

Magdalena TYGIELSKA, Beata TRYBA*

WPLYW DOMIESZKOWANIA WO₃ DO TiO₂ NA POPRAWĘ JEGO ZDOLNOŚCI FOTOKATALITYCZNYCH

Przeprowadzono modyfikację komercyjnego TiO₂ o strukturze anatazu za pomocą różnych związków wolframu w celu otrzymania fotokatalizatora TiO₂/WO₃. Stwierdzono, że domieszkowanie WO₃ do TiO₂ skutecznie poprawia aktywność fotokatalityczną TiO₂ poprzez zwiększenie separacji nośników ładunku powstających podczas fotowzbudzenia TiO₂. Efekt ten osiąga się poprzez pokrycie cząstek TiO₂ homogeniczną warstwą WO₃, która nadaje im charakter kwasowy. Powoduje to szybszą migrację dziur elektronowych do powierzchni TiO₂ i zapobiega ich rekombinacji z elektronami. Dzięki temu zwiększa się wydajność kwantowa reakcji fotokatalitycznych, prowadzących do powstania reaktywnych rodników i jednocześnie następuje szybsza degradacja związków organicznych obecnych w roztworach wodnych. Dowiedziono, że homogeniczną dystrybucję cząstek WO₃ na powierzchni TiO₂ można otrzymać w metodzie mokrej impregnacji, a najbardziej skutecznym prekursorem wolframowym, powodującym znaczną poprawę separacji nośników ładunku jest metawolframian amonu.

1. WPROWADZENIE

Fotodegradacja związków organicznych w wodzie może zostać znacznie przyspieszona w obecności fotokatalizatora. Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest ditlenek tytanu, ze względu na swoje zalety, tj. obojętność chemiczną, nietoksyczność oraz stosunkowo niski koszt. Jednakże posiada on pewne wady, tj. aktywacja w zakresie światła UV, szybka rekombinacja nośników ładunku oraz słaba sedymentacja w roztworach wodnych.

Z punktu widzenia zachodzących reakcji powierzchniowych, duża powierzchnia właściwa BET ditlenku tytanu i stosunkowo mała wielkość krystalitów anatazu (około 30 nm) są pożądanymi parametrami dla osiągnięcia dużych wydajności kwantowych za-

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin, magdalena.tygielska@zut.edu.pl

chodzących reakcji fotokatalitycznych. Dla bardzo małych wielkości cząstek TiO_2 szybkość rekombinacji jest większa od powierzchniowych reakcji redoks.

Poprzez modyfikację TiO_2 za pomocą różnych związków, np. metali lub ich tlenków oraz niemetalu, można uzyskać materiał o zwiększonej aktywności fotokatalitycznej.

Ostatnio szczególnie dużym zainteresowaniem wśród naukowców stało się domieszkowanie TiO_2 za pomocą WO_3 . Dowiedziono, że domieszkowanie WO_3 do TiO_2 daje skuteczną separację nośników ładunku, prowadząc do zwiększenia wydajności reakcji utleniania dziur elektronowych do rodników OH, a jednocześnie zwiększa wydajność utleniania związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora [1, 11]. Zwiększenie absorpcji światła do zakresu widzialnego poprzez domieszkowanie WO_3 daje także możliwość szybkiej dekoloryzacji roztworów barwnych [2].

W zależności od zastosowania, stosuje się różne metody preparatyki TiO_2/WO_3 , bazując na różnych prekursorach wolframowych. Do otrzymywania TiO_2/WO_3 stosuje się m. in. następujące metody: zol-żel, mikroemulsję, impregnację, metodę hydrotermalną, mielenie w młynie kulowym, elektrochemiczną depozycję i inne [2-10]. Rodzaj użytego prekursora wolframowego ma niewątpliwie wpływ na właściwości otrzymanego TiO_2/WO_3 . Stosowane prekursory wolframowe to: $W(OC_2H_5)_6$, Na_2WO_4 , H_2WO_4 , WO_2 , WCl_6 , metawolframian amonu oraz $W(CO)_6$. Domieszkowanie WO_3 do TiO_2 powoduje zmianę ładunku powierzchniowego cząstek TiO_2 na bardziej ujemną, co daje korzystny efekt zwiększenia powinowactwa elektronowego do rodników $O_2^{\bullet-}$ i HO^{\bullet} . Kwon wraz ze współpracownikami [1] dowiedli, że powierzchnia cząstek WO_3 w roztworze wodnym jest około 15 razy bardziej kwasowa niż cząstek TiO_2 . Kwasowy charakter cząstek TiO_2/WO_3 zależy od stężenia frakcji WO_3 , rodzaju użytego prekursora wolframowego oraz rodzaju preparatyki. Badania dowiodły, że do całkowitego pokrycia powierzchni TiO_2 cząstkami WO_3 wystarczy około 3% molowych WO_3 w stosunku do TiO_2 . Oczywiście ilość WO_3 uwarunkowana jest powierzchnią właściwą TiO_2 , przykładowo dla komercyjnego TiO_2 o nazwie P25, produkowanego przez firmę Evonik, który posiada powierzchnię właściwą $47 \text{ m}^2/\text{g}$, teoretyczna ilość WO_3 potrzebna do całkowitego pokrycia powierzchni wynosi 3,2 % mol. Pokrycie cząstek TiO_2 ilością WO_3 większą niż monowarstwa nie powoduje dalszej zmiany charakteru kwasowego, ale za to drastycznie obniża zdolność fotokatalityczną TiO_2 .

W niniejszej pracy przedstawione są wyniki badań dotyczące poprawy aktywności fotokatalitycznej TiO_2 poprzez domieszkowanie WO_3 z użyciem różnych prekursorów wolframowych oraz wyjaśniony jest wpływ prekursora wolframowego na zwiększenie separacji nośników ładunku.

2. PREPARATYKA TiO_2/WO_3

Do preparatyki TiO_2/WO_3 zastosowano trzy różne prekursory wolframowe: H_2WO_4 , WO_2 , oraz metawolframian amonu (MWA). Jako TiO_2 użyto komercyjny produkt wytwarzany przez Zakłady Chemiczne Police S. A. Zastosowany TiO_2 posiadał głównie strukturę anatazu o średniej wielkości krystalitów około 7 nm oraz powierzchnię właściwą BET równą $275 \text{ m}^2/\text{g}$. W składzie TiO_2 obecna była również śladowa ilość rutylu oraz struktura amorficzna, którą tworzyły głównie okludowane cząsteczki wody.

Domieszkowanie prekursora wolframowego do TiO_2 przeprowadzono poprzez impregnację na mokro (w wyparce próżniowej lub w autoklawie) oraz poprzez mechaniczne wymieszanie składników w młynie kulowym. W przypadku mokrej impregnacji, H_2WO_4 oraz WO_2 rozpuszczono w 30% H_2O_2 , a metawolframian w wodzie. Otrzymane preparaty wysuszone w suszarce w temperaturze około 100°C , a następnie poddano kalcynacji w dwóch różnych temperaturach, 400 i 600°C . Impregnacja w autoklawie odbywała się w temperaturze 100°C pod zwiększonym ciśnieniem. Ilość domieszkowanego prekursora wolframowego wynosiła 3% wag. w przeliczeniu na WO_3 . Dla porównania przeprowadzono modyfikację TiO_2 w taki sam sposób jak preparatykę TiO_2/WO_3 , z udziałem H_2O_2 , ale bez prekursora wolframowego.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. CHARAKTERYSTYKA FOTOKATALIZATORÓW

Otrzymane materiały poddano charakterystyce fizykochemicznej powierzchni. Do określenia składu fazowego zastosowano XRD, do zbadania właściwości optycznych, metodę UV-Vis/DR, do określenia wielkości powierzchni właściwej metodę BET, a potencjał elektrokinetyczny zbadano w aparacie Zetasizer firmy Malvern. Tworzenie rodników hydroksylovych podczas naświetlania fotokatalizatorów światłem z zakresu UV-Vis zmierzono metodą pośrednią monitorując techniką fluorescencyjną zajście reakcji kumaryny z rodnikami OH do 7-hydroksykumaryny. Szybkość rekombinacji nośników ładunku w fotokatalizatorach podczas wzbudzenia mierzono metodą fotoluminescencji.

3.2. AKTYWNOŚĆ FOTOKATALITYCZNA

Aktywność fotokatalityczna otrzymanych materiałów badana była poprzez testy rozkładu barwników: Pąsu Kwasowego (PK) i Błękitu Metylenowego (BM). Do badań fotokatalitycznych zastosowano promieniowanie UV-Vis ($68 \text{ W}/\text{m}^2$ UV

i $83 \text{ W/m}^2 \text{ Vis}$) i Vis (42 W/m^2). Przygotowano modelowe roztwory PK i BM, dla rozkładu z udziałem UV-Vis 30 mg/L , a dla rozkładu Vis 10 mg/L . Ilość użytego fotokatalizatora wynosiła $0,2 \text{ g/L}$, a objętość roztworu $0,5 \text{ L}$. Przed rozkładem fotokatalitycznym prowadzono proces wstępnej adsorpcji barwników na powierzchni fotokatalizatorów przez 3 godz., a następnie roztwory naświetlano promieniowaniem z zakresu UV-Vis przez 5 godz. lub Vis przez 24 godz.

4. WYNIKI I DYSKUSJA

4.1. PARAMETRY FIZYKO-CHEMICZNE FOTOKATALIZATORÓW

Badania dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że w przypadku metody impregnacji, tworzenie się fazy WO_3 widoczne jest przy dużej ilości domieszkowanego prekursora WO_2 , około 50% wag., podczas gdy w wyniku mielenia składników w młynie kulowym faza WO_3 obserwowana jest już przy 3% wag. WO_3 w stosunku do TiO_2 . Świadczy to o tym, że homogeniczna dystrybucja prekursora wolframowego na powierzchni TiO_2 w wyniku mokrej impregnacji opóźnia krystalizację WO_3 , podczas gdy nierównomierny rozkład sprzyja tej krystalizacji.

Badania spektroskopii UV-Vis/DR wykazały, że domieszkowanie WO_3 do TiO_2 powoduje wzrost absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki z pomiarów potencjału elektrokinetycznego powierzchni cząstek.

Tabela 1. Potencjał elektrokinetyczny wyjściowego i modyfikowanego TiO_2

Metoda	TiO_2	TiO_2/WO_3		
		Prekursor wolframowy		
		H_2WO_4	WO_2	MWA
Niemodyfikowany	+12			
Impregnacja w wyparce	-	-15,3	-10,3	-43,0
Impregnacja w autoklawie	-12,5	-17	-	-43,1
Mielenie w młynie kulowym	+2,8	-4,7	+10,1	-36,7

W wyniku domieszkowania prekursora wolframowego do TiO_2 , potencjał elektrokinetyczny powierzchni cząstek uległ zmianie z dodatniego na ujemny, najbardziej widoczne to było w przypadku modyfikacji z metawolframianem amonu oraz w wyniku impregnacji w autoklawie. Świadczy to o tym, że najbardziej homogeniczną dystrybucję cząstek WO_3 na powierzchni TiO_2 osiąga się poprzez impregnację w autoklawie, natomiast spośród przebadanych prekursorów wolframowych, MWA powoduje największą zmianę potencjału elektrokinetycznego cząstek. Modyfikacja

TiO₂ w autoklawie także spowodowała zmianę potencjału elektrokinetycznego cząstek w wyniku obecności H₂O₂.

Zmierzono powierzchnię właściwą BET próbek TiO₂ oraz TiO₂/WO₃. W tabeli 2 dla porównania umieszczono wyniki dla TiO₂ i TiO₂/WO₃ otrzymanych z różnych prekursorów wolframowych w wyniku impregnacji w wyparce próżniowej i kalcynacji w 600 °C.

Tabela 2. Powierzchnia właściwa BET próbek TiO₂ i TiO₂/WO₃ otrzymanych z różnych prekursorów wolframowych w wyniku impregnacji w wyparce próżniowej i kalcynacji w 600 °C

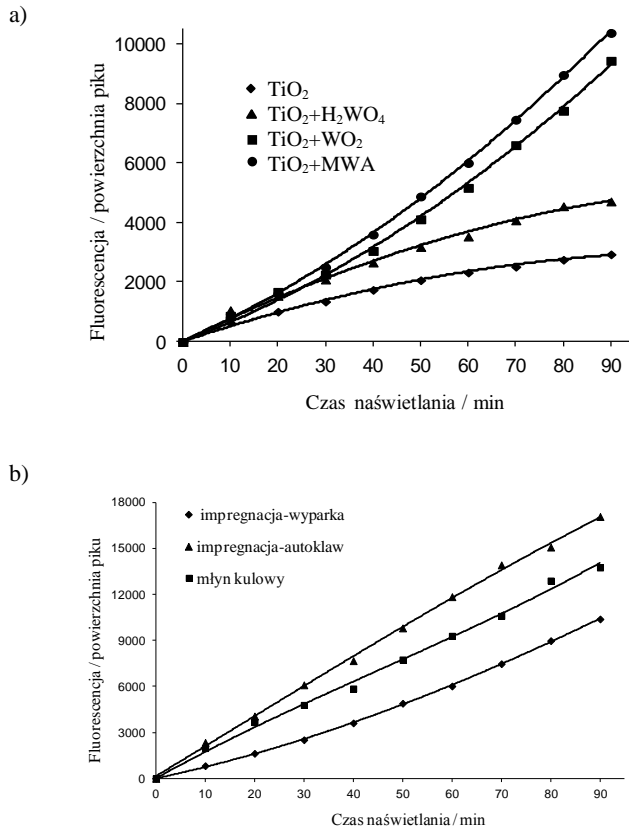
Temperatura kalcynacji (°C)	TiO ₂	TiO ₂ /WO ₃		
		Prekursor wolframowy		
		H ₂ WO ₄	WO ₂	MWA
-	275	253	212	110
600	51	54	66	96

Impregnacja TiO₂ prekursorem wolframowym spowodowała redukcję powierzchni właściwej BET, w największym stopniu było to widoczne w przypadku zastosowania MWA. Kalcynacja próbek w 600 °C skutkowała drastycznym zmniejszeniem powierzchni właściwej BET na skutek wzrostu krystalitów anatazu oraz spiekania cząstek. W przypadku TiO₂/WO₃ spreparowanego z MWA kalcynacja tylko w nieznacznym stopniu obniżyła jego powierzchnię właściwą w porównaniu do stanu przed kalcynacją. Świadczy to o tym, że MWA został homogenicznie rozproszony na powierzchni TiO₂, prowadząc do znacznej redukcji jego powierzchni właściwej BET, ale jednocześnie zapobiegał wzrostowi krystalitów i spiekaniu cząstek podczas kalcynacji.

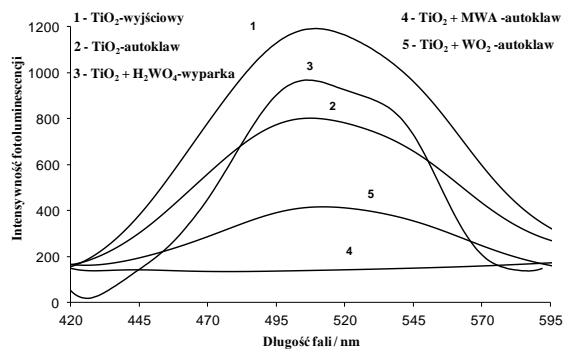
Na rys. 1 przedstawiono zdolność tworzenia rodników OH na powierzchni TiO₂ oraz TiO₂/WO₃ pod wpływem naświetlania promieniami z zakresu UV-Vis poprzez pomiar produktu hydroksylacji, 7-hydroksykumaryny. Metoda ta została szczegółowo opisana w innym artykule [11].

Modyfikacja TiO₂ za pomocą prekursora wolframowego spowodowała wzrost ilości i szybkości tworzenia rodników OH pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis. Największy wzrost ilości rodników zauważalny był w przypadku modyfikacji TiO₂ za pomocą MWA, a najlepszą metodą okazała się impregnacja w autoklawie.

Dla potwierdzenia zdolności separacji nośników ładunku w wyniku domieszkowania WO₃ do TiO₂ wykonano pomiary fotoluminescencji. Badania przeprowadzone były w temperaturze ciekłego azotu, fotokatalizatory wzbudzone były przy długości fali $\lambda = 330$ nm. Metoda ta została omówiona szerzej w poprzedniej pracy [11]. Zarejestrowane widma emisyjne przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. Tworzenie rodników OH w obecności fotokatalizatora i promieniowania UV-Vis, a) TiO_2 i TiO_2/WO_3 otrzymane z różnych prekursorów wolframowych w wyniku impregnacji w wyparce próżniowej; b) TiO_2/WO_3 otrzymany w wyniku modyfikacji TiO_2 za pomocą MWA w różnych metodach

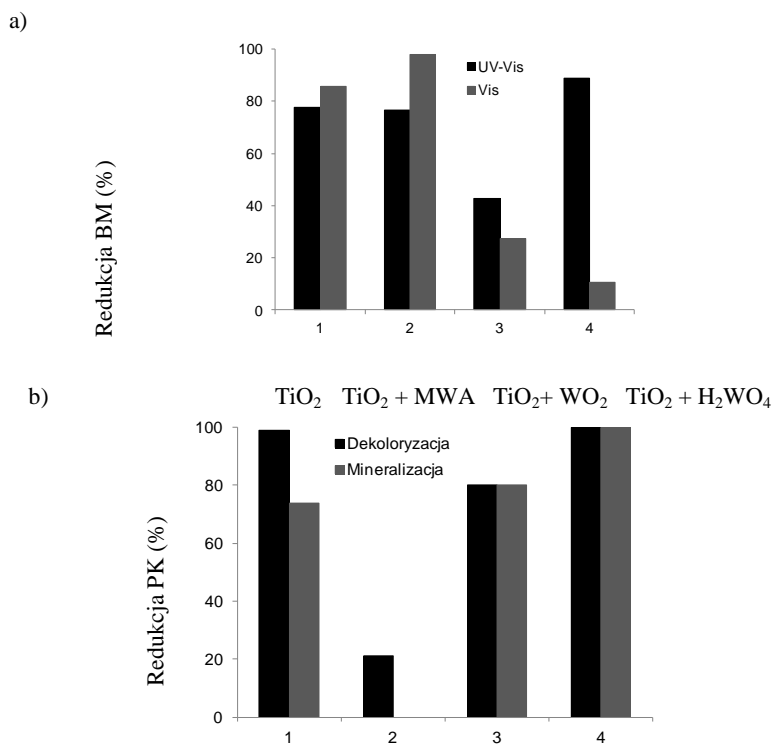


Rys. 2. Widma fotoluminescencji wzbudzonych fotokatalizatorów

Z przeprowadzonych badań wynika, że intensywność fotoluminescencji maleje dla TiO_2 domieszkowanego prekursorem wolframowym, co oznacza, że zmniejsza się zdolność do rekombinacji nośników ładunku. Sama modyfikacja TiO_2 za pomocą H_2O_2 w autoklawie poprawia jego zdolność do separacji nośników ładunku, jednakże efekt ten jest wyraźniejszy w przypadku domieszkowania MWA. Zatem, zarówno badania tworzenia rodników OH na powierzchni fotokatalizatorów jak i badania fotoluminescencji wzbudzonych fotokatalizatorów potwierdziły, że modyfikacja TiO_2 za pomocą MWA w autoklawie daje najlepsze efekty separacji nośników ładunku, a tym samym poprawia zdolności fotokatalityczne TiO_2 .

4.2. FOTOKATALITYCZNY ROZKŁAD BARWNIKÓW Z UDZIAŁEM TiO_2 I TiO_2/WO_3

Na rys. 3 przedstawiono wyniki z adsorpcji i rozkładu Błękitu Metylenowego oraz Pąsu Kwasowego z udziałem TiO_2 oraz TiO_2/WO_3 otrzymanych w wyniku impregnacji TiO_2 różnymi prekursorami wolframowymi w autoklawie.



Rys. 3. Rozkład fotokatalityczny barwników z udziałem TiO_2 i TiO_2/WO_3 otrzymanych w wyniku impregnacji w autoklawie, a) BM pod wpływem UV-Vis i Vis, b) PK pod wpływem Vis

Rozkład BM pod wpływem promieniowania UV-Vis przebiegał najskuteczniej z udziałem fotokatalizatora TiO_2/WO_3 modyfikowanego H_2WO_4 , natomiast pod wpływem promieniowania widzialnego z udziałem TiO_2/WO_3 modyfikowanego MWA. Warto zaznaczyć, że proces wstępnej adsorpcji BM na fotokatalizatorach wykazał, że BM adsorbował się w dużej ilości (około 34%) na powierzchni TiO_2/WO_3 modyfikowanego MWA, a na pozostałych fotokatalizatorach poniżej 1%. Odwrotnie było w przypadku adsorpcji PK, ponieważ PK adsorbował się w znacznej ilości na powierzchni TiO_2 (35%) oraz TiO_2 modyfikowanego H_2WO_4 (33%) podczas, gdy w przypadku modyfikacji TiO_2 za pomocą WO_2 oraz MWA adsorpcja ta zmalała odpowiednio do 16 i 0%. Wyniki rozkładu PK pod wpływem promieniowania widzialnego wykazały, że jakkolwiek TiO_2 oraz TiO_2 modyfikowany H_2WO_4 osiągnęły 100% redukcję PK w roztworze, to stopień mineralizacji PK był znacznie większy w przypadku modyfikowanego TiO_2 . Podsumowując można stwierdzić, że w wyniku modyfikacji TiO_2 za pomocą związków wolframu osiąga się poprawę aktywności fotokatalitycznej TiO_2 , w szczególności pod wpływem promieniowania widzialnego. Za proces ten odpowiedzialna jest poprawa separacji nośników ładunku, a także adsorpcja barwnika na powierzchni fotokatalizatora.

5. WNIOSKI

Przedstawione badania modyfikacji TiO_2 w kierunku otrzymania TiO_2/WO_3 wykazały, że następuje poprawa aktywności fotokatalitycznej TiO_2 w wyniku zwiększenia zdolności TiO_2 do separacji nośników ładunku. Największy efekt separacji nośników ładunku otrzymuje się w przypadku modyfikacji TiO_2 w metodzie impregnacji meta-wolframianem amonu w autoklawie. Zwiększona separacja nośników ładunku jest efektem zmiany potencjału elektrokinetycznego powierzchni cząstek. Kwasowy charakter powierzchni zmodyfikowanego TiO_2 powoduje szybszą migrację dziur elektronowych do powierzchni TiO_2 i zwiększa wydajność kwantową reakcji fotokatalitycznych zachodzących na jego powierzchni. Zatem dziury elektronowe mogą skuteczniej przereagować z zaadsorbowanymi cząsteczkami wody tworząc reaktywne rodniki hydroksylowe lub też mogą brać udział w reakcjach utleniania związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Dzięki zdolnościom WO_3 do absorpcji promieniowania widzialnego i mniejszej energii pasma wzbronionego w porównaniu z TiO_2 można otrzymać efekt zwiększonej aktywności fotokatalitycznej TiO_2/WO_3 pod wpływem promieniowania widzialnego. Jednakże w tym przypadku związki organiczne muszą adsorbować się na powierzchni fotokatalizatora. Adsorpcja związków organicznych na powierzchni TiO_2/WO_3 uwarunkowana jest powinowactwem elektronowym tych związków do powierzchni. Biorąc pod uwagę potencjał elektrokinetyczny powierzchni cząstek TiO_2/WO_3 można stwierdzić, że związki

o charakterze kationowym będą adsorbowały się lepiej niż związki anionowe. Zatem w wyniku modyfikacji TiO_2 za pomocą WO_3 można otrzymać efekt poprawy aktywności fotokatalitycznej TiO_2 pod wpływem promieniowania UV, natomiast pod wpływem promieniowania widzialnego dla wybranych związków organicznych o dużym powinowactwie elektronowym do powierzchni TiO_2/WO_3 .

LITERATURA

- [1] KWON Y.T., SONG K.Y., LEE W.I., CHOI G.J., DO Y.R., *Photocatalytic behavior of WO_3 -loaded TiO_2 in an oxidation reaction*, J. Catal., 2000, Vol. 191, No. 1, 192-199.
- [2] LI X. Z., LI F. B., YANG C. L., GE W. K., *Photocatalytic activity of $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ under visible light irradiation*, Photochem. Photobiol. A, 2001, Vol. 141, 209-217.
- [3] LIU K.-I., HSUEH Y.-C., SU C.-Y., PERNG T.-P., *Photoelectrochemical application of mesoporous TiO_2/WO_3 nanohoneycomb prepared by sol-gel method*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Vol. 38, 7750-7755.
- [4] LV K., QING X., LI W., CHEN Q., *Synthesis and photo-degradation application of WO_3/TiO_2 hollow spheres*, J. Hazard. Mater., 2011, Vol. 189, No. 1-2, 329-335.
- [5] RIBONI F., BETTINI L. G., BAHNEMANN D. W., SELLI E., *$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ vs. TiO_2 photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides*, Catal. Today, 2013, Vol. 209, 28-34.
- [6] SAEPURAHMAN; ABDULLAH, M.A.; CHONG, F.K. *Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation*, J. Hazard. Mater. 2010, Vol. 176, No. 1-3, 451-458.
- [7] SAJJAD A. K. L., SHAMAILA S., TIAN B., CHEN F., ZHANG J., *Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO_2 photocatalyst*, J. Hazard. Mater., 2010, Vol. 177, No. 1-3, 781-791.
- [8] SHIFU C., LEI C., SHEN G., GENGYU C., *The preparation of coupled WO_3/TiO_2 photocatalyst by ball milling*, Powd. Techn., 2005, Vol. 160, No. 3, 198-202.
- [9] SMITH W., WOLCOTT A., FITZMORIS R. C., ZHANG J. Z., ZHAO Y., *Quasi-core-shell TiO_2/WO_3 and WO_3/TiO_2 nanorod arrays fabricated by glancing angle deposition for solar water splitting*, J. Mater. Chem., 2011, Vol. 21, No. 29, 10792-10800.
- [10] SU D., WANG J., TANG Y., LIU C., LIU L., HAN X., *Constructing WO_3/TiO_2 composite structure towards sufficient use of solar energy*, Chem. Commun., 2011, Vol. 47, No. 14, 4231-4233.
- [11] TRYBA B., PISZCZ M., TSUMURA T., TOYODA M., MORAWSKI A. W., *Activity of TiO_2 photocatalyst modified with H_2WO_4 for degradation of organic compounds in water*, J. Adv. Oxid. Technol., 2012, Vol. 15, No. 1, 9-20.

DOPING WO_3 TO TiO_2 TOWARDS IMPROVEMENT OF ITS PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Commercial produced TiO_2 of anatase structure was modified by different tungsten compounds in order to obtain TiO_2/WO_3 photocatalyst. It was proved that doping WO_3 to TiO_2 causes enhancement of its photocatalytic activity through the improvement of charge separation of free carriers generated during photoexcitation of TiO_2 . This effect can be achieved by homogeneous covering of TiO_2 particles by fraction of WO_3 , which changes their electrokinetic potential from basic onto acid. As a result the migration of holes to the surface of TiO_2 goes faster and their recombination with electrons is inhibited. Thanks to

that the quantum yield of photocatalytic reactions to the reactive radicals is increased and degradation of organic compounds present in the aqueous solutions proceeds with higher rate. It was proved, that this homogeneous distribution of WO₃ particles on the surface of TiO₂ could be obtained by wet impregnation method, and the ammonium metatungstate was the most efficient precursor responsible for high improvement of charge separation.