

KÜLÖNBÖZŐ POLARITÁSÚ ADALÉKANYAGGAL ELŐÁLLÍTOTT NAGY FOTOKATALITIKUS AKTIVITÁSÚ BIZMUT-VOLFRAMÁT ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Zsolt Kása^{1*}, Kata Saszet², Zsolt Pap^{1,3}, Gábor Kovács^{2,3}, András Dombi¹,
Klára Hernádi^{1,4}, Lucian Baia³, Virginia Danciu²

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

²Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Babeş-Bolyai University, Cluj-Napoca, ROMANIA

³Faculty of Physics, Babeş-Bolyai University, Cluj-Napoca, ROMANIA

⁴Department of Applied and Environmental Chemistry, University of Szeged, Szeged, HUNGARY
e-mail: kasa.zsolt@chem.u-szeged.hu

Abstract

In this study, Bi₂WO₆ photocatalysts with different morphologies were obtained by a one-step hydrothermal method. The resulted 3D structures consisted from individual nanoplates. The synthesis procedure involved acetic acid, a surfactant (Triton X-100) and a shaping agent, such as urea, thiourea acetamide and thioacetamide. The effect of these compounds were also investigated in-detail. The above mentioned morphological changes significantly influenced the photocatalytic activity, which was evaluated successfully by the degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation.

Bevezetés

A fotokatalízis, mint egy alternatív víztisztítási folyamat lényege, hogy ha egy félvezető részecskét a megfelelő elektromágneses sugárzással gerjesztünk, akkor a vegyérték sávból a vezetési sávba „kényszerítünk” egy elektront, ez által hátramarad egy pozitív töltésű „lyuk”, akkor a felület közelében lévő szerves szennyezők sora gyökös folyamatok által oxidálható, egyes esetekben mineralizálható (szén-dioxiddá, vízzé és szerves ionokká). Fontos, hogy ha megfelelően megválasztott félvezetőt alkalmazunk (például titán-dioxid, volfrám-trioxid, bizmut oxid tartalmú vegyes oxidok), akkor a folyamat elindításához kizárólag csak napfényre van szükség [1]. Fontos paraméterek a kiválasztott fotokatalizátor esetében a fizikai-kémiai, optikai, morfológiai és egyéb tulajdonságok, amelyek nagyban befolyásolják az adott félvezető fotokatalitikus aktivitását is. Így a katalizátorok paramétereinek finomhangolásával megnövelhető a fotokatalitikus oxidációs képesség. Ez szorosan összefügg a félvezető kristály méretével, alakjával és morfológiájával [2]. Ezek adalékanyagok hozzáadásával, vagy éppen utólagos hőkezeléssel befolyásolhatók, ezáltal a fotokatalitikus aktivitás nagymértékben megnövelhető. Az irányított kristályosítás lényege az, hogy adott előállítási/kristályosítási körülmények optimalizálásával a fotokatalitikusan aktívabb kristályoldalak felületét megnöveljük (TiO₂ esetében jellemzően a [001]-es felületet [3]). Ez esetben kvázi egykristályokat állítunk elő, de lehetőség van a kristályok kétszintű rendezésére, úgy, hogy a nanoméretű egykristályokat alakformált aggregátumokba tömörítjük. Bizmut-volfrámát esetében a kétszintű szerveződés spontán is megtörténhet, amely során egy egyedi kristálylapokból felépülő speciális „rózsaforma” alakul ki. Kulcsfontosságú paraméter a kristálylapok által bezárt szög, a feltekeredés és annak mértéke, tehát a rózszaforma kialakulása, illetve annak fejlettségi szintje, ami az előállítás során nagymértékben befolyásolható [4]. A determinizmus elve szerint már a szintézis során előre

meghatározható a keletkező katalizátor tulajdonságai, mint például a morfológia. Az előzetes kísérleteink alapján az egyik ilyen paraméter lehet, ha a szintézis során hasonló, ám mégis kicsit eltérő adalékanyagokkal megváltoztatjuk a szintéziselegy polaritását, ionerősségét. Így a változó polaritás (hasonló szénlánc vázú, de különböző funkciós csoport tartalmú) miatt más-más szerkezetű anyag keletkezik.

Kísérleti rész

Munkám során hidrotermálisan állítottam elő bizmut-volframát mikrorészecskéket, ami alatt eltérő funkciós csoportú, és polaritású adalékanyagokat használtam. A szintézisek a következőképpen zajlottak:

5 mmol bizmut-nitrát pentahidrátot ($\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) feloldottam 43 mL 36%-os ecetsavban (A oldat). Ezalatt egy másik edényben 2,5 mmol nátrium-volframátot ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) oldottam fel 69 mL nagy tisztaságú Milli-Q vízben, majd 30 perc kevertetés után hozzácepegettem 1,25 mmol felületaktív anyagot, ami a Triton X-100 volt (oktil-fenol-etoxilát). Újabb 5 perc kevertetés után hozzáadtam 1,25 mmol változó funkciós csoportú és polaritású adalékanyagot (B oldat). Az adalékanyagok és a későbbi jelölésük a következők: acetamid (AcA), tioacetamid (TAA), karbamid (U) és tiokarbamid (TU). Ezt követően a B oldatot választótölcsér segítségével hozzácepegettem az A oldathoz, majd a kicsapódó fehér, amorf bizmut-volframát 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 kristályos bizmut-volframátot abszolút etanollal és Milli-Q vízzel mostam és 40 °C-on 12 órán át szárítottam.

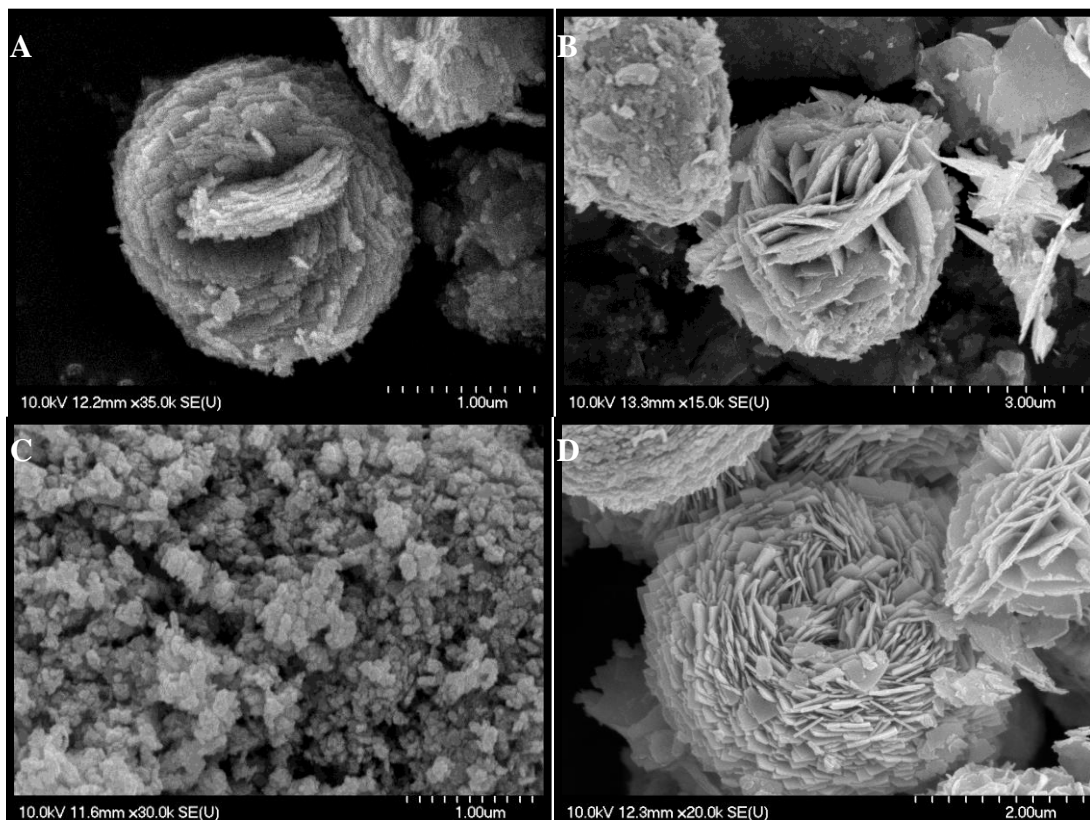
Fotokatalizátorok jellemzése

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

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 volt. A tesztek során 100 mg fotokatalizátort szuszpendáltam 100 mL, $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ -os rhodamin B oldatban, majd 30 percig sötétben kevertetem, 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).

Eredmények és értékelésük

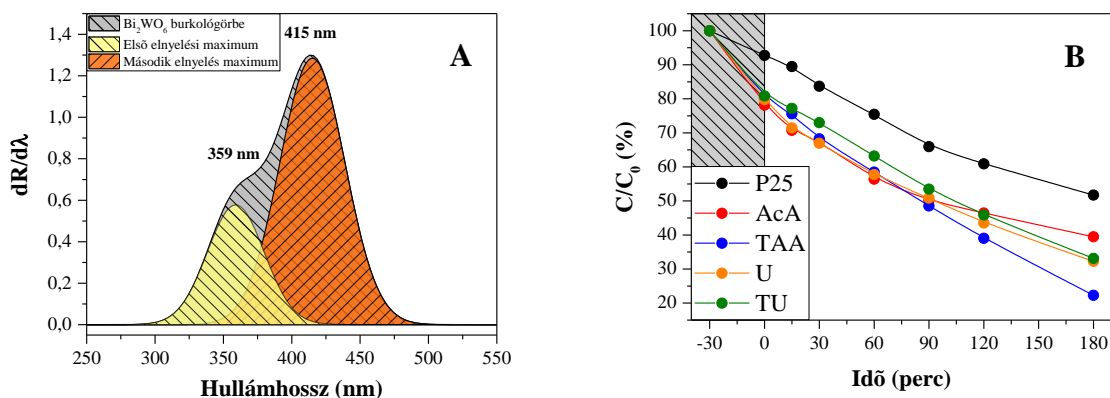
A fent felsorolt mérés technikákkal vizsgáltuk meg a létrehozott részecskéket, hogy többet megtudjunk a morfológiáról, a kristálytani és optikai tulajdonságairól, valamint az anyagok fotokatalitikus tulajdonságairól. A SEM felvételekből egyértelműen látszik, hogy a legtöbb minta esetében lapokból álló mikrokristályok jöttek létre, amelyeknek a másodlagos szerveződése igencsak eltérő. Egyértelmű tehát, hogy csupán a szintéziselegy polaritásának változtatásával nagymértékben befolyásolható a keletkező részecskék morfológiája. A minták SEM felvételei az 1. ábrán látható.



1. ábra: SEM felvételek A:TU, B:U, C: TAA,D: AcA

Felvettük a minták diffúz reflexiós spektrumait is. Azt tapasztaltuk, hogy a TAA jelű minta esetében, ha a DRS spektrumot deriváljuk, akkor úgynevezett kettős reflektanciaváltozás maximum figyelhető meg (2/A ábra.), ami arra enged következtetni, hogy ezek a minták a fény spektrumának nagyobb hányadát és hatékonyabban képesek hasznosítani, mint más félvezető fotokatalizátorok.

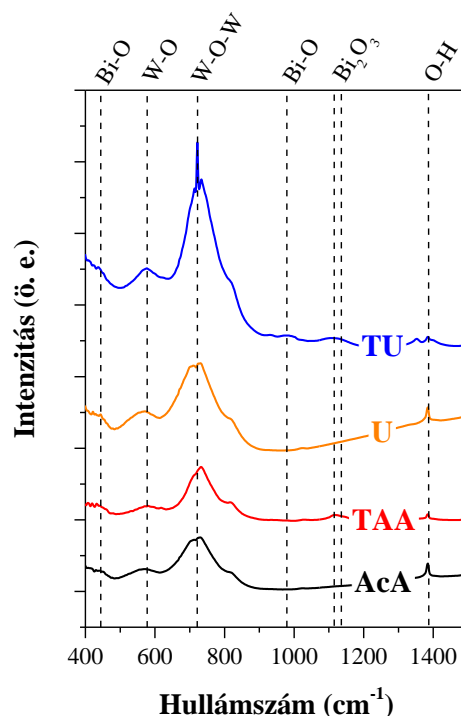
Az előállított bizmut-volframát minták fotokatalitikus aktivitását is teszteltük látható fény megvilágítása mellett, ami során a modellszennyező a rhodamin B festékanyag volt. Jól látható, hogy mindegyik minta nagyobb degradációs kapacitással rendelkezett, mint a referenciaként használt P25 fotokatalizátor. A bomlásgörbék a 2/B ábrán láthatók.



2. ábra: A:TAA derivált DRS spektrum, B: fotokatalitikus bomlásgörbék

Észrevehető, hogy a TAA jelű minta derivált DRS spektruma jól korrelál a fotokatalitikus bontás során kapott eredményekkel, azaz a kettős reflektanciaváltozás egy lehetséges magyarázat lehet a kiemelkedően jó fotokatalitikus aktivitásra.

Végezetül infravörös spektroszkópiával megvizsgáltuk, hogy a szintézis során használt adalékanyagok a felületen maradnak-e, illetve befolyásolják-e a fotokatalitikus aktivitást. A korábban előállított minták esetében detektálhatóak voltak az adalékanyagoktól származó elnyelési sávok, amelyek egy plusz tisztítási folyamat végén már nem voltak jelen. Ezek a felületi reziduális szennyeződések egyetlen esetben sem rontottak, s nem is javítottak a fotokatalitikus aktivitáson, de annak érdekében, hogy a felületet teljes egészében megtisztítsuk, a korábban alkalmazott tisztítási eljárást alkalmaztuk, ami többszöri mosást, és UV fényel végzett tisztítást jelentett. Így a jelenlegi mintasorozaton egyértelműen látszik, hogy kizárólag a bizmut-volframáthoz tartozó elnyelési sávok figyelhetők meg. A minták IR spektruma a 3. ábrán látható.



3. ábra: A Bi_2WO_6 infravörös spektrumai

Következtetés

Munkám során sikeresen állítottam elő azonos kristályfázisú, de eltérő hierarchikus szerkezetű és tulajdonságú bizmut-volframát részecskéket. A keletkező részecskék finomhangolását kizárólag a szintézis során használt változó polaritású adalékanyaggal értem el. Ezzel nagymértékben meg tudtam növelni a fotokatalitikus aktivitást látható fény megvilágítása mellett. A használt adalékanyagok a tisztítást követően nem maradnak a felületen, kizárólag csak a keletkező részecske tulajdonságainak befolyásolásában vesznek részt.

Köszönetnyilvánítás

Kása Zsolt köszöni támogatást a Campus Hungary Programnak (TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001). A szerzők köszönik az anyagi támogatást a Svájci Hozzájárulásnak (SH/7/2/20) és a GINOP (GINOP-2.3.2-15-2016-00013) valamint a GTC-31805/2016 jelű pályázatnak. Pap Zsolt köszönetet mond a Magyar Tudományos Akadémia Prémium Posztdoktori pályázatának az anyagi támogatásért.

Hivatkozások

- [1] Fox, M.A. and M.T. Dulay, Chem. Rev., 1993. 93(1): p. 341
- [2] He, J.Y., W.M. Wang, L.L. Zhang, Z.G. Zou, Z.Y. Fu, and Z. Xu, J. of W. U. of Tech.-Mat. Sci. Ed., 2013. 28(2): p. 231
- [3] Vajda, K., Z. Kasa, A. Dombi, Z. Nemeth, G. Kovacs, V. Danciu, T. Radu, C. Ghica, L. Baia, K. Hernadi, and Z. Pap, Nanos., 2015. 7(13): p. 5776

[4] Wang, J., J. Li, N. Zhao, J. Sha, S. Hao, E. Liu, C. Shi, C. He, and D. Wang, *App. Surf. Sci.*, 2015. 324: p. 698