



PROCEEDINGS OF THE
22nd International Symposium
on Analytical and Environmental Problems

October 10, 2016

**University of Szeged, Department of Inorganic and
Analytical Chemistry**



Szeged
Hungary

Edited by:
Tünde Alapi
István Ilisz

Publisher:
University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical
Chemistry, H-6720 Szeged, Dóm tér 7, Hungary

ISBN 978-963-306-507-5

2016.
Szeged, Hungary

***The 22nd International Symposium
on Analytical and Environmental Problems***

Organized by:

SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága

Supporting Organizations

*University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry
Hungarian Academy of Sciences*

Symposium Chairman:

István Ilisz, PhD

Honorary Chairman:

Zoltán Galbács, PhD

Organizing Committee:

István Ilisz, PhD

associate professor

University of Szeged Department of Inorganic and Analytical Chemistry

ilisz@chem.u-szeged.hu

Tünde Alapi, PhD

assistant professor

University of Szeged Department of Inorganic and Analytical Chemistry

alapi@chem.u-szeged.hu

WO₃-TiO₂/MWCNT NANOKOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS FOTOKATALITIKUS VIZSGÁLATA

Bárdos Enikő¹, Kovács Gábor^{1,2,3}, Gyulavári Tamás¹, Németh Krisztián¹,
Kecsenovity Egon¹, Berki Péter¹, Baia Lucian^{2,3}, Pap Zsolt^{2,3,4}, Hernádi Klára¹

¹ Department of Applied and Environmental Chemistry, University of Szeged, Rerrich Béla tér 1, HU-6720, Szeged, Hungary;

² Faculty of Physics, Babeş–Bolyai University, M. Kogălniceanu 1, RO–400084 Cluj-Napoca, Romania;

³ Institute for Interdisciplinary Research on Bio-Nano-Sciences, Treboniu Laurian 42, RO–400271 Cluj-Napoca, Romania

⁴ Institute of Environmental Science and Technology, Tisza Lajos krt. 103, Szeged HU-6720, Hungary

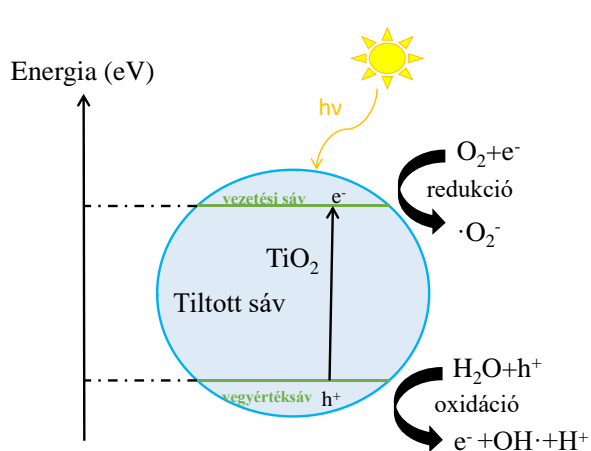
Abstract

The “build-up” methodology, the importance of the order of the semiconductor layers in WO₃-TiO₂/MWCNT composite materials was studied in terms of the applied synthesis pathway, morpho-structural parameters (mean crystallite size, crystal phase composition, morphology) and photocatalytic efficiency (using oxalic acid as model pollutant). The appearance of TiWO_x phase in the composites contributed to the enhancement of the photocatalytic efficiencies, as different synthesis methods led to different crystal phase compositions. Although, it was proven that a beneficial phase’s presence can be hindered if an excess of MWCNT or WO₃ was applied. As the ratio of the mentioned materials was reduced, active composites were obtained, but the previously noticed TiWO_x disappeared. Therefore, in the case of WO₃-TiO₂/MWCNT nanocomposite system several photocatalytic activity enhancement factors can be introduced, but not simultaneously (the disappearance of TiWO_x at low MWCNT and WO₃ contents and the appearance of highly crystalline anatase).

Bevezetés

A szén nanocsövekről (CNT) 1991-ben publikáltak először és mára már számos alkalmazásuk ismert. Kiváló mechanikai sajátságai, elektromos és hővezető képességük miatt már évek óta a kutatások középpontjában állnak, kompozitjaik létrehozásával pedig további előnyös tulajdonságokkal rendelkező anyagokra tehetünk szert. A mindennapi életben és az anyagtudomány kutatási területein is egyre jobban előtérbe kerül a kompozit anyagok felhasználása és előállítása. Ennek oka, hogy különböző kémiai tulajdonságú és szerkezetű anyagokat kombinálva, egymás előnyös tulajdonságait fokozhatják.

A többfalú szén nanocsövek (MWCNT) alkalmazhatók a kompozitokban diszperz fázisként a kiváló rugalmassági modulusuk és a hosszúság/átmérő arányuk miatt, és emellett kiváló elektromos tulajdonságokkal is rendelkeznek. A szén nanocső alapú kompozitokat alkalmazhatjuk gázszenzorként és fotokatalizátorként is.



1.ábra A fotokatalitikus folyamatok sematikus ábrázolása

A fotokatalízis olyan nagyhatékonyságú oxidációs eljárás, amely során a pozitív töltésű lyukak (h^+) a vízmolekulát hidroxilgyökké ($\bullet\text{OH}$) alakítják, azelektronok (e^-) az oxigént (O_2) pedig szuperoxidgyök anionná ($\bullet\text{O}_2^-$). Ezek segítségével szerves mikroszennyezőket (fenol, oxálsav és szalicilsav) vagy festékeket (metilnarancs, metilénkék) oxidálhatunk szén-dioxiddá és vízzé, vagy éppen energiahordozó hidrogéngázt fejleszthetünk oxigénmentes környezetben. A teljes folyamat az 1.ábrántalálható. Napjaink egyik legígéretesebb fotokatalizátora a titán-dioxid (TiO_2). Előnyös tulajdonságai, hogy

fotostabilis, könnyen és nagy mennyiségben hozzáférhető, hosszútávon aktív, olcsó, nem mérgező és UV fényvel való gerjesztés során is stabilis [1]. Legnagyobb hátránya azonban, hogy nagy a tiltottsáv szélessége 3,0-3,2 eV (380-410 nm), miatt kevesebb fényt tud hasznosítani (4-5%). Erre a problémára megoldást nyújthat egy másik félvezető oxiddal való kompozitképzés, amelynek tiltott sáv szélessége kisebb. Emiatt alkalmazzák a TiO_2 mellett a volfrám-trioxidot (WO_3). A WO_3 tiltott sáv szélessége 2,4-2,8 eV körüli (440-510 nm), így már látható fényben is gerjeszhető katalizátor [2], illetve a WO_3 és a TiO_2 együttes alkalmazása növeli a fotokatalitikus hatékonyságot [3, 4].

Kísérleti rész

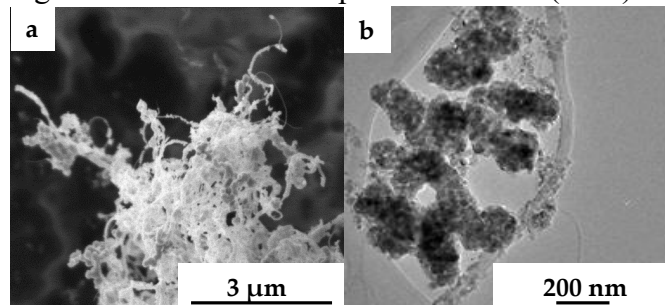
Munkánk során a titán-dioxidnál lassú hidrolízises (LH) és egy módosított lassú hidrolízises eljárással (MLH) (más oldószer, más prekursor, mint a LH esetén), amíg a volfrám-trioxidnál az impregnálás (I) módszerével folytattuk kísérleteinket. Oldószerként acetont és etanolt, prekursoroként pedig titán-izopropoxidot, titán-etoxidot és volfrám-hexakloridot használtunk. Az oxidokat egyenként is felvittük a szén nanocsövek felületére (először a TiO_2 -ot, utána a WO_3 -ot, azután fordítva is) úgy, hogy az első oxid felvitele után alkalmaztunk hőkezelést a felvitt oxid kristályosodási hőmérsékletén, de alkalmaztunk olyan eljárást is, amikor előzetesen nem hőkezeltük a kompozitot. Ezek mellett volt olyan kísérleti megközelítés, hogy a prekursorokat egyszerre adagoltuk (PE) a szén nanocső szuszpenzióhoz. Alkalmazott rövidítések:

1. Lassú hidrolízissel és impregnálással készült minták: Nem hőkezelt $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ -ből kiindulva: **LHI-TiO₂-0-WO₃-450**; Hőkezelt $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ -ből kiindulva: **LHI-TiO₂-400-WO₃-450**; Nem hőkezelt WO_3/MWCNT -ből kiindulva: **LHI-WO₃-0-TiO₂-400**; Hőkezelt WO_3/MWCNT -ből kiindulva: **LHI-WO₃-450-TiO₂-400**
2. Módosított lassú hidrolízissel és impregnálással készült minták: **MLHI-TiO₂-400-WO₃-700**
3. Prekursorok együttes adagolásával előállított kompozitok: **PE-TiO₂-WO₃-700**

Az oxidok és a szén nanocsövek aránya először 1:10:15 ($\text{MWCNT}:\text{TiO}_2:\text{WO}_3$) volt, majd előzetes fotokatalitikus aktivitás felmérés során rangsoroltuk a kompozitokat, és módosítottuk a fenti arányt (a legjobb hatékonyságot mutató módszer alapján készült kompozitok esetén) 1:16:3-ra és 1:18:1-re, hogy a fotokatalitikus aktivitásukat növeljük. A szintézist lezáró hőkezelést 400 °C-on, 450 °C-on és 700 °C-on végeztük.

A módszerek rangsorolásához ún. gyorseszteket végeztünk: a mintáinkat Evonik Aeroxide P25-el kevertük (70% P25 és 30% kompozit), majd fotokatalitikus aktivitásukat vizsgáltuk oxálsav bontásával. Miután kiválasztottuk a 2 legaktívabb kompozitot, és módosítottuk az összetevők arányát, már önmagukban is volt aktivitásuk, így a P25-el való keverést elhagytuk. Az oxálsav koncentrációjának változását nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával (HPLC) követtük nyomon.

Az elkészített kompozit anyagokat többféle módszerrel is vizsgáltuk: röntgendiffrakcióval (XRD), pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóppal (SEM és TEM) a szerkezetükről és morfológiájukról nyertünk információt, emellett Raman spektroszkópiát is alkalmaztunk és az optikai tulajdonságait is vizsgáltuk diffúz reflexiós spektrometriával (DRS).



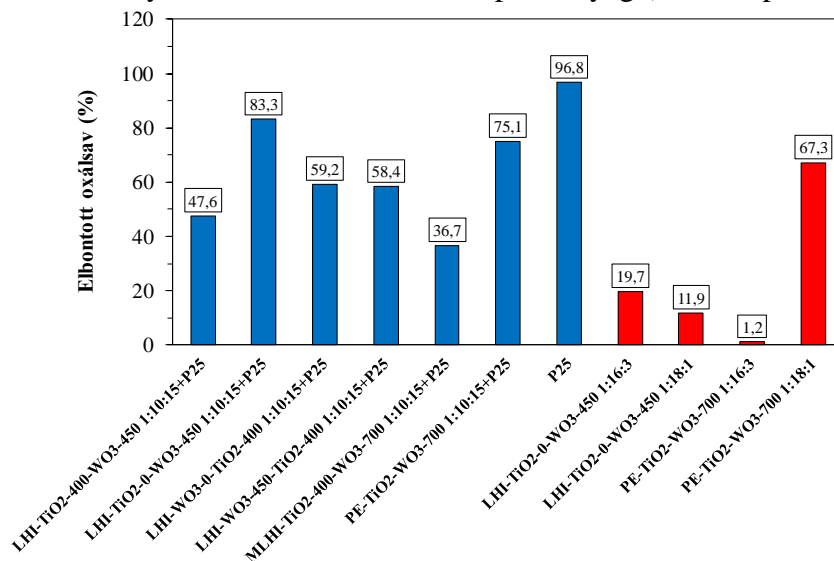
2. ábra Az PE-TiO₂-WO₃-700 1:18:1 arányú kompozit SEM (a) és TEM (b) felvétele

Eredmények

A TEM és SEM felvételekből megállapítható, hogy a különböző módszerekkel előállított kompozitoknál különböző szerkezetek alakultak ki: bizonyos esetekben a szén nanocsöveket homogén módon befedi a két oxid (például: MLHI-TiO₂-400-WO₃-700), míg más mintáknál nagyobb aggregátumok képződtek a nanocsöveken (LHI-WO₃-0-TiO₂-450) és megfigyeltünk olyat is, hogy bevonat és aggregátum is képződött egyszerre (PE-TiO₂-WO₃-700) (2. ábra). Az XRD, Raman vizsgálatokból arra tudtunk következtetni, hogy minden esetben megjelentek a TiO₂-ra, a WO₃-ra és az MWCNT-re jellemző reflexiók. A lassú hidrolízis során megállapítottuk, hogy amikor előzetes hőkezelés nélkül vittük fel a második oxidot, majdegyütt hőkezeltünk, sem alacsonyabb (400 °C és 450 °C), sem magasabb hőmérsékleten (700 °C) nem kristályosodott ki teljesen a két oxid. Abban az esetben, amikor a kiindulási anyagot előzetesen hőkezeltük, a két oxid kikristályosodása nem akadályozta egymást. Atitán-dioxid legtöbb esetben anatáz, a volfrám-trioxid pedig monoklin kristályszerkezettel fordul elő a kompozitokban. A módosított lassú hidrolízises módszer esetében, már csak hőkezelt TiO₂/MWCNT kompozitra vittük fel a volfrám-trioxidot, és 700°C-on hőkezeltük annak érdekében, hogy mindkét anyag teljesen kikristályosodjon. Érdekes az is, hogy ennél a módszernél a volfrám-trioxid nem monoklin szerkezetű lesz, hanem hexagonális parciális hidrát (WO₃·0,33H₂O) alakul ki. Abban az esetben, amikor a prekursorokat egyszerre vittük fel, a 700°C-os hőkezelésnek köszönhetően mindkét anyag kristályos formában van jelen, de ezek mellett egy amorf fázis is megfigyelhető. Ebben az esetben a titán-dioxid anatáz és rutil formában is megjelenik, és ezek mellett a megjelenik a titán-volframát (TiWO_x).

A fotokatalitikus teszteknél az elkészített kompozitoknak önállóan nem volt fotokatalitikus aktivitása, valószínűleg a volfrám-trioxid nagy mennyisége miatt, ezért kevertük Evonik Aeroxide P25-tel. A fenti mérésekből megállapítottuk, hogy a P25 mellett az LHI-TiO₂-0-WO₃-450 (83,3%) és a PE-TiO₂-WO₃-700 (75,1%) módszerrel készült katalizátorok bontottak leghatékonyabban (3. ábra, kék oszlopok). A két leghatásosabbnak bizonyuló módszerrel készített

kompozitok arányát módosítottuk 1:10:15-ről (MWCNT:TiO₂:WO₃)1:16:3-ra és 1:18:1-re. Ezeknek a katalizátoroknak már önmagukban is volt fotokatalitikusaktivitásuk, és ezek közül is kiemelkedett az 1:18:1 arányú PE-TiO₂-WO₃-700 kompozitanyag (3. ábra, piros oszlopok).



3.ábra A módszerek rangsorolásához használt (kék) és a módosított arányú katalizátorok (piros) fotokatalitikus hatékonysága

Összefoglalás

Sikeresen állítottunk elő többféle módszerrel WO₃-TiO₂/MWCNTkompozitot, amelynek morfológiája (bevonat vagy aggregátum, esetleg egyidejűleg mindkettő), szerkezete (anatáz, rutil, monoklin, parciális hidrát vagy TiWO_x) és fotokatalitikus aktivitása nagymértékben függött az alkalmazott szintézis oldószerétől, prekursorainak szerkezetétől és kalcinálási hőmérsékletétől. Az XRD, Raman és DRS vizsgálatok egyértelműen alátámasztották, hogy TiO₂, WO₃ és többfalú szén nanocső is megtalálható az előállított mintákban. A fotokatalitikus tesztekben pedig megállapíthattuk, hogy a PE-TiO₂-WO₃-700 eljárással készült 1:18:1 arányú anyag bizonyult a legaktívabbnak.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk megköszönni az anyagi támogatást a Svájci hozzájárulásnak (SH/7/2/20), a Magyar-Indiai TÉT (TÉT_15_IN-1-2016-0013) és a GINOP pályázatnak (GINOP-2.3.2-15-2016-00013).

Irodalom

- [1] B. Réti, Z. Major, D. Szarka, T. Boldizsár, E. Horváth, A. Magrez, L. Forró, A. Dombi, K. Hernádi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 414 (2016) 140-147.
- [2] L. Baia, E. Orbán, S. Fodor, B. Hampel, E.Z. Kedves, K. Saszet, I. Székely, É. Karácsonyi, B. Réti, P. Berki, A. Vulpoi, K. Magyarai, A. Csavdári, C. Bolla, V. Coşoveanu, K. Hernádi, M. Baia, A. Dombi, V. Danciu, G. Kovács, Z. Pap, *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 66-71.
- [3] D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, K. Dai, *Materials Letters* 62 (2008) 447-450.
- [4] L. Baia, A. Vulpoi, T. Radu, É. Karácsonyi, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, S. Simon, K. Norén, S.E. Canton, G. Kovács, Z. Pap, *Applied Catalysis B: Environmental* 148-149 (2014) 589-600.