



XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia (OTDK)
Veszprém, 2015. április 9–11.

Különböző morfológiájú WO_3 nanokristályok előállítása és fotokatalitikus vizsgálata

Szerző:

Székely István

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Szerves anyagok kémiaja és technológiája, kőolaj- és szénkémia szak, IV. év

Témavezetők:

dr. Kovács Gábor, tudományos segédmunkatárs,

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Környezetkémiai és Anyagtudományi Kutatócsoport

dr. Csavdári Alexandra, mérnök, egyetemi docens,

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Vegyészmérnöki Intézet

Veszprém 2015

TARTALOMJEGYZÉK

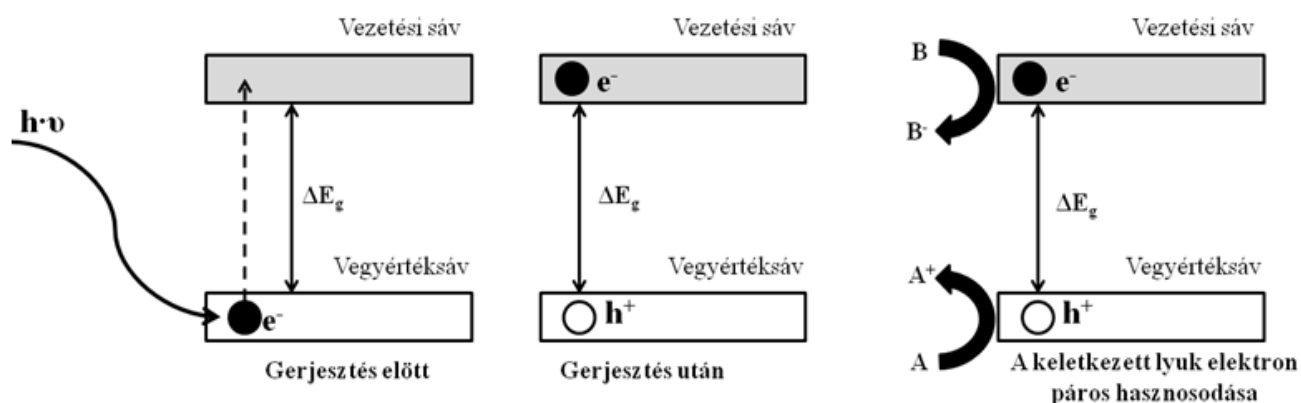
1. Bevezető	3
2. Célkitűzések.....	7
3. Kísérleti eszközök és felhasznált anyagok	7
3.1. A kísérletek során felhasznált anyagok.....	7
3.2. A fotokatalitikus aktivitás meghatározása.....	7
3.3. A katalizátorok jellemzéséhez használt módszerek és műszerek.....	9
3.3.1. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	9
3.3.2. Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM)	9
3.3.3. Röntgendiffrakció (XRD).....	9
3.3.4. Diffúz reflexiós spektrofotometria	10
4. Kísérleti eredmények.....	11
4.1. A fotokatalizátorok előállítása és morfológiai vizsgálata	11
4.2. Kompozitok előállítása.....	14
4.3. A fotokatalizátorok jellemzése	14
4.4. Fotokatalitikus aktivitás	16
5. Összefoglaló	21
6. További tervek	21
Köszönetnyilvánítás	22
Irodalomjegyzék.....	23

1. Bevezető

A modern kor egyik fontos problémája a természetes vizek szennyezése. Nem csak az emberiség számára létfontosságú, hogy vizeink kevésbé vagy egyáltalán ne legyenek szennyezettek, hanem a többi élőlény számára is. A Földön található vízkészletnek, csupán 3 % édesvíz, ennek kétharmada a jégtakaró „fogságában” van. A természetes vizeket a háztartásokból, mezőgazdaságból és iparból eredő szennyvizek károsítják. Habár sok előírás és törvény vonatkozik a hidroszféra tisztán tartására, ezeket sajnos gyakran figyelmen kívül hagyják.

A víz tisztítására többféle eljárás is ismert: fizikai, kémiai, illetve biológiai, melyek részben kis hatásfokkal rendelkező, részben pedig költséges eljárások. A felsorolt módszerekhez képest újszerűek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, amelyek közül a heterogén fotokatalízis az egyike a legaktuálisabb a kutatási területeknek. A módszer előnyei közül felsorolható, hogy viszonylag olcsó, energiahatékony és könnyen alkalmazható, illetve nem jelent veszélyt a környezetre [1].

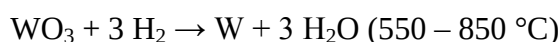
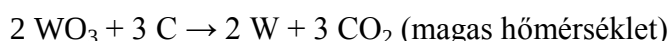
A heterogén fotokatalízis lényege, hogy adott hullámhosszúságú (UV/Vis) fénnel való gerjesztés hatására a gerjesztett elektron helyén, úgynevezett „lyuk” keletkezik, amelynek a töltése pozitív. Ez a „lyuk” részt vehet a töltésátmenettel végbemenő redoxreakciókban is. A felületen adszorbeálódott vegyület reakciójának kimenetelét a foton által létrehozott elektron-lyuk párossal a vegyület redoxpotenciálja és a tiltott sáv szélessége határozza meg. A félvezetők elektronsáv-szerkezetén belül azokat a helyeket, ahol az elektronok számára megengedett energiaértékek kvázi folytonosak, vegyérték- illetve vezetési sávoknak nevezzük. Köztük helyezkedik el az ún. tiltott sáv, amelyben elektronok nem tartózkodhatnak és a hozzá tartozó energiaértékeket nem vehetik fel. Gerjesztés során – amely történhet hő- vagy elektromágneses sugárzással – a tiltott sáv anyagi minőségre jellemző szélességének megfelelő mértékű energiát közölve elektronok jutnak át a vegyértéksávból a vezetési sávba. Fénnyel történő gerjesztés esetén a foton energiája nagyobb vagy egyenlő a vegyérték- és vezetési sáv energiaszintjeinek különbségével. Szerves vegyületek oxidációja során nemcsak ezekkel a lyukakkal történő reakciókat használjuk fel, hanem a katalizátor felületén az oxigén redukálásával képződő gyökök (mint például a szuperoxid vagy hidroxil) oxidatív hatását is [1].



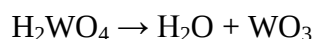
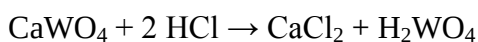
1. ábra: A fotokatalizátorok működési elve [2]

A szerves vegyületek összetett lebontási folyamatán keresztül eljutunk a szervesen végtermékekhez (CO_2 , H_2O , illetve szervesen sók).

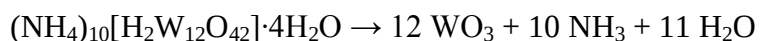
A volfrám (VI) oxid, volfrám trioxid vagy anhidrides volfrám trioxid egy kémia anyag. A volfrám érceket lúgokkal kezelik, így nyernek volfrám-trioxidot [3]. A WO_3 előállításához a volfrám érceket lúgokkal kezelik. További hidrogénnel és szénnel végbemenő reakciók a WO_3 -ot redukálják tiszta fémes volfrámig:



A volfrám (VI) oxid a természetben hidrátok formájában fordul elő, közéjük tartoznak olyan ásványok, mint a volframit ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), meymacit ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) és hidrovolumit amelynek azonos az összetétele a meymacittal, de adott esetben a következő összegképlettel jelölik - H_2WO_4 (volfrámsav). Ezek az ásványok közül a legnagyobb gyakorisággal a hidrovolumit található a természetben. A volfrám-trioxid előállítható több eljárással is. Az egyik a CaWO_4 -t reagáltatása sósavval, melynek során volfrámsav keletkezik, majd magas hőmérsékleten vízre és volfrám-trioxidra bomlik [4].



Egy más közismert előállítása a volfrám-trioxidnak az ammónium-para-volumát (APT) kalcinálása oxidáló körülmények között.



A volfrám-trioxid kristályszerkezete hőmérsékletfüggő. $740 ^\circ\text{C}$ fölött tetragonális, $740 - 330 ^\circ\text{C}$ között ortorombikus, $330 - 17 ^\circ\text{C}$ között monoklin és $17 - -50 ^\circ\text{C}$ között pedig triklin a kristályszerkezet. A WO_3 leggyakrabban előforduló kristályszerkezete a monoklin rendszer [4].

A mindennapokban a WO_3 -nak számos alkalmazása ismert. Iparban gyakran használják volfrámátok, tűzálló szövetek [5] és gáz szenzorok gyártására [6]. Az erős sárga színének köszönhetően pigmentként is használják kerámiákban és festékekben [7]. Az elmúlt években a volfrám-trioxidot beépítettek az elektrokromatikus vagy úgynevezett „okos ablakok” gyártásába. Ezeken az ablakokon a fényáteresztést lehet állítani a feszültség szabályozásával, kontrollálva a hő és a fény mennyiségét, amely áthalad az ablakon [8].

A WO_3 körülbelül 480 nm-es hullámhosszúságú (sárgás szín) fényt nyeli el, savas és oxidatív körülmények között stabil és ártalmatlan marad. Annak ellenére, hogy a fotokatalitikus aktivitásuk viszonylag alacsony, néhány közleményben próbálkoztak (TiO_2 -hoz viszonyítva) szerves szennyezők fotokatalitikus bontásával. Azonban a volfrám-trioxid fotokatalitikus aktivitását jelentősen javítani lehet megfelelő félvezető/nemesfém nanorészecskékkel mint például Pt, Pd vagy TiO_2 [9].

Soumya Kanti Biswas és kollégái előállítottak „virág” alakú WO_3 nanokristályokat, hidrotermális módszerrel ammonium-metavolfrámát-hidrátból kiindulva. Az így előállított félvezetőket fotoanódok készítésére használták, fotoelektrokémiai cellákba. Vizsgálták az így előállított nanokristályok fotokatalitikus aktivitását, illetve hidrogénfejlesztő képességét WO_3 -Pt komplexben. Arra a következtetésre jutottak, hogy az általuk előállított WO_3 anyagok jobb fotokatalitikus aktivitást mutatnak, mint a más alakú volfrám-trioxidok [10]. A WO_3 egy fontos félvezető, amelynek a tiltottsáv szélessége 2.6 eV [11].

Xianghong Liu és társai volfrám-trioxid nanoszálakat állítottak elő hidrotermális úton $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból kiindulva és ezek gázszenzor képességét vizsgálták, a modell vegyületek metanol és etanol voltak. Vizsgálták a WO_3 és a WO_3 -Pt komplex rendszerek hidrogén gázfejlesztő képességét. Munkájuk során az elért eredmények azt mutatták, hogy a WO_3 -Pt kompozitok nagyobb hatásfokkal érzékelik a metanolt és etanolt, mint a WO_3 nanoszálak [12].

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 WO_3 morfológiájára és kristályfázisára. Arra a következtetésre jutottak, hogy ha a hidrotermális kezelést 100 – 200 °C között végzik, akkor ortorombikus kristályfázisa lesz az előállított nanokorongoknak, viszont, ha nem adnak a volfrámsavhoz H_2O_2 -ot akkor az előállított nanolemezek kristályfázisa monoklin lesz [13].

Továbbá vizsgálták a WO_3 fotokatalitikus aktivitását (oxálsav vizes oldatának a bontásával), de messze elmaradt a várt értékektől. Kompozitokat (WO_3 +P25) és komplexebb kompozit rendszereket (WO_3 +Au/Pt) alkotva a WO_3 fotokatalitikus aktivitása érezhetően megnőtt [9].

Összképben a volfrám-trioxid félvezetőket hidrotermális úton állították elő. Az így előállított nanokristályoknak vizsgálták a gázfejlesztő képességét (H_2 fejlesztés), gázszenzor alkalmasságát (metanolra és etanolra) és fotokatalitikus aktivitását (oxálsav vizes oldatának bontásával látható fényben) [14]. A WO_3 félvezetővel kapcsolatban igen ritkán kutatták a fotokatalitikus aktivitás és a kristálymorfológia közötti összefüggéseket.

2. Célkitűzések

Kísérleteink célja különböző alakú WO_3 nanokristályok szintézise volt, különböző prekursorokból (H_2WO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidrotermális 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, különböző szerves modellvegyületek lebontására (fenol, oxálsav), ultraibolya és látható fényben.

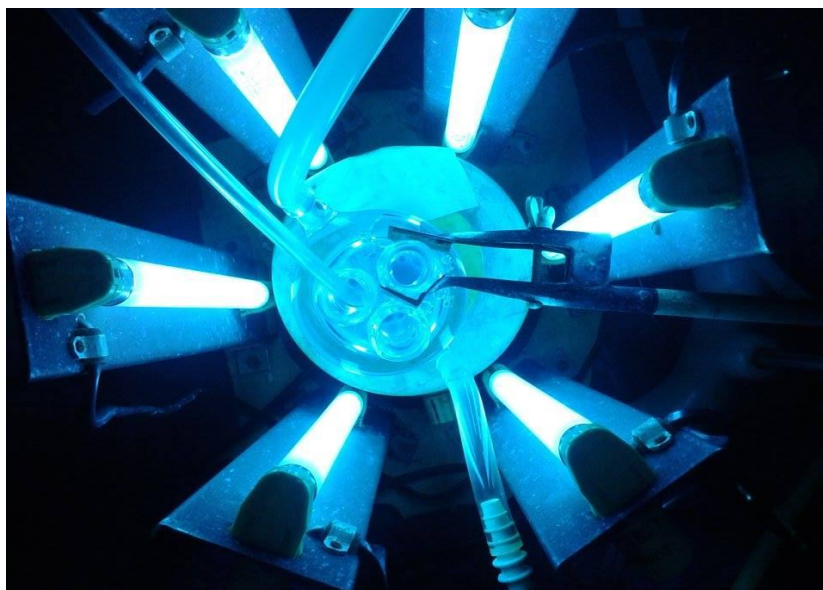
3. Kísérleti eszközök és felhasznált anyagok

3.1. A kísérletek során felhasznált anyagok

A szintézisek során felhasznált anyagok: volframsav (H_2WO_4 , Sigma Aldrich, 99%), nátrium-volframát-dihidrát ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99%), ammónium-metavolframát-hidrát ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99.99%), hidrogén-peroxid (H_2O_2 , Sigma Aldrich, 30%), sósav (HCl , NORDCHIM, 37%, 12 M), nátrium-klorid (NaCl , NORDCHIM, 99.5%). A fotokatalitikus aktivitás meghatározására fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 99%, Reanal), illetve oxálsav ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$, Aldrich, 98%) vizes oldatát használtuk.

3.2. A fotokatalitikus aktivitás meghatározása

A kísérletekhez egy UV és egy látható fénnel működő (Vis) fotoreaktort használtunk. A fotokatalitikus aktivitás meghatározására ultraibolya fényben 6×6 W fluoreszcens, alacsony nyomású higany gőz lámpával ellátott fotoreaktort használtunk ($\lambda_{\text{max.}} = 365 \text{ nm}$). Látható fényben használt berendezés egy nyitott dupla falú üvegedény (Pyrex üvegből) volt, amelyet körülvelt egy termosztálóköpeny. A köpeny hőmérsékletét 25 °C-on tartottuk egy termosztát segítségével. A reaktort négy kompakt fluoreszcens lámpa vette körül (DÜWI 25920/R7S-24W típusú – hagyományos 24 W energiatakarékos fluoreszcens lámpa) [15].



2. ábra: UV fénnel működő fotoreaktor

A kísérleti paraméterek minden esetben a következők voltak: 1 g/L szuszpenzió töménység (100 mL-ben 100 mg szuszpendált katalizátor), folytonos levegőáram (45-60 L/h hozam) és folytonos keverés. Meghatározott időintervallumonként vettünk mintát, első órában 10 percenként, második órában 20 percenként, 1.0 - 1.5 mL-t, majd ezeket centrifugáltuk 8000 fordulat/perc sebességgel, illetve 0.02 μm pórusú Wattmann szűrővel szűrtük. A fenol koncentrációja 0,5 mM (UV-ben) és 0,1 mM-os (láthatóban) valamint az oxálsavé 5 mM (UV-ben) illetve 1 mM-os (láthatóban) volt a kísérletek során. A fenol és az oxálsav koncentrációját folyadékkromatográfiásan követtük.



3. ábra: Látható fénnel (Vis) működő fotoreaktor

3.3. A katalizátorok jellemzéséhez használt módszerek és műszerek

3.3.1. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia a szilárd minták morfológiai jellegzetességeinek megjelenítésére és vizsgálatára alkalmas eszköz. A pásztázó elektronmikroszkóp 25 kV feszültséggel, nagy vákuumban elektronokat bocsájt a mintára. Az elektronok a részecskékben elnyelődnek, az energia különbség röntgensugárzás és másodlagos elektronok kibocsátásával valósul meg. Ez utóbbi segítségével alakul ki a minta felületének morfológiájára jellemző pásztázó elektronmikroszkópos felvétel.

Az előállított WO_3 minták egy két elektronforrással rendelkező, nagy vákuumban működtetett, EDT (energiadisziperzív) detektorral felszerelt *FEI Quanta 3D FEG* készülékkel végeztük. A fotokatalizátor mintákat előzetesen kétoldalú szén szalagra vittük fel.

3.3.2. Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkóp szilárd minták morfológiájának megjelenítésére és vizsgálatára alkalmas eszköz. Egy elektronágyúból származó, magas feszültség (100-300 kV) mellett felgyorsított elektronok kölcsönhatásba lépnek a mintával (elnyelődnek, diffraktálódnak, reflektálódnak és transzmitálódnak). A transzmitált elektronok áthaladnak a mintán, melyek végül egy detektorba csapódnak be.

Az előállított WO_3 minták morfológiai jellemzése céljából transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeztünk egy 100 kV-os gyorsító feszültséggel működő *Philips CM-10* készülékkel. Ezzel az eljárással a részecskeméretet illetve a morfológiát jellemeztem. A méréshez fotokatalizátorokat szuszpendáltam vízben, ultrahangoztam 5 percig és réz mintatartóra (ún. grid-re) vittük fel.

3.3.3. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakciós analízist a kristályos anyagok jellemzésére használják. Működési elve a röntgen fotonoknak a kristálysíkon történő szóródásán és interferencián alapszik. Ezzel a technikával meg tudjuk határozni a vizsgált anyag kristályszerkezetét (kristályfázisok azonosítása és részecskeméret meghatározás). A röntgendiffrakciós méréseket egy *Shimadzu 6000*

diffraktométerrel, Cu- K_{α} sugárzású műszerrel végeztük ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), amely egy grafit monokromátorral volt felszerelve.

3.3.4. Diffúz reflexiós spektrofotometria

A diffúz reflexiós spektrometria (DRS) szilárd anyagok fényelnyelését (abszorbancia), illetve fényvisszaverését (reflektancia) vizsgálja. A vizsgált mintáról (esetünkben szilárd anyag) a besugárzott fény visszaverődik és minden irányba szóródik. Ezt a szórt fényt pedig a berendezés integráló szférás detektora gyűjti össze. A referencia anyag BaSO_4 volt.

A spektrumok elkészítését egy JASCO-V650 ($\lambda=200\text{-}800 \text{ nm}$) típusú spektrofotométerrel végeztük, ILV-724-es diffúz reflexiós modul segítségével.

3.3.5. Nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (High Performance Liquid Chromatography - HPLC), az alacsony tenziójú, poláros vagy apoláros tulajdonságú anyagok vizsgálatára alkalmazható. A minőségi analízis a komponensek retenciósi ideje, a mennyiségi analízis pedig a komponens által produkált detektorjel alapján történik.

A kromatográfiás vizsgálatokat egy Merck-Hitachi D-7000 típusú, L-4250 UV-Vis detektorral ellátott kromatográffal végeztük, ahol a hurok térfogata $20 \mu\text{L}$. Oxálsav esetében a használt kromatográfiás oszlop egy Grom Resin ZH típusú töltettel rendelkezett. Az eluens 0,06 % kénsav vizes oldata, melynek áramlási sebessége $0,8 \text{ mL/perc}$.

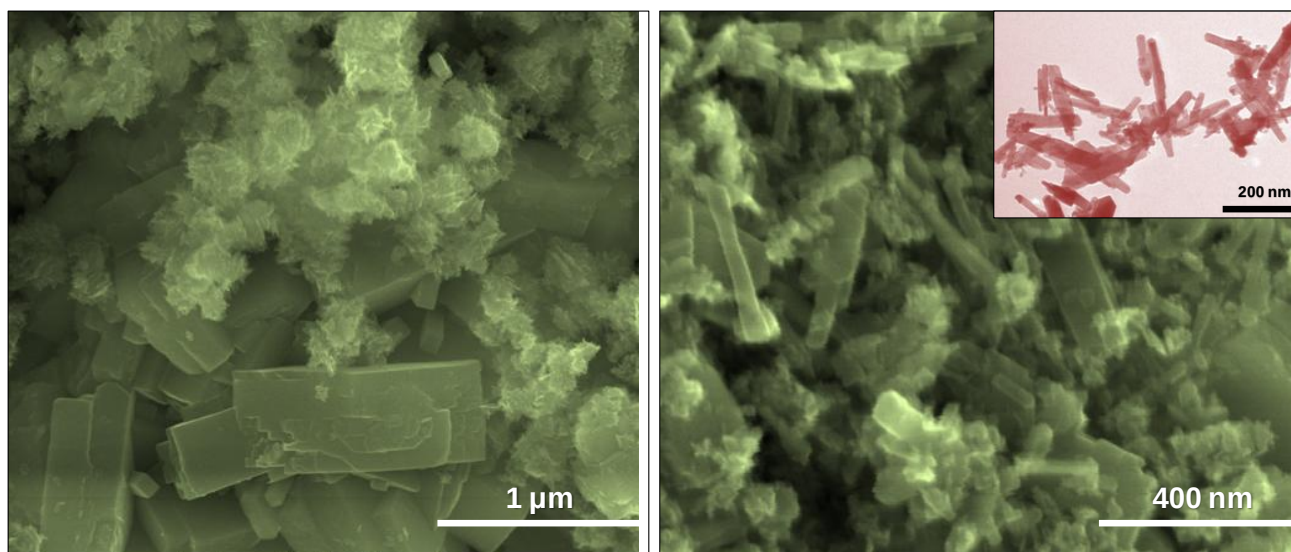
Fenol esetében a használt kromatográfiás oszlop pedig egy BST Nucleosyl C-18 oszlop ($4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), amely szilikagél töltettel rendelkezett, az eluens metanol-víz keveréke volt 35:65 térfogatarányban. A detekciós hullámhosszak a következők voltak: oxálsavval végrehajtott kísérletek esetében 205 , illetve fenolos bontások esetében 210 nm.

4. Kísérleti eredmények

4.1. A fotokatalizátorok előállítása és morfológiai vizsgálata

Lemezes, mikrolemezes szerkezetű WO_3 előállításához volfrámsavból kiindulva állítottunk elő volfrám-trioxidot, 2,5 g volfrámsavat hozzáadva 30 mL H_2O_2 (30 %) és 10 mL ultraszűrt H_2O -t a keverékéhez. A reakcióelegyet mágneses keverőn kevertettük 24 órát, majd ezt követően autoklávban hidrotermálisan kezeltük 180 °C-on 24 órán keresztül. A következő lépésben a mintát centrifugálva mostuk desztillált vízzel 5000 fordulat/perces sebességgel. Továbbá a katalizátort szárítottuk 24 órán keresztül 40 °C-on szárítószekrényben. Minták kódolása: WO_3 -HW, WO_3 -HW5. Kereskedelmi WO_3 kódolása: WO_3 -COM, ipari TiO_2 kódolása: P25.

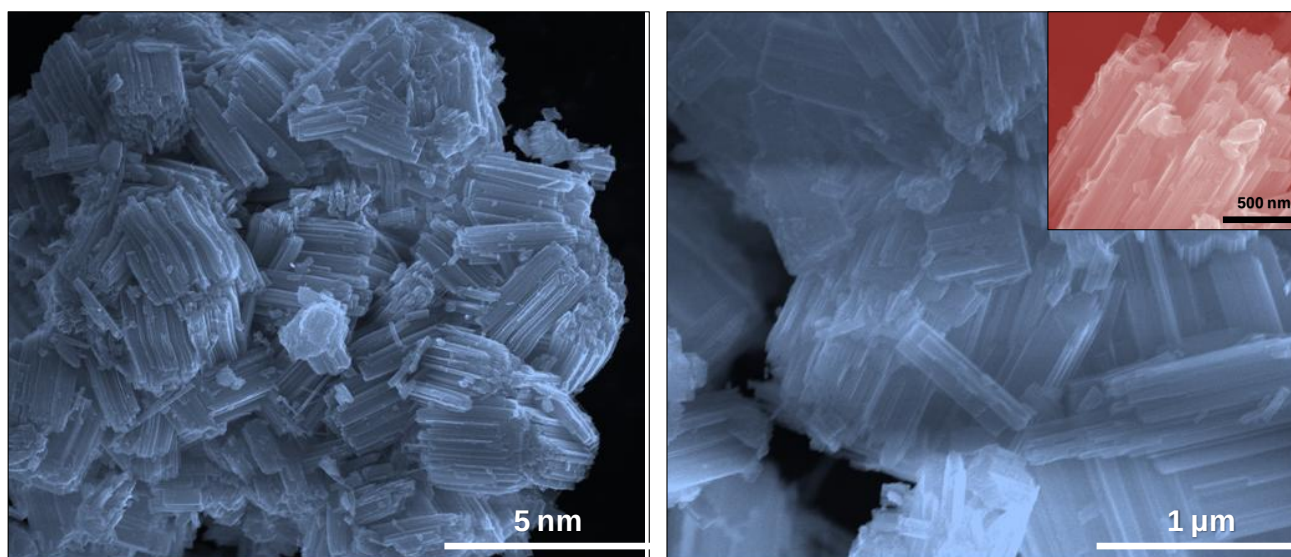
A transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópiás módszerekkel vizsgáltuk az előállított nanokristályok morfológiáját illetve részecskeméretét. Volfrámsavból kiindulva az előállított volfrám-trioxid kristályok morfológiája makroszkopikus szinten lemezes, mikrolapos, a részecskeméret 1 μm körüli. Továbbá ezek nagyon kis polikristályos nanorészecskékből álltak 20 nm alatti részecskemérettel.



4. ábra: Volfrámsavból előállított WO_3 -ról készült SEM és TEM felvételek.

Szálas, nanorudas szerkezetű WO_3 előállításához nátrium-volframát-dihidrátból kiindulva állítottunk elő volfrám-trioxidot. 3,29 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t és 1,16 g NaCl -ot feloldva 75 mL ultraszűrt vízben. Ezt követően az oldat pH-ját beállítottuk 2-re, 3 M koncentrációjú HCl oldattal, folytonos kevertetés mellett. Az így kapott keveréket hidrotermálisan kezeltük autoklávban 24 órán át, 180°C -on. A következő lépésben háromszoros desztillált vizes valamint kétszeres etil-alkoholos centrifugálásos mosásnak vettük alá, mosásonként 10 percig, 5000 fordulat/perces sebességgel. Az így kinyert katalizátort 24 órán át 40°C -on szárítottuk szárítószekrényben. Minta kódolása: WO_3 -NWH.

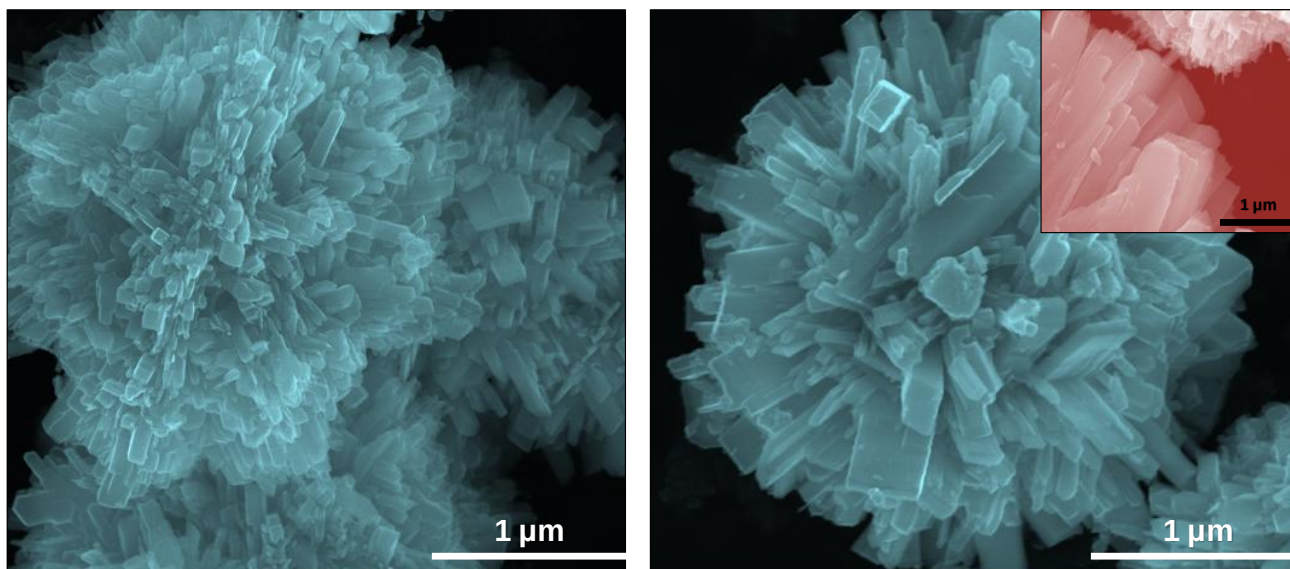
A transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópiás módszerekkel megállapítottuk, hogy az előállított volfrám-trioxid kristályok morfológiája szálas. A szálak egyenként $3\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ hosszúak voltak, melyek további $20\text{--}30\text{ nm}$ -es nanoszálakból tevődnek össze.



5. ábra: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –ből előállított WO_3 -ról készült SEM felvételek.

Csillag szerkezetű WO_3 előállításához a szintézis során ammónium-metavolframátból (AMT) kiindulva állítottunk elő volfrám-trioxidot, feloldva 0,768 g AMT-t 12,5 mL desztillált vízben, majd ehhez hozzáadtunk 0,525 mL 12 M koncentrációjú HCl oldatot. A reakcióelegyet pihentettük 15 percig enyhe kevertetés kíséretében, ezután hidrotermálisan kezeltük autoklávban 4 órán át, 180 °C-on. Következő lépésben centrifugálásos mosásnak vetettük alá a mintákat 15 percig, 1600 fordulat/perces sebességgel (háromszor), majd a mintákat 6 órán keresztül szárítottuk, 70 °C-on, szárítószekrényben. Utólag pedig kalcináltuk 30 percet 500 °C-on, statikus áramlású levegőben. Minta kódolása: WO_3 -AMT.

Az elektronmikroszkópiás módszerekkel megfigyelhető volt, hogy az előállított volfrám-trioxid kristályok másodlagos morfológiája csillagos (1-2 μm -es átlagátmérővel). Ezek a csillagok maguk rendjén 3-4 μm hosszú mikroszálakból tevődtek, melyek további 20-30 nm-es nanoszálakból alakultak ki.



6. ábra: AMT-ből előállított WO_3 -ról készült SEM felvételek.

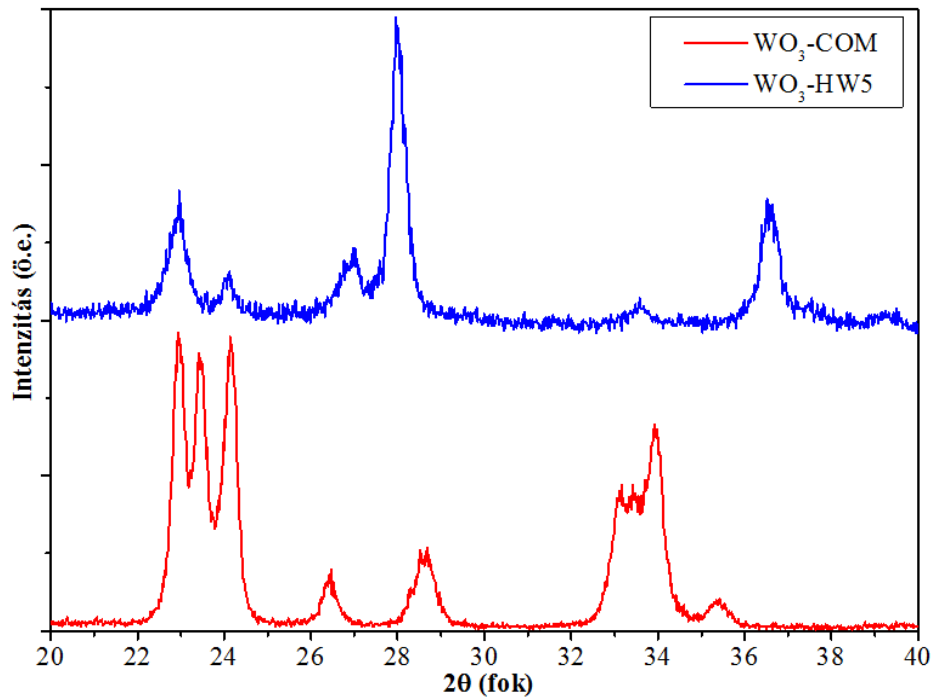
Összességében, a volfrámsavból kiindulva az előállított volfrám-trioxid kristályok morfológiája makroszkopikus szinten lemezes, mikrolapos, a részecskeméret 1 μm körüli, ezek nagyon kis polikristályos nanorészecskékből álltak 20 nm alatti részecskemérettel. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kiindulva az előállított volfrám-trioxid kristályok morfológiája szálas. A szálak egyenként 3-4 μm hosszúak voltak, melyek további 20-30 nm-es nanoszálakból tevődnek össze. Az AMT prekursorból kiindulva előállított volfrám-trioxid kristályok másodlagos morfológiája csillagos (1-2 μm -es átlagátmérővel). Ezek a csillagok maguk rendjén 3-4 μm hosszú mikroszálakból tevődtek, melyek további 20-30 nm-es nanoszálakból alakultak ki. Azért választottunk három különböző prekuzort, hogy vizsgáljuk a morfológia befolyását a fotokatalitikus aktivitásra.

4.2. Kompozitok előállítása

Az általunk előállított WO_3 nanokristályokból kompozitokat készítettünk, hiszen a WO_3 önmaga töltéstárolásra képes félvezető oxid [19], mely nagymértékben hozzájárulhat egy másik félvezetőn keletkező elektronok elvezetésére, melynek egyenes következménye, egy hatékonyabb rekombinációs folyamatbeli inhibíció TiO_2 -al [20], [21], [22]. WO_3 -ot és TiO_2 -ot (P25) kevertünk össze mechanikusan, achát mozsárban a következő összetételben 24% WO_3 illetve 76% TiO_2 . Azért választottuk ezt a kombinációt, mert a szakirodalomban, ebben az összetételben mutattak a WO_3 - TiO_2 kompozitok a legjobb aktivitást [4]. A kompozitok fotoaktivitását fenol vizes oldatának a bontásával vizsgáltuk UV fényben.

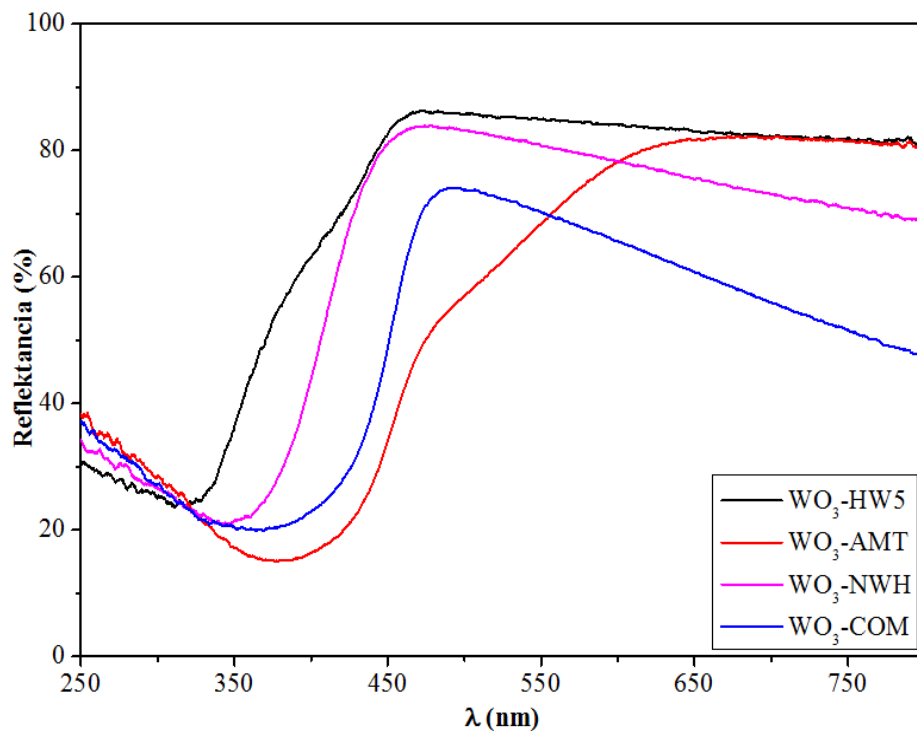
4.3. A fotokatalizátorok jellemzése

A röntgen diffraktometriás (porröntgen) módszerrel azonosítottuk a volfrám-trioxid két kristályfázisát: monoklin [4] (WO_3 -HW5, WO_3 -HW minták esetén) és ortogonális [16] (WO_3 -COM minta esetén), melyek keveréke fellelhető volt a többi vizsgált mintában is. A meghatározott elsődleges részecskeméret teljes mértékben megegyezik a makrokristály szerkezetet alakító nanokristályok elektronmikroszkópos vizsgálatokból felmért részecskeméretekkkel [17].



7. ábra: H_2WO_4 -ból előállított és kereskedelmi WO_3 röntgendiffraktogramjai.

A diffúz reflexiós spektrometriás módszerrel a félvezető oxidok optikai tulajdonságait határoztuk meg. A különböző kristályfázisok jelenléte és a kristály alakja jelentősen befolyásolhatja a tiltott sáv szélességét. Mindegyik WO_3 „típus elnyeli” a látható fény egy adott tartományát.



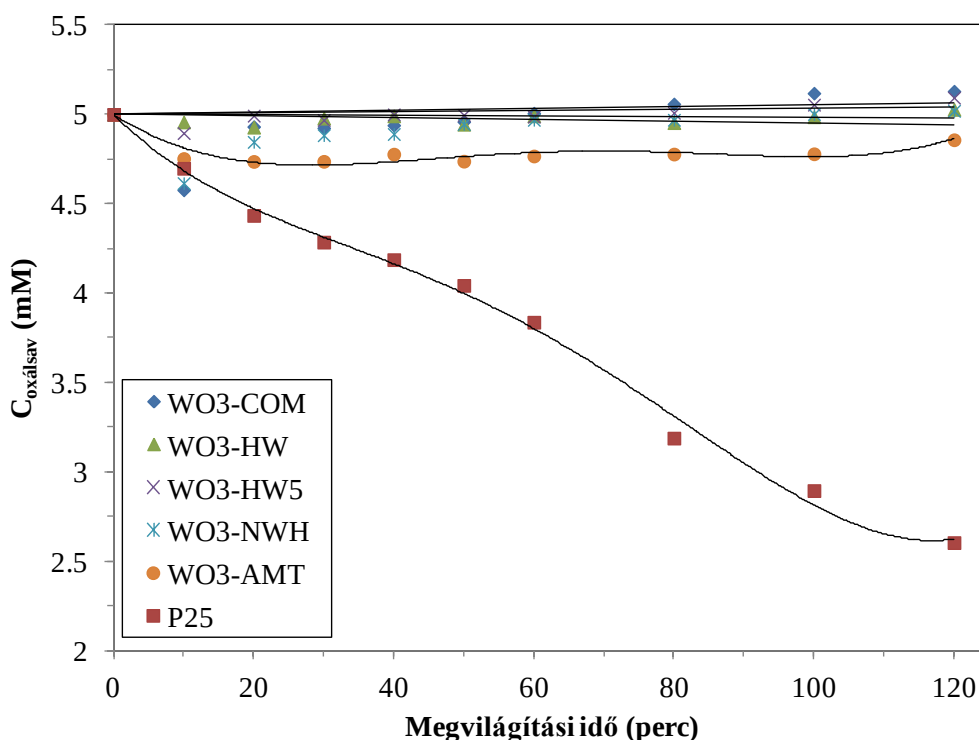
8. ábra: Kereskedelmi és szintetizált WO_3 -k reflektancia spektrumai.

A tiltott sáv szélessége megközelítőleg (adszorpciós küszöb felmérése alapján) a WO₃-HW5 mintánál (első szintézis) 450 nm (2,75 eV), WO₃-NWH (második szintézis) 460 nm (2,69 eV), WO₃-AMT (harmadik szintézis) 550 nm (2,25 eV), illetve a WO₃-COM (ipari WO₃) 475 nm (2,61 eV) körül található. Ez arra enged következtetni, hogy ezek az anyagok potenciálisan fotokatalitikusan aktívak lehetnek a látható fény tartományában. Az összes előállított minta 320 – 330 nm körül nyeli el (abszorbancia) a fényt. A tiltott sáv szélességet a következő képlettel határoztuk meg:

$$E_g = h\nu_g = hc/\lambda_g \text{ [18]}$$

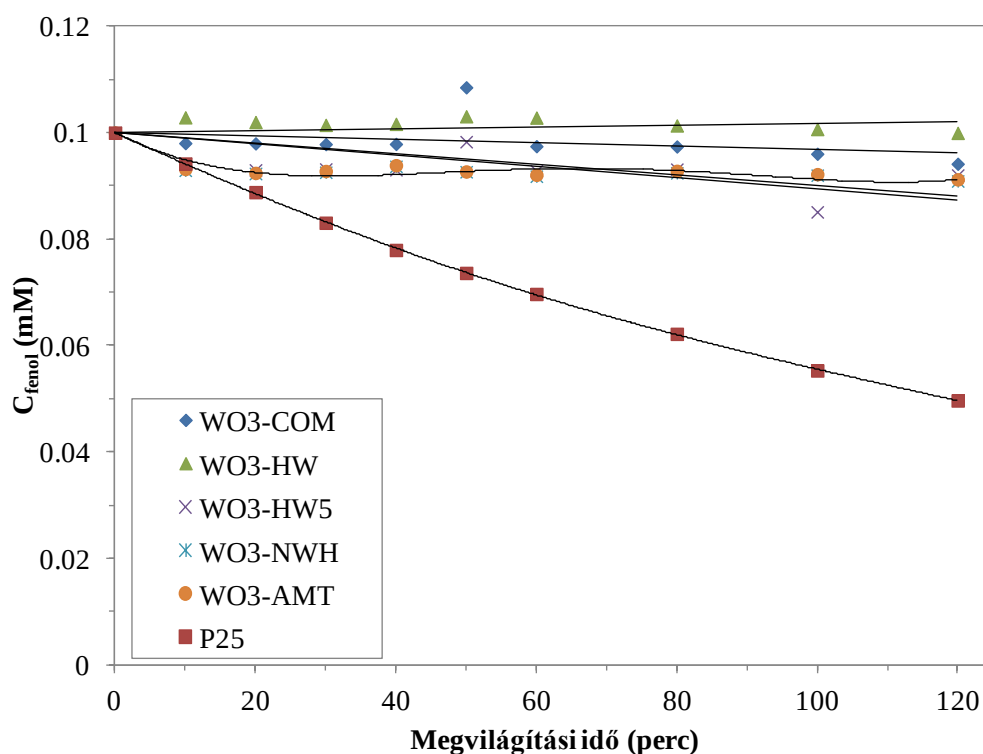
4.4. Fotokatalitikus aktivitás

Az előállított WO₃-alapú fotokatalizátoraink aktivitását a 3.1. fejezetben bemutatott fotoreaktor segítségével vizsgáltuk.



9. ábra: WO₃ nanokristályok oxálsav bontása UV fényben.

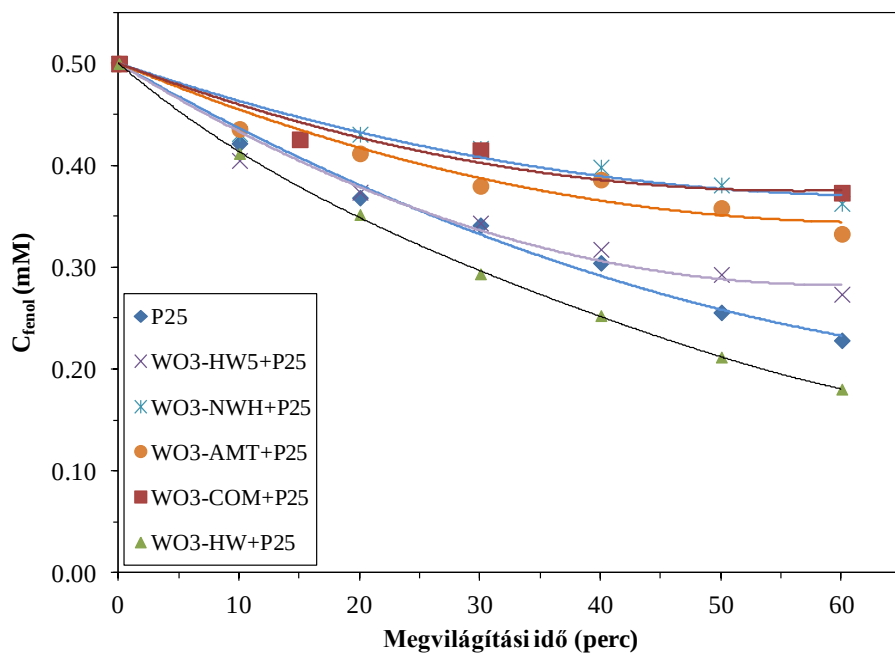
Ahogy a 9. ábrán is megfigyelhető, az oxálsav vizes oldatát az általunk szintetizált volfrám-trioxid nanokristályok szinte egyáltalán nem bontják UV fényben, ellentétben a referencia fotokatalizátorral P25-el.



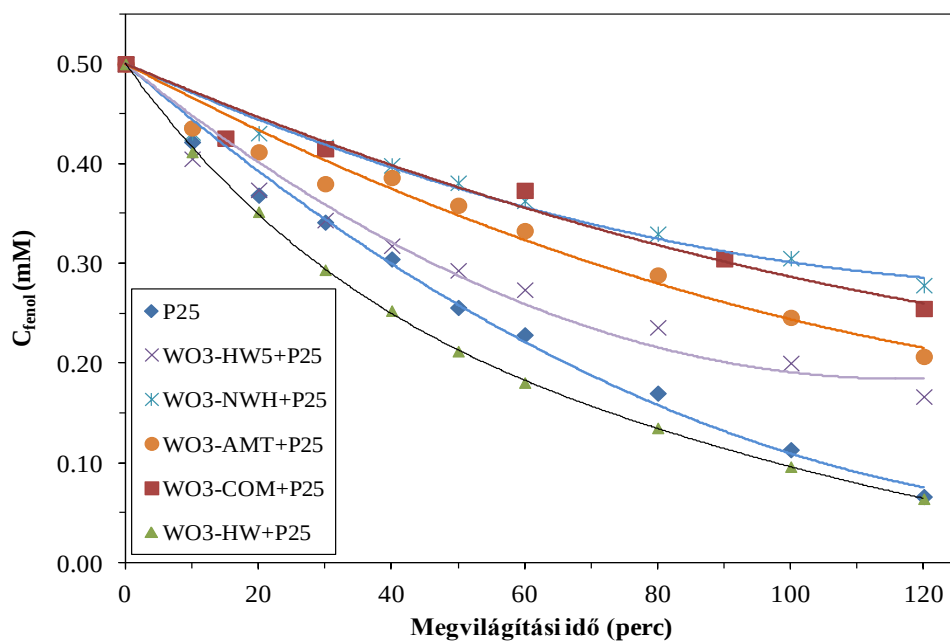
10. ábra: WO₃ nanokristályok fenol bontása látható fényben.

Ahogy a 10. ábrán is észrevehető, a fenol vizes oldatát látható fényben az általunk előállított volfrám-trioxid nanokristályok nem bontják. A referencia anyag (P25) ismét számottevően jobb hatásfokkal rendelkezett.

A fotokatalitikus tesztek során vizsgáltuk az előállított WO₃ nanokristályok fotokatalitikus aktivitását önmagukban, kompozit nélkül, látható és UV fényben is, oxálsav illetve fenol vizes oldatának a bontásával. A WO₃ önmagában nem mutatott fotokatalitikus aktivitást sem UV sem látható fényben. Szakirodalmi feljegyzések azt mutatták, hogy a WO₃ fotokatalitikusan aktív kompozit rendszerben TiO₂-al, ezért állítottunk elő WO₃/TiO₂ nanokristály kompozitokat [3].



11. ábra: WO₃-P25 kompozitok fenol bomlágörbéi UV fényben, 1 h után.



12. ábra: WO₃-P25 kompozitok fenol bomlágörbéi UV fényben, 2 h után.

Ahogy a fenti ábrák (11. és 12. ábra) is szemléltetik a volfrám-trioxid nanokristályok P25-el kompozit rendszert alkotva, bontják a fenol vizes oldatát UV fényben. Észrevehető az ábrán, hogy a WO₃-HW-P25 minta jobb hatásfokkal bontja a fenolt, mint maga a referencia anyag (P25).

Minta kódolása	Összetétel	Konverzió 1 h után (%)	Fenol kezdeti bomlás sebessége (mM/perc) $\times 10^{-3}$
WO ₃ -HW+P25	76% WO ₃ -HW; 24% P25	63,9	6,53
WO ₃ -HW5+P25	76% WO ₃ -HW5; 24% P25	45,3	8,86
WO ₃ -NWH+P25	76% WO ₃ -NWH; 24% P25	27,5	5,31
WO ₃ -AMT+P25	76% WO ₃ -AMT; 24% P25	33,4	6,69
WO ₃ -COM+P25	76% WO ₃ -COM; 24% P25	25,4	11,18
P25	P25	54,3	8,90

1. Táblázat. – Fenol bomlási sebessége különböző kompozit fotokatalizátoron, 1 h után.

Minta kódolása	Összetétel	Konverzió 2 h után (%)	Fenol kezdeti bomlás sebessége (mM/perc) $\times 10^{-3}$
WO ₃ -HW+P25	76% WO ₃ -HW; 24% P25	87,2	6,53
WO ₃ -HW5+P25	76% WO ₃ -HW5; 24% P25	66,7	8,86
WO ₃ -NWH+P25	76% WO ₃ -NWH; 24% P25	44,4	5,31
WO ₃ -AMT+P25	76% WO ₃ -AMT; 24% P25	58,7	6,69
WO ₃ -COM+P25	76% WO ₃ -COM; 24% P25	49,1	11,18
P25	P25	86,8	8,90

2. Táblázat. – Fenol bomlási sebessége különböző kompozit fotokatalizátoron, 2 h után.

A kromatogrammok alapján kapott mennyiségi információkból kiindulva meghatároztuk a végső koncentrációt (120 perc elteltével) és a kezdeti reakciósebességeket. A reakciósebességek számolásánál csak az első öt mérési pontot vettük figyelembe, mivel a bomlástermékek a reakció kezdetén még nem befolyásolják a reakció kinetikáját.

A P25 referencia fotokatalizátor a fenol vizes oldatának egy óra elteltével az 54,3%-át bontotta el. A WO₃-NWH+P25 kompozit a 27,5%-át, a WO₃-COM+P25 a 25,4%-át, a WO₃-AMT+P25 az 33,4%-át, a WO₃-HW5+P25 a 45,3%-át és a WO₃-HW+P25 kompozit a 63,9%-át bontotta el a fenol vizes oldatának 2 óra elteltével UV fénysugárzás alatt.

A P25 referencia fotokatalizátor a fenol vizes oldatának két óra elteltével a 86,8 %-át bontotta el. A WO₃-NWH+P25 kompozit a 44,4%-át, a WO₃-COM+P25 a 49,1%-át, a WO₃-AMT+P25 az

58,7%-át, a WO₃-HW5+P25 a 66,7%-át és a WO₃-HW+P25 kompozit a 87,2%-át bontotta el a fenol vizes oldatának 2 óra elteltével UV fénysugárzás alatt.

Azért vettük figyelembe az egyórás illetve kétórás bomlási görbéket, mivel 1 óra alatt a bomlási sebesség lineárisnak mondható, ez annak köszönhető, hogy ez idő alatt a közti termékek csak kevésbé befolyásolják a bomlási sebességet, illetve 2 óra alatt már a közti termékek nagyobb koncentrációban vannak jelen, így nagyobb mértékben befolyásolják a bomlási sebességet. Az ortogonális és monoklin kristályfázisok közül a monoklin a kedvezőbb a fotokatalitikus aktivitásnak, ezt a WO₃-HW+P25 minták bizonyítják közel 90%-os konverzióval.

A referencia katalizátor $8,9 \times 10^{-3}$ mM/perces aktivitást mutatott, ezzel szemben a WO₃-COM+P25 kompozit nagyobb aktivitást mutat: $11,18 \times 10^{-3}$ mM/perc és a WO₃-HW+P25 kompozit nagyon közeli aktivitást mutat: $8,85 \times 10^{-3}$ mM/perc. Habár a WO₃-COM+P25 mutatja a legnagyobb reakciósebességet, két óra elteltével mégis csak a fenol 50%-át bontotta el, ellentétben a WO₃-HW5+P25 a fenol 87,2%-át bontotta el, illetve a többi kompozit rendszer aktivitása érzékelhetően kisebb, mint a referencia fotokatalizátoré, de bizonyos idő elteltével utolérhetik a P25-öt. A fotokatalizátorok aktivitása függ a lebontandó anyag típusától, mivel egyes fotokatalizátorok gyakran specifikus aktivitással rendelkeznek bizonyos szerves anyag csoportok irányába. A bomlási reakciók konverzióját a következő képletekkel számoltuk ki:

$$X = 100 - (C_{60}/C_0) \times 100$$

illetve,

$$X = 100 - (C_{120}/C_0) \times 100$$

Ahol X- a konverzió százalékban megadva, C₆₀- a koncentráció értéke 1 óra után, C₁₂₀- a koncentráció értéke 2 óra után, és C₀- a kezdeti koncentráció. A konverzió értékének változása a reakció nullarendűségére utal. Ez azzal magyarázható, hogy egy óra elteltével a köztitermékek még nincsenek jelen akkora koncentrációban, hogy befolyásolják nagymértékben a reakció kinetikáját.

5. Összefoglaló

Különböző prekursorok felhasználásával valamint eltérő kísérleti körülmények között sikerült három eltérő morfológiájú/szerkezetű WO_3 nanokristályt előállítani. Ezeket a nanokristályokat morfológiailag elemezve a következő kristálygeometriákat figyeltük meg: lemezes, szálal és csillagos. Egyes mikrokristályokat sajátos alakú nanokristályok alkotják. (mikro $\rightarrow$ nanoszálak). A nano/mikrokristályok észlelt részecskeméret tartománya: 20 nm - 4 μm . Az előállított nanokristályok észlelt alkotó kristályfázisa monoklin illetve ortogonális volt. Optikai sajátosságaikból adódólag a látható fény fotonjait is elnyelik a szintetizált volfrám-trioxid anyagok. Ennek ellenére a tiszta WO_3 nanokristályok nem voltak aktívak sem UV- sem látható fényben (nem mutattak affinitást sem az oxálsav, sem a fenol bontásának az irányába), ezért kompozit rendszereket készítettünk belőlük (WO_3 +P25). Kompozit rendszerekben a WO_3 sikeresen részt vett a töltéshordozók továbbításában, jobb aktivitást mutatva a P25 alap katalizátorhoz képest. A WO_3 -HW+P25 kompozit UV fényben jobb fotokatalitikus aktivitás mutat, mint maga a referencia fotokatalizátor (P25).

6. További tervek

A dolgozatban összefoglalt munka folytatása a szándékunkban áll, ez eddig előállított volfrám-trioxid anyagok és kompozitok aktivitását szeretnénk vizsgálni UV fényben, metil-narancs bontásával. Azért választottuk a következő kísérletekhez a metil-narancsot, mert könnyen követhető akár szemmel is a metil-narancs vizes oldatának a bomlása. Továbbá szeretnénk vizsgálni, hogy a WO_3 -HW, WO_3 -HW5, WO_3 -AMT és WO_3 -NWH minták fotokatalitikus aktivitása hogyan változik egy esetleges hőkezelés után. Ezeket a mintákat 500 °C, 600 °C illetve 700 °C-on fogjuk kalcinálni, utána a fotokatalitikus aktivitásukat vizsgálni a dolgozatban említett modell vegyületekkel.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Csavdári Alexandra vegyészmérnök docensnek illetve Dr. Kovács Gábor tudományos segédmunkatársnak a témavezetésért. Továbbá köszönet illeti a Környezetkémiai és Anyagtudományi Kutatócsoport munkatársait illetve a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar, Műszaki és Anyagtudományi Intézetet, hiszen számos vizsgálatot segítségükkel tudtunk elvégezni.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Dombi, I. Ilisz, *A kémia újabb eredményei*, Akadémia Kiadó, **1999**.
- [2] Á. Kmetykó, Nemesfémekkel módosított TiO₂ fotokatalizátorok alkalmazása UV-fotokatalitikus tesztekben valamint hidrogén fejlesztésére (*tudományos dolgozat, SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*), Szegedi Tudományegyetem, Szeged, **2009**, 3-4.
- [3] É. Karácsonyi, Gyors kalcinálású nitrogénnel dópolt titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata, (*szakdolgozat, SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*), Szegedi Tudományegyetem, Szeged, **2010**, 5.
- [4] É. Karácsonyi, Nemesfémekkel módosított titán-dioxid és volfram-trioxid nanokompozitok előállítása és fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képessége, (*diplomamunka, SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék*), Szegedi Tudományegyetem, Szeged **2012**, 5.
- [5] P. Pradyot, *Handbook of Inorganic Chemical Compounds*, McGraw-Hill, Burlington, NJ, **2003**.
- [6] Tungsten trioxide, *The Merck Index*, Merck & Co, New York, Vol 14, **2006**.
- [7] D.E Williams et al, Modeling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone, *Measurement Science Technology*, **2002**, 13 923.
- [8] E. Lassner, W.D. Schubert, Tungsten: Properties, *Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, New York: Kluwer Academic, **1999**.
- [9] W.J. Lee, Effects of surface porosity on tungsten trioxide (WO₃) films' electrochromic performance, *Journal of Electronic Materials*, **2000**, Vol 29, 29-183.
- [10] É. Karácsonyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L.C. Pop, G. Kovács, V. Coşoveanu, A. Vulpoi, S. Simon, Zs. Pap, The photocatalytic activity of TiO₂/WO₃/noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition, *Catalysis Today*, **2013**, Vol 208, 1-2
- [11] S.K. Biswas, J.O. Baeg, 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.
- [12] X. Liu, J. Zhang, T. Yang, X. Guo, S. Wu, S. Wang, Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO₃ nanorods and their gas sensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2) **2011**, 918-923.
- [13] L. Zhou, J. Zou, M. Yu, P. Lu, J. Wei, Y. Qian, Y. Wang, and C. Yu, Green Synthesis of Hexagonal-Shaped WO₃·0.33H₂O Nanodiscs Composed of Nanosheets, *Crystal Growth & Design*, (11) **2008**, 3993–3998.

- [14] Z.F. Liu, M. Miyauchi, T. Yamazaki, Y.B. Shen, Facile synthesis and NO₂ gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres, *Sens. Actuators B*, **2009**, Vol 140, 514–519.
- Catalysis B: Environmental*, Vol 129, **2013**, 3–4.
- [15] G. Veréb, L. Manczinger, G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, K. Hernádi, A. Dombi, Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO₂ photocatalysts under visible light for phenol degradation and E. coli inactivation, *Applied*
- [16] J.M. Wang, E. Khoo, P.S. Lee, J. Ma, Controlled synthesis of WO₃ nanorods and their electrochromic properties in H₂SO₄ electrolyte, *Journal of Physical Chemistry*, **2009**, Vol 156, 9655–9658.
- [17] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water, *Catalysis Communications*, (10) **2009**, 1980–1984.
- [18] K. Mogyorósi, Titán-dioxid nanorészecskék és titán-dioxid/ rétegszilikát adszorbens fotokatalizátor rendszerek előállítása és minősítése, (doktori értekezés, SZTE Kolloid Kémiai Tanszék), Szegedi Tudományegyetem, Szeged, **2003**, 12.
- [19] K. Tennakone, O. A. Ileperuma, J. M. S. Bandara, W. C. B. Kiridena, TiO₂ and WO₃ semiconductor particles in contact: photochemical reduction of WO₃ to the non-stoichiometric blue form, *Semiconductor Science and Technology*, **1992**, Vol 7, 3.
- [20] D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, K. Dai, Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles, *Materials Letters*, Volume 62, Issue 3, 15 February **2008**, 447-450.
- [21] J. Kim, O. Bondarchuk, B. D. Kay, J.M. White, Z. Dohnálek, Preparation and characterization of monodispersed WO₃ nanoclusters on TiO₂ (110), *Catalysis Today*, Volume 120, Issue 2, 15 February **2007**, 186-195.
- [22] H. Al-Kandari, F. Al-Kharafi, N. Al-Awadi, O.M. El-Dusouqui, A. Katrib, Surface electronic structure–catalytic activity relationship of partially reduced WO₃ bulk or deposited on TiO₂, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Volume 151, Issue 2, April **2006**, 128-134.