellemzése pásztázó elektronmikroszkóp (SEM), porröntgen diffraktométer (XRD) és diffúz reflexiós spektrofotométer (DRS) műszerek segítségével valósult meg. Ezekből a WO_3 félvezetőkből kompozit rendszereket állítunk elő a következő módon: mechanikus keverés által, összetételük pedig 76% TiO_2 – 24% WO_3 volt. A kísérletekhez egy UV fényvel működő fotoreaktort használtunk. A fotokatalitikus aktivitás meghatározására ultraibolya fényben 6×6 W fluoreszcens, alacsony nyomású higany gőz lámpával ellátott fotoreaktort használtunk ($\lambda_{\text{max.}} = 365$ nm). A kísérleti paraméterek minden esetben a következők voltak: $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ szuszpenzió töménység (100 mL-ben 100 mg szuszpendált katalizátor), folytonos levegőáram ($45\text{--}60\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ hozam) és folytonos keverés. Meghatározott időintervallumonként mintát vettünk, az első órában 10 percenként, a második órában 20 percenként, 1,0 - 1,5 mL-t, majd ezeket centrifugáltuk 8000 fordulat/perc sebességgel, illetve $0,02\ \mu\text{m}$ pórusú Wattmann szűrővel szűrtük. A metil narancs kezdeti koncentrációja minden esetben $125\ \mu\text{M}$ volt.

Eredmények

Kísérleteink célja eltérő alakú WO_3 nanokristályok szintézise volt, különböző prekursorokból (H_2WO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidrotérmális módszerrel, illetve ezek alaktani, szerkezeti és optikai vizsgálata. További célunk az volt, hogy az előállított nanoanyagokat fotokatalizátorként vizsgáljuk, tisztán és kereskedelmi TiO_2 -al kompozitban, metil-narancs lebontására ultraibolya fényben.

Az 1. ábrán a metil-narancs bomlása van ábrázolva UV fénysugárzás alatt WO_3 - TiO_2 kompozit rendszerekkel illetve ipari TiO_2 -al, amely referenciaként volt használva. Azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kompozit rendszerek különböző fotoaktivitást mutattak. Az egyik legfontosabb tulajdonság, hogy 1 óra elteltével a metil narancs koncentrációja lineárisan csökkent. Két óra után a WO_3 -NWH+P25 57,7 %, a WO_3 -COM+P25 – 59,5



1. ábra: Metil-narancs bontása UV fénysugárzás alatt WO₃-TiO₂ kompozit rendszerekkel.
 Fig. 1. Decomposition of methyl-orange by UV light with the WO₃-TiO₂ composite systems.

| Minta | WO ₃ szerkezet | | Tiltottsáv szélesség (eV) | ηMN (%) | r _o , MN (mM·perc ⁻¹) |
|----------------------------|---------------------------|------|---------------------------|---------|--|
| | *MK | #HPH | | | |
| P25 | – | – | 3,11 | 82,8 | 2,26 |
| WO ₃ -HW5 | 36,3 | 63,6 | 2,69 | 0 | – |
| WO ₃ -HW | 9,3 | 90,6 | 2,75 | 0 | – |
| WO ₃ -NWH | 0 | 100 | 2,69 | 0 | – |
| WO ₃ -AMT | 100 | 0 | 2,25 | 0 | – |
| WO ₃ -COM | 100 | 0 | 2,61 | 0 | – |
| P25 + WO ₃ -HW5 | – | – | 3,04 | 76,3 | 1,06 |
| P25 + WO ₃ -HW | – | – | 3,00 | 67,3 | 1,01 |
| P25 + WO ₃ -NWH | – | – | 2,97 | 57,7 | 0,35 |
| P25 + WO ₃ -AMT | – | – | 3,10 | 84,6 | 1,55 |
| P25 + WO ₃ -COM | – | – | 2,94 | 59,5 | 5,02 |

%, a WO_3 -HW+P25 – 67,3 %-át távolította el a metil narancs színezéknek. A két leghatékonyabb nanokompozit rendszer a WO_3 -HW5+P25 (76,3 % eltávolított metil-narancs) and WO_3 -AMT+P25 (84,6% eltávolított metil-narancs), míg a P25 82,8 %-át távolította el a metil-narancsra (1. táblázat). Az 1. táblázatban fel vannak tüntetve a WO_3 félvezetők, ezek kristályfázis összetétele, tiltottsáv-szélessége és aktivitása. Ugyanakkor a WO_3 - TiO_2 kompozit rendszerek tiltottsáv-szélessége és aktivitása.

Következtetések

Sikerült előállítani három különböző morfológiájú és szerkezetű WO_3 félvezetőt. A nanokristályoknak lemezes, szálas és csillag alakja volt. Valamely szálas magukban is szálaból tevődtek össze: kisebb nano-és mikro szálas. A meghatározott kristályfázisok: monoklin és hexagonális parciális hidrát ($0,33 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$). A WO_3/TiO_2 kompozit rendszerek hatékonyan bontják a metil narancsot UV fény alatt, legjobb hatásfokot a WO_3 -AMT+P25 minta mutatta.

Irodalomjegyzék

1. Dombi, A.; Ilisz, I., *Advanced Oxidation Processes in Environmental Chemistry, in series of Novel Results of Chemistry*, Akadémia Publisher, 86, 2000.
2. Joshi, U.A.; Darwent, J.R.; Yiu, H.H.P.; Rosseinsky, M.J., The effect of platinum on the performance of WO_3 nanocrystal photocatalysts for the oxidation of Methyl Orange and iso-propanol. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86, 2011, 1018–1023.
3. Hoel, A.; Reyes, L.F.; Heszler, P.; Lantto, V.; Granqvist, C.G., Nanomaterials for environmental applications, novel WO_3 -based gas sensors made by advanced gas deposition. *Current Applied Physics*, 4, 2004, 547–553.
4. Tripathi, A.; Tripathi, V.; Pandey, N.K.; Tiwari, K., Resistive Type Moisture Sensor based on WO_3 Nanomaterial. *Sensors & Transducers Journal*, 143, 2012, 152–161.
5. Tungsten trioxide. *The Merck Index*, Merck & Co, New York, 14, 2006.

6. Williams, D.E.; Aliwell, S.R.; Pratt, K.F.E., Modeling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone. *Measurement Science Technology*, 13 (6), 2002, 923–931.
7. Lassner, E.; Schubert, W.D., Tungsten: Properties, *Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, New York: Kluwer Academic, 1999.
8. Karácsonyi, É.; Baia, L.; Dombi, A.; Danciu, V.; Mogyorósi, K.; Pop, L.C.; Kovács, G.; Coşoveanu, V.; Vulpoi, A.; Simon, S.; Pap, Zs., The photocatalytic activity of TiO₂/WO₃/noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition. *Catalysis Today*, 208(1–2), 2013.
9. Biswas, S.K.; Baeg, J.O., A facile one-step synthesis of single crystalline hierarchical WO₃ with enhanced activity for photoelectrochemical solar water oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8, 2013, 3177–3188.
10. Liu, X.; Zhang, J.; Yang, T.; Guo, X.; Wu, S.; Wang, S., Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO₃ nanorods and their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2, 2011, 918–923.
11. Zhou, L.; Zou, J.; Yu, M.; Lu, P.; Wei, J.; Qian, Y.; Wang, Y.; Yu, C., Green Synthesis of Hexagonal-Shaped WO₃·0.33H₂O Nanodiscs Composed of Nanosheets. *Crystal Growth & Design*, 11, 2008, 3993–3998.
12. Lee, W.J.; Fang, Y.K.; Ho, J.J.; Hsieh, W.T.; Ting, S.F.; Huang, D.; Ho, F.C., Effects of surface porosity on tungsten trioxide (WO₃) films' electrochromic performance. *Journal of Electronic Materials*, 29, 2000, 29–183.

Application of WO₃-TiO₂ based semiconductor nanomaterials as photocatalysts for the removal of dyes

Summary

In the present study WO₃ photocatalysts (with different shapes: sheet like, rod like and star like) were obtained from different precursors via hydrothermal crystallization. From the WO₃ semiconductors, composite systems

were prepared by mechanical mixing using Evonik Aeroxide P25 (TiO_2) and were characterized by the means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). These methods provided to the detailed analysis of the crystal morphology and structural features. Photocatalytic performance was assessed by degradation of a model pollutant (Methyl-Orange) under UV light irradiation, with WO_3/TiO_2 composite photocatalysts.