

PŘÍPRAVA WHISKERŮ MODRÉHO OXIDU WOLFRAMU A STUDIUM JEJICH FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY

PREPARATION AND STUDY OF THE PHOTOACTIVITY OF THE BLUE TUNGSTEN OXIDE WHISKERS

Jiří DOMLÁTIL, Vlastimil BROŽEK

Autori: Ing. Jiří Domlátil ^(a), Doc. Ing. Vlastimil Brožek, DrSc. ^(b)
Pracoviško: (a) Ústav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, (b) Ústav fyziky plazmatu, Akademie věd České republiky, 122 00 Praha 8, Česká republika
Adresa: (a) 166 28 Praha 6, b) 122 00 Praha 8, Česká republika
E-mail.: jiri.domlatil@vscht.cz

Abstract

V současnosti je fotokatalytické aktivitě, významné materiálové vlastnosti, věnována mimořádná pozornost. Dobré fotokatalytické vlastnosti závisí především na šířce zakázaného pásu daného fotokatalyzátoru a jeho elektro-transportních vlastnostech. Existuje úzký (nikoli známý) vztah mezi strukturou fotokatalyzátoru a jeho fotoaktivitou. Nestechiometrické oxidy wolframu, jako potenciální fotokatalyzátory, byly připraveny jednak plazmovým rozkladem parawolframanu amonného v radiofrekvenčně buzeném vodíkovém plazmatu, jednak žiháním směsí prášků oxidu wolframového a wolframu v evakuovaných ampulích. Tato druhá metoda dala vzniknout především stechiometrickým whiskerům $W_{18}O_{49}$, které však nejsou fotokatalyticky aktivní. Na druhou stranu, mírně redukované oxidy wolframu připravené v radiofrekvenčně buzeném plazmatu vykazují zvýšenou fotokatalytickou aktivitu.

Photocatalytic activity is one of the most important recent phenomena. Good photocatalytic properties depend mainly on the band gap of photocatalyst and electron/electron-hole transport properties. There is a close (but not well known) relation between the structure of photocatalyst and its photoactivity. Non-stoichiometric tungsten oxides as potential photocatalysts were prepared by plasma decomposition of ammonia paratungstate in the RF generated hydrogen plasma and by heating mixtures of WO_3 and powder tungsten in the evacuated ampoules. The oxides prepared by the second method consist mainly of stoichiometric $W_{18}O_{49}$ whiskers, which are not photoactive. On the other hand, slightly reduced tungsten oxides prepared in RF generated plasma show enhanced photocatalytic activity.

Key words

fotokatalýza, využití světla, oxid wolframový, modrý oxid wolframu, $W_{18}O_{49}$, parawolframan amonný, radiofrekvenčně buzené plazma

photocatalysis, light utilization, tungsten trioxide, blue tungsten oxide, $W_{18}O_{49}$, ammonia paratungstate, RF generated plasma

Úvod

Je tomu již více než třicet let, kdy byla objevena fotokatalytická aktivita [1]. Je to schopnost materiálu využívat světelného záření ke katalýze nejrůznějších reakcí. Ačkoli se od tohoto fenoménu čekalo všelicos, k předpovídanému masivnímu uplatnění, i přes intenzivní studium široké vědecké veřejnosti, dosud nedošlo. Přesto se stále publikují nové poznatky v této zajímavé oblasti materiálových věd.

Uvažuje se a v některých případech již dochází k využití fotokatalyticky aktivních materiálů v následujících směrech:

- degradace organických polutantů životního prostředí
- odstraňování těžkých kovů ze životního prostředí
- samočistící povrchy
- antimikrobiální aplikace
- rozklad vody na vodík a kyslík

Posledně jmenovaná aplikace budí asi největší pozornost vědecké i laické veřejnosti. Dosud se však nepodařilo připravit materiál použitelný pro rozklad vody v komerčním měřítku.

Fotokatalytická aktivita je spojena s excitací elektronu z valenčního do vodivostního pásu, transportem excitovaného elektronu i vzniklé elektronové vakance k povrchu částice a oxidoredukčním dějem s adsorbovanými složkami prostředí. Fotokatalytická aktivita je významně snižována rekombinací excitovaných elektronů s elektronovými vakancemi, kdy absorbovaná světelná energie jde vniveč, tedy se přemění na teplo. Aby byla fotokatalýza dostatečně účinná, musí materiál mít takovou elektronovou strukturu, aby zpětné rekombinaci bylo co možná nejvíce zabráněno a naopak, aby byl maximálně umožněn transport excitovaných elektronů a elektronových vakancí k povrchu částice díky vhodnému gradientu oxidoredukčního potenciálu.

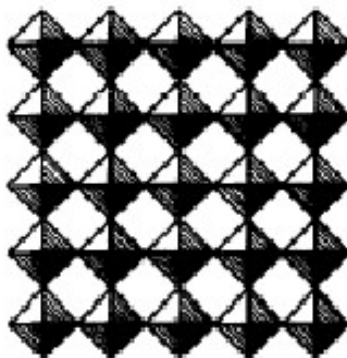
Velice významným parametrem pro fotokatalýzu je šířka zakázaného pásu, která určuje jednak vzniklý oxidoredukční potenciál po excitaci elektronu do vodivostního pásu, jednak absorpční spektrum částice a tedy mez energie elektromagnetického kvanta ještě schopného excitovat elektron. Pro tak významné aplikace, jako je rozklad vody na vodík a kyslík, je bezesporu třeba dostatečně širokého zakázaného pásu, aby fotoexcitací elektronu bylo dosaženo dostatečného oxidoredukčního potenciálu. Na druhou stranu, aby bylo možno využít viditelné záření, které ve slunečním spektru záření dopadajícího na zemský povrch převažuje, je třeba relativně úzkého zakázaného pásu (méně než 3,0 eV) [2].

Jak je patrné, fotokatalytická aktivita je ovlivněna především elektronovou strukturou používaného materiálu. Ačkoli je v současné době možné počítat elektronové struktury různých látek, u řady materiálů je to více než obtížné. Proto se snažíme najít empirickými cestami složitý vztah mezi strukturou materiálu a jeho fotokatalytickou aktivitou.

Strukturní motivy oxidů wolframu

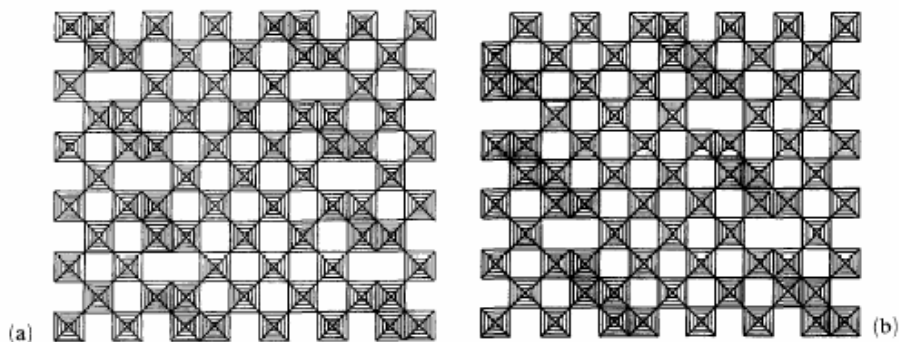
Jako modelová fotokatalyticky aktivní látka byl zvolen monoklinický oxid wolframový, který má šířku zakázaného pásu 2,8 eV a díky tomu využívá modré části viditelného spektra. Strukturně je monoklinický oxid wolframový sestaven z rohy se překrývajícími oktaedrickými jednotkami $\{WO_6\}$ (viz obr.1). Ačkoli by se mohlo zdát, že se jedná o strukturu s kubickou symetrií, je daná struktura zatížena mírnou distorzí způsobenou malým rozměrem centrálního atomu. Úhel beta se však jen velmi málo liší od 90 °C. Kromě monoklinického oxidu

wolframového byla popsána i hexagonální, kubická, triklinická a ortorhombická forma a oxid wolframový se strukturou pyrochloru [3].



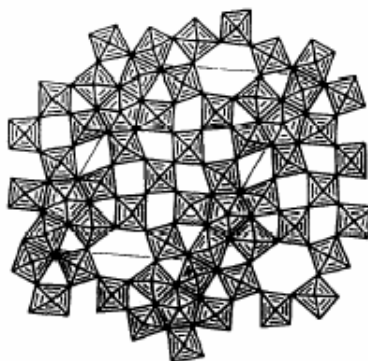
Obr. 1. Schema struktury oxidu wolframového, převzato z [3]

Existuje však řada různých oxidů wolframu nižší stechiometrie. Strukturně je kyslíkový deficit realizován přeuspořádáním oktaedru $\{WO_6\}$ tak, že se některé dotýkají hranami.



Obr. 2. Schema struktur s krystalografickým stříhem. a) CS $\{102\}$ b) CS $\{103\}$, převzato z [3]

Šachovnicová třídímenzionální struktura je posunuta podle stříhových rovin (CS), jak je patrné na obr.2. V reálných krystalech jsou roviny krystalografického stříhu neuspořádané nebo kvaziuspořádané, to je také důvodem, proč strukturu těchto fází není dobře možné sledovat pomocí RTG práškové difrakce.



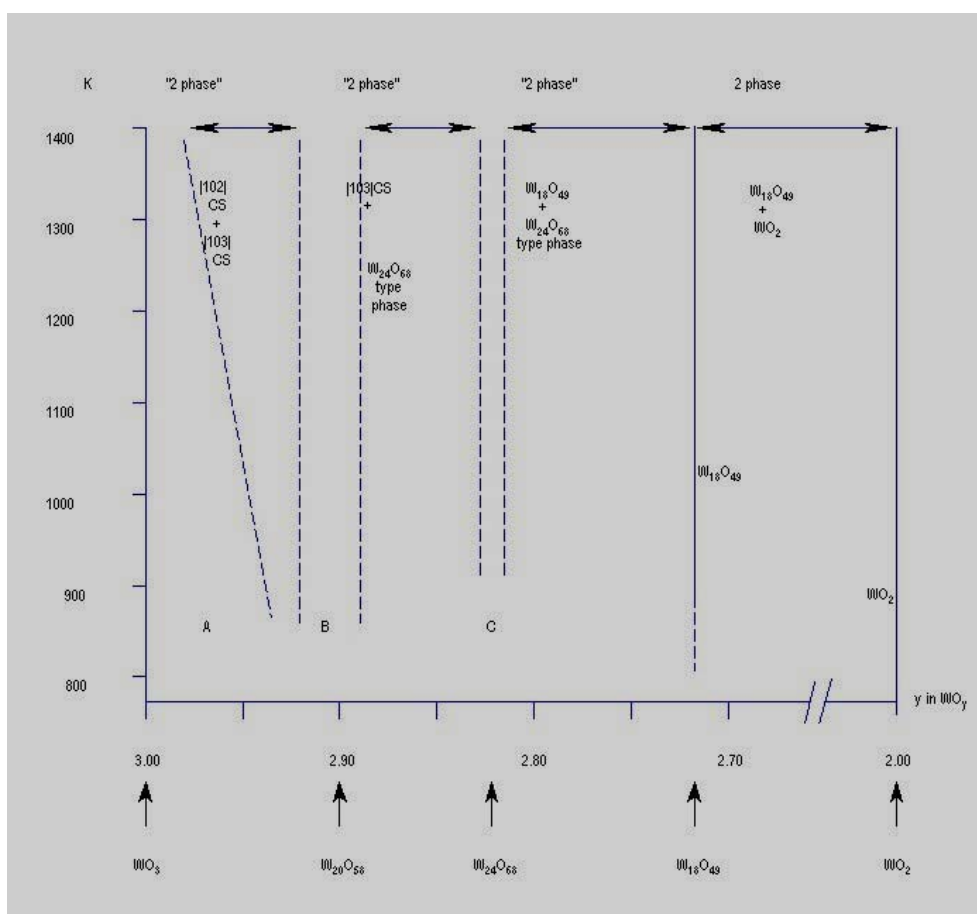
Obr. 3. Schema PC struktury fáze $W_{18}O_{49}$. V obrázku je vyznačena elementární buňka. Převzato z [3]

Více redukované formy oxidu wolframového obsahují již jiný strukturní prvek, neboť krystalografický stříh není schopen vyrovnat strukturní kyslíkový deficit, a to tzv. pentagonální sloupce (PC).

Některé atomy wolframu tak získávají pentagonálně-bipyramidální koordinaci (viz obr.3). Struktura je tak již nepodobná monoklinickému WO_3 , obsahuje vakance různé velikosti, příhodné pro pozice různých dopantů [3].

Příprava oxidů wolframu nižší stechiometrie

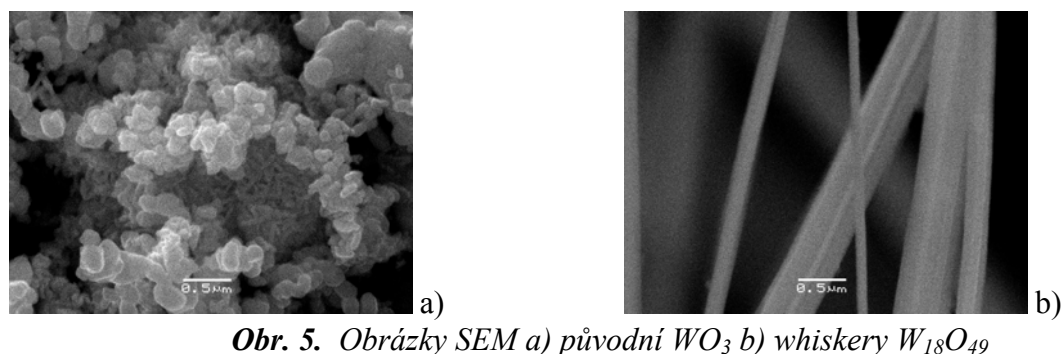
Jak bylo zmíněno, byla již popsána dlouhá řada oxidů wolframu různých struktur a stechiometrie. Dosud se však nikdo nezabýval změnami jejich elektronové struktury ani fotokatalytickými vlastnostmi. Obr.4 zachycuje fázový diagram různých oxidů wolframu. Pro



Obr. 4. Fázový diagram oxidů wolframu různé stechiometrie, převzato [4]

přípravu nestechiometrických fází jsme proto postupovali podle vzoru autorů tohoto fázového diagramu [4] tak, že byly smíchány práškový wolfram s oxidem wolframovým (OSRAM Bruntál) v takovém poměru, aby výsledná stechiometrie směsi spadala do oblasti složení vždy s jediným typem fází, a to $\text{WO}_{2,98}$ odpovídající CS {102}, $\text{WO}_{2,90}$ odpovídající CS {103} a PC fáze $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$. Směsi byly dány do ampulí z křemenného skla, evakuovány a zataveny. Takto připravené byly vloženy do pece a žháný na $800\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu čtrnácti dní. Finální stechiometrie vzniklých oxidů byla stanovena vážkovou termickou analýzou. Celková stechiometrie připravených oxidů však byla $\text{WO}_{2,85}$, $\text{WO}_{2,81}$ a $\text{WO}_{2,75}$. RTG difrakční prášková analýza identifikovala ve všech vzorcích jako majoritní fázi $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Zbytek tvoří nejspíše vysoce neuspořádané fáze oxidů wolframu, fázovou analýzou nebyly identifikovány.

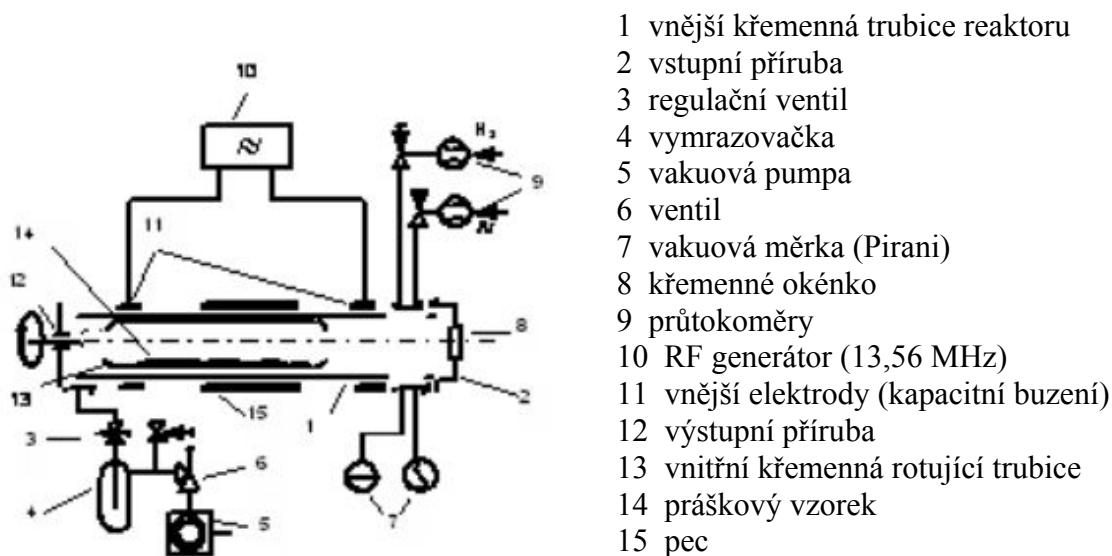
Majoritní fáze $W_{18}O_{49}$ je vysoce uspořádaná, striktně krystalická a termodynamicky stabilní. Tvoří dlouhé vláknité krystaly, whiskery, které byly sledovány SEM (viz obr.5b).



Obr. 5. Obrázky SEM a) původní WO_3 b) whiskery $W_{18}O_{49}$

Jak je patrné, během synproporcionačních reakcí mezi práškovým wolframem a oxidem wolframovým dochází k výrazné restrukturalizaci původního WO_3 (obr.5a). Významnou roli zde může hrát transport hmoty v plynné fázi, což dokládá i výskyt fází na opačné straně křemenné ampule, kde fáze částečně kondenzovala vlivem nehomogenního teplotního rozdělení v peci.

Disproporce mezi očekávanou stechiometrií a stechiometrií skutečnou vedla k myšlence, že samotný oxid wolframový za nízkého parciálního tlaku kyslíku ztrácí kyslík. Proto byl učiněn jednoduchý pokus, kdy do křemenné ampule byl umístěn oxid wolframový a tato byla zahřívána po dobu jedné hodiny na teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ve vzduchové a argonové atmosféře. Po té byly vzorky rychle ochlazeny. V případě žihání na vzduchu nebyla patrna jakákoliv změna struktury. Naopak, žiháním v argonové atmosféře vznikl mírně redukovaný zelený oxid wolframu přibližné stechiometrie $WO_{2,98}$. Rentgenostrukturní analýza prokázala částečnou změnu monoklinického WO_3 na ortorhombickou symetrii.



Obr. 6. Schema radiofrekvenčního barelového reaktoru s kapacitní vazbou

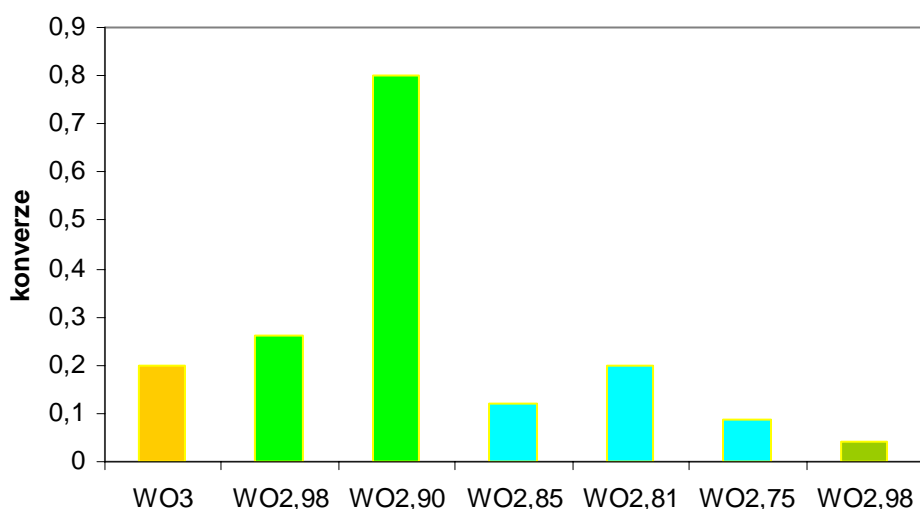
Alternativně byly připraveny tři vzorky oxidů wolframu různé stechiometrie rozkladem parawolframanu amonného (APT China), $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$, radiofrekvenčně

buzeným plazmatem (viz obr.6) v atmosféře argonu s malým množstvím vodíku při tlaku 120 Pa a výkonu 150 W. Připravené fáze byly dle RTG fázové analýzy isostrukturní s oxidem wolframovým WO_3 (OSRAM Bruntál).

Silné zbarvení vypovídalo o nižších stechiometriích. Vážkovou termickou analýzou a metodou fúzní extrakce na zařízení LECO (USA) byl stanoven obsah kyslíku. V jednotlivých vzorcích se lišil v řadě $WO_{2,98}$, $WO_{2,90}$ a $WO_{2,82}$ [5].

Fotokatalytická aktivita oxidů wolframu různé stechiometrie

Fotokatalytická aktivita byla stanovena měřením degradace organického barviva oranži II ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) (Sigma Aldrich) [6]. Fotokatalyzátor byl smíšen s 30 ml 0,055 mM roztoku oranži II. Vzniklá suspenze byla po dobu 3 h vystavena UV záření emitovanému rtuťovou výbojkou HQE 40 (OSRAM). Míra degradace oranži II byla stanovena spektrofotometricky na spektrofotometru Carry 50 UV-vis, odpovídá změně absorbance při vlnové délce 485 nm. Tímto způsobem byly proměřeny fotokatalytické aktivity uvedených vzorků. Výsledky jsou vyneseny do grafu, obr.7.



Obr. 7. Konverze oranži II fotokatalyzovaná oxidy wolframu různé stechiometrie; ■ původní WO_3 , ■ připravené rozkladem APT, ■ připravené žháním směsi WO_3 a W ve vakuu, ■ připravené žháním WO_3 v argonové atmosféře

Jak je patrné, fotokatalytická aktivita může být zvýšena přípravou oxidu s nižší stechiometrií. Zdá se, že mírně redukované vzorky mohou být fotokatalyticky aktivní, záleží však na výsledné struktuře, tedy i na metodě přípravy. Tak oxid $WO_{2,98}$ připravený rozkladem parawolframanu amonného v radiofrekvenčně buzeném plazmatu již vykazuje mírně zvýšenou fotokatalytickou aktivitu. Naopak, oxid wolframu přibližného složení $WO_{2,98}$ připravený žháním monoklinického WO_3 má fotokatalytickou aktivitu značně potlačenu. Tento jev je možné vysvětlit přeměnou části původního monoklinického WO_3 na fotokatalyticky inaktivní ortorhombický WO_3 .

Fáze připravené žháním směsí prášků WO_3 a W v evakuovaných křemenných ampulích fotokatalytickou aktivitu zvýšenu nemají. Majoritní fáze $W_{18}O_{49}$ tedy není více fotokatalyticky aktivní než původní monoklinický WO_3 . V kontrastu s tímto je fakt, že vzorky připravené rozkladem parawolframanu amonného, zvláště pak $WO_{2,90}$, jsou fotokatalyticky aktivnější než monoklinický WO_3 . To ukazuje, že výskyt CS rovin může značně zvýšit

fotokatalytickou aktivitu. Zde je politováníhodné, že vzorek $WO_{2,82}$ připravený právě rozkladem parawolframanu amonného nebyl získán v množství dostatečném pro změření fotokatalytické aktivity, neboť by jej bylo možno srovnat se vzorky připravenými žháním směsi oxidu wolframového s elementárním wolframem.

Fotokatalytická aktivita je jistě tématem současnosti, přípravě fotokatalyticky aktivních materiálů a jejich aplikacím je věnována mimořádná pozornost. Připravit fotokatalyticky aktivní materiál účinný v oblasti viditelného záření je cílem blízké budoucnosti. Příprava oxidů wolframu s CS fázemi je jednou z cest materiálového inženýrství, která by mohla k dosažení tohoto cíle vést.

This study was supported by the research programme MSM 6046137302.

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] FUJISHIMA A., HONDA, K. *Nature* 238 (1972) 37.
- [2] H. W. ENG, P. W. BARNES, B. M. AUER AND P. M. WOODWARD. *Journal of solid state chemistry* 175 (2003) 94.
- [3] R. J. D. Tilley, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, 13 (1995) 93.
- [4] J. BOOTH, T. EKSTRÖM, E. IGUCHI, R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry* 41 (1982) 293.
- [5] J. DOMLÁTIL, V. BROŽEK, J. JANČA, M. ELIÁŠ. 16th joint seminar: Development of Material Science in Research and Education, Valtice, september 2006, 20., Eds. K. Nitch, M. Rodová
- [6] J. FENG, R. S. K. WONG, X. HU, P. L. YUE. *Catalysis Today* 98 (2004) 441.