

# A bizmut oxohalogenidek szén nanocsővel történő módosításának hatása azok szerkezetére és fotokatalitikus aktivitására<sup>†</sup>

Nikita SHARMA<sup>a,b\*</sup>, PAP Zsolt<sup>a</sup>, Seema GARG<sup>c</sup>, HERNÁDI Klára<sup>a,d\*</sup>

<sup>a</sup>Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

<sup>b</sup>Miskolci Egyetem, Korszerű Anyagok és Intelligens Technológiák Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ, 3515 Miskolc-Egyetemváros, C/2-5

<sup>c</sup>Department of Chemistry, Amity Institute of Applied Sciences, Amity University, Sector-125, Noida, Uttar Pradesh, India

<sup>d</sup>Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki Kar, Fém-tani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, 3515 Miskolc – Egyetemváros, C/2-5

## 1. Bevezetés

A napenergia bősége ösztönzőleg hat a fotokatalitikus anyagokkal történő tüzelőanyag-termelésre és a lehetséges környezetvédelmi alkalmazásokra. Ez már régóta kihívást jelentő téma a kutatók számára világszerte. A különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes – AOP) közül kiemelkedik a heterogén fotokatalízis, amely azon fejlett technológiák közé tartozik, amelyek erős oxidálószeres vagy szélsőséges működési feltételek nélkül képesek a szennyező anyagok szélesebb körét részben vagy teljesen lebontani<sup>1</sup>. A heterogén fotokatalízis egy olyan folyamat, amely egy félvezető anyag fény segítségével történő aktiválásán, azaz besugárzásakor elektron/lyuk párok keletkezésén alapul<sup>2</sup>. Ezek a fotogenerált töltéshordozók a továbbiakban redox reakciókban vesznek/vehetnek részt az adszorbeált szennyező anyagokkal, és így a vegyület teljes mineralizációját eredményezhetik. Azonban a témában még mindig jelentős kihívások maradtak, melyek közül az egyik legfontosabb, hogy megtaláljuk a hatékony fotokatalizátorok gyakorlati felhasználását az iparban, ezáltal csökkentve pl. a víztisztítás teljes költségét a meglévő technológiához képest.

A bizmut-oxihalogenidek olyan előnyös tulajdonságokkal rendelkező réteges anyagok, mint a viszonylagos kémiai stabilitás, a kiváló optikai tulajdonságok, az alacsony előállítási költség, a nem-toxikus sajátságok, a fotokorrózióval szembeni ellenállás és a könnyű hozzáférhetőség. A réteges szerkezet előnyös a fotokatalizátor felületére történő elektronátvitelhez a réteges hálózat mentén, miközben elnyomja a töltéshordozók rekombinációját. Ezért napjainkban intenzív kutatások folynak az ilyen réteges anyagokban rejlő ígéretes lehetőségek feltárására a fotokatalitikus alkalmazásokban<sup>3</sup>.

A szénelapú kompozitok jelentős szerepet játszanak az új fotokatalizátorok tervezésében és szintézisében. Ez olyan előnyös tulajdonságoknak köszönhető, mint a nagy felület, a jó elektronvezető képesség, a kémiai inertesség, a kiváló mechanikai szilárdság, a hangolható szerkezeti és elektromos tulajdonságok, valamint az egyszerű szintézis. A fotokatalízisben leggyakrabban és legszélesebb körben alkalmazott szén nanoszerkezetek közé tartozik az aktív szén, a szén nanocsövek, a grafén (vagy redukált grafít-oxid). A szén nanoszerkezetek lehetséges hatásait a félvezető–szén kompozit rendszerekben az alábbi módon összegezhetjük<sup>4</sup>:

- a fém-oxid nanorészecskék hordozóanyaga;
- adszorbens: a szennyező anyagokkal szemben nagy adszorpciós kapacitás;
- nagy elektromos vezetőképessége alapján elektronakceptor és transzportcsatorna;
- társ-katalizátor;
- fényérzékenyítő;
- szerkezetirányító ágens.

A kutatómunka fő célja a bizmut-oxihalogenidek (BiOX) és azok szén nanocsövekkel alkotott kompozitjainak szintézise volt. A szén nanocsövek (CNT) kiváló elektronikai és adszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért az irodalmi adatok szerint is képesek fokozni a fotokatalitikus aktivitást, ha alkalmas félvezetővel kombinálják őket. A szennyvízkezelésben betöltött szerepük jobb megértése érdekében a kompozitokat változó mennyiségű szén nanocsővel és eltérő szintézis körülmények között állítottuk elő. Ezután megvizsgáltuk a különböző előállítási paraméterek hatását a kialakított kompozitok szerkezeti, morfológiai és optikai tulajdonságaira. Másik fő célkitűzés a nanokompozitok fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata volt főként fenol, mint modellszennyező anyag eltávolítására. Továbbá

<sup>†</sup> Nikita Sharma azonos című PhD értekezése és az ahhoz kapcsolódó téziszfüzet alapján készült.

\* Tel.: +36 46 565 111 / 1339; e-mail: nikita\_sh18@yahoo.in, klara.hernadi@uni-miskolc.hu

tanulmányozni kívántuk a fokozott fotokatalitikus aktivitás háttérben álló összefüggéseket, hogy a kompozitok fotokatalitikus teljesítményét mely paraméterek (szintézis időtartama és hőmérséklete, valamint a hozzáadott szén nanocső (CNT) mennyisége) határozzák meg.

## 2. Kísérleti rész

Vizsgálatainkhoz különböző összetételű, BiOX és CNT alkotóelemeket tartalmazó kompozitokat szintetizáltunk hidrotermális kristályosítással. Az O-tartalmú felületi csoportokat tartalmazó funkcionizált többfalú szén nanocsöveket a Nanothinx S.A.-tól (Görögország) vásároltuk és változtatás nélkül használtuk fel. Minden egyes halogenidhez rögzített arányban adtunk CNT-t (0,5, 1 és 2 tömeg% CNT), ami összehasonlítható BiOX/CNT kompozitokat eredményezett. A szintézis idő hatásának vizsgálatához a hidrotermális kezelést 4,5 és 6,5 órán keresztül végeztük. Illetve a hőmérséklet hatását is tanulmányoztuk 120°C és (bizmut-kiválás nélkül még alkalmazható legmagasabb) 150°C hőmérsékletek alkalmazásával. Az összehasonlíthatóság érdekében a megfelelő szén nanocső nélküli referencia mintákat is elkészítettük. Megvizsgáltuk bizonyos paraméterek, nevezetesen a szintézis körülményei és a CNT mennyiség hatását, amelyek befolyásolták a kompozitok szerkezeti, morfológiai, optikai tulajdonságait és fotokatalitikus aktivitását.

A röntgendiffrakciós mérésekhez Rigaku Miniflex II diffraktométert használtunk a következő mérési körülmények között:  $2\theta = 10-80^\circ$ ,  $\lambda$  (Cu K $\alpha$ ) = 0,15406 nm, 40 kV és 30 mA, 10-80 ( $2\theta$ ) tartomány. Az elsődleges krisztallitok átlagos méretét a Scherrer-egyenlet segítségével számoltuk ki. A morfológiai és elemösszetétel vizsgálatokat egy energiadiszperzív röntgen (EDX) spektrométerrel felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végeztük (Hitachi S-4700 Type II SEM).

A minták fajlagos felületének meghatározásához  $N_2$ -adszorpciós-deszorpciós méréseket valósítottunk meg 77 K hőmérsékleten BELCAT-A készülékkel, a számításokat pedig BET (Brunauer-Emmett-Teller) módszerrel végeztük.

A minták diffúz reflexiós spektrumának (DRS) méréseére egy Jasco-V650 spektrofotométert használtunk integrációs gömbsel (ILV-724) ( $\lambda = 220-800$  nm). A tiltottsáv-szélességeket a Kubelka-Munk-egyenlet segítségével számoltuk ki.

Az előállított minták fotokatalitikus hatékonyságát fenol (látható vagy UV fényben), illetve rodamin B (RhB) (látható fényben) modellszennyezők bontásában tanulmányoztuk. A vizsgálatot egy duplafalú Pyrex® üvegreaktorban végeztük, amelyet termosztáló köpeny vett körül ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), amelyben vagy vizet (UV fény esetén), vagy nátri-

um-nitrátot (látható fény esetén az UV-fény részének kiküszöbölésére) keringtettünk. A látható fényben végzett mérésekhez négy energiatakarékos hagyományos fluoreszcens lámpát (Düwi 25920/R7S, 24W), míg az UV fényrel történő kísérletekhez 6 db fluoreszcens csövet (Vilber-Lourmat T-6L UV-A, 6W) használtunk. A fotokatalitikus bontás során a fenol és a rodamin B koncentrációjának változását egy Hitachi nagy teljesítményű folyadékkromatográfiás (HPLC) rendszerrel (Merck Hitachi L-7100 alacsony nyomású szivattyú és egy Merck-Hitachi L-4250 UV-Vis detektor), illetve egy UV-Vis spektrofotométerrel követtük.

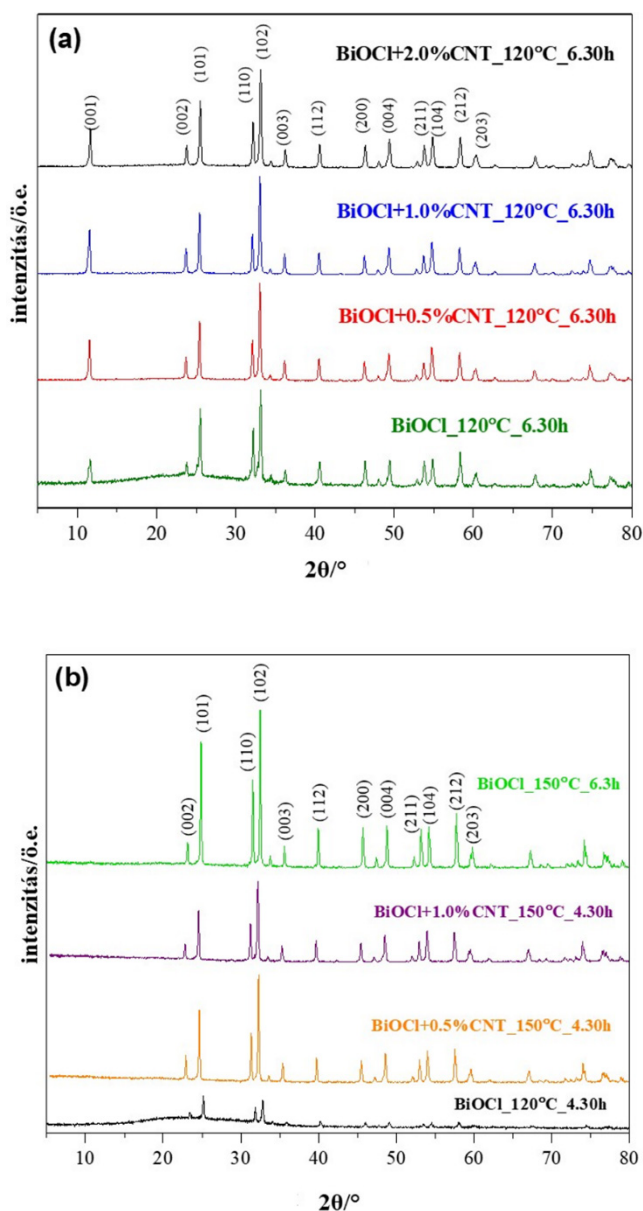
## 3. Eredmények

Az előállított BiOX/CNT kompozitokat először szerkezeti, morfológiai és optikai tulajdonságaik tekintetében jellemeztük, majd ezt követően vizsgáltuk a fotokatalitikus aktivitásukat. Jelen közleményben is ezt a sorrendet követjük a három vizsgált BiOX (X: Cl, Br, I) vonatkozásában. Az egyes részeredményeknél rámutattunk néhány fontos összefüggésre a kompozitok fotodegradációs hatékonyságával kapcsolatban annak érdekében, hogy jobban megértsük a fenol és a RhB hatékony eltávolítását befolyásoló tényezőket.

### 3.1. BiOCl és kompozitjai CNT-vel

A röntgendiffrakciós vizsgálatok kimutatták, hogy a magasabb szintézis hőmérsékleten kívül a CNT növekvő mennyisége is hozzájárult a BiOCl minták kristályosságának növekedéséhez (1. ábra). Az összes reflexió a BiOCl tetragonális szerkezetére utal (JCPDS 06-0249). A  $12,17^\circ$ ,  $24,1^\circ$ ,  $25,92^\circ$ ,  $32,50^\circ$ ,  $33,29^\circ$ ,  $36,50^\circ$ ,  $40,87^\circ$ ,  $46,66^\circ$ ,  $49,64^\circ$ ,  $55,21^\circ$  és  $58,60^\circ$ -nál lévő reflexiók megfelelnek a (001), (002), (101), (110), (102), (003), (112), (200), (113), (211) és (212) kristálysíkoknak. Az összes többi minta hasonló diffrakciós mintázatot mutatott. A CNT-re jellemző reflexiók minden esetben hiányoztak, valószínűleg azért, mert egyrészt a CNT mennyisége a mintákban alacsony, másrészt átfedésben volt a BiOCl (101) kristálylapjának diffrakciós csúcsával.

A SEM vizsgálatok feltárták, hogy a BiOCl/CNT kompozitok többnyire szabálytalan, nem hierarchikus szerkezetű mikrolemezekből állnak, és minden minta hasonló morfológiát mutatott<sup>5</sup>. A kompozitok optikai tulajdonságait diffúz reflexiós spektroszkópiával vizsgáltuk, melynek eredménye a kompozitok tiltott sáv értékeinek csökkenését mutatták növekvő CNT tartalommal. Ez részben a CNT fényérzéke nyítő viselkedésével magyarázható, amely a közismerten fotokatalizátor fényelnyelő spektrumának kiterjesztéséért felelős<sup>6</sup>. Továbbá feltételezzük, hogy a fotokatalizátor és a CNT közötti kovalens kötés jelenléte szintén hozzájárulhat a fényelnyelés kiterjesztéséhez<sup>7</sup>.



**1. Ábra.** A BiOI/CNT minták röntgendiffraktogramjai, amelyeken (a) a 120 °C-on és 6,30 óra alatt készített BiOI/CNT kompozitok (b) a 150 °C-on és 6,30 óra alatt készített BiOI/CNT kompozitok reflexiói láthatók.

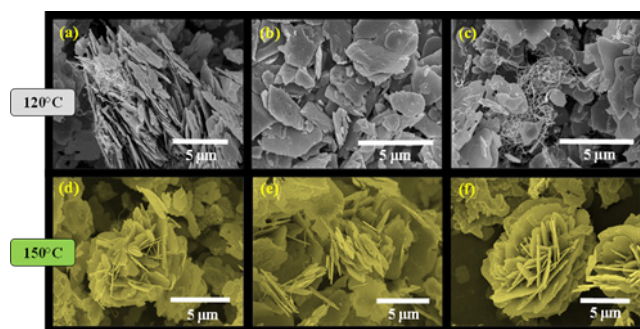
A BiOI és a BiOI/CNT minták fotokatalitikus hatékonyságát két modellszennyező anyaggal határoztuk meg. A mintákat RhB és fenol vizes oldatával, mint modellszennyező anyagokkal vizsgáltuk látható, illetve UV-A fényben. Próbáltunk összefüggést találni a fotokatalitikus aktivitás és a BiOI szerkezeti és optikai tulajdonságai között. A kristálméret az egyik fontos paraméter, amelyet figyelembe szokás venni, mivel hatással van a fotoaktivitásra. Általában a nagyobb kristálméret kisebb fajlagos felületet jelent, ami kisebb számú aktív helyet és így alacsonyabb fotokatalitikus teljesítményt sejtet. Esetünkben azonban a nagyobb kristálmérettel rendelkező BiOI-minták nagyobb

fotokatalitikus aktivitást mutattak, ami hangsúlyozza az egyéb paraméterek (pl. domináns kristálylapok, morfológia, stb.) befolyásoló szerepét.

### 3.2. BiOI és kompozitjai CNT-vel

A minták röntgendiffraktometriás elemzésével megállapítottuk, hogy az előállítási paraméterek függvényében a BiOI-ok összetétele megváltozott. Magasabb hőmérsékleten, hosszabb ideig tartó hidrotermális kezeléssel (150°C, 6,5 óra)  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$  fázist azonosítottunk. A hőmérséklet növelésével, de rövidebb időtartam mellett (150°C, 4,5 óra) ismét a  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$  fázis vált uralkodóvá. Amikor a hőmérsékletet csökkentettük (120°C), függetlenül az időtartamtól, a végeredmény különböző fázisok ( $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  +  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ ) jelenlétét jelezte. Hasonló körülmények között szintén vegyes fázisok jelenlétét figyelték meg Xian Xiao és munkatársai<sup>8</sup>. A minták elemösszetételét energiadiszperzív röntgenspektrometriával is vizsgáltuk, hogy további megerősítést nyerjünk a jódhiány kialakulására az előállított BiOI és BiOI/CNT mintákban.

A BiOI-minták morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal elemeztük, hogy megvizsgáljuk a hőmérséklet hatását (ha van ilyen) a minták morfológiájára. Amint a 2. ábra mutatja, a hidrotermális kristályosítási hőmérséklet változásával két különböző morfológiát figyeltünk meg, ellentétben a BiOI-dal, ahol a hőmérséklet változásával nem volt megfigyelhető morfológiai változás. A hőmérséklet 120°C-ról 150°C-ra történő emelésével a BiOI és a BiOI/CNT morfológiájában teljes átalakulást tapasztaltunk. A morfológia a hőmérséklet 120°C-ról 150°C-ra történő emelésekor lapszerűből mikrovirág típusú szerkezetté rendeződött.



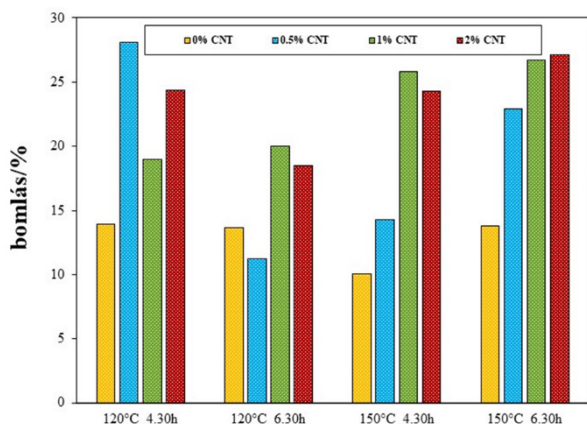
**2. Ábra.** SEM mikroszkópos felvételek a 120°C-on és 150°C-on előállított BiOI és BiOI/CNT kompozitokról. (a) BiOI+1% CNT\_120°C\_6.30h (b) BiOI\_120°C\_4.30h (c) BiOI+1% CNT\_120°C\_4.30h (d, e) BiOI+1% CNT\_150°C\_6.30h (f) BiOI+0,5% CNT\_150°C\_4.30h.

A BiOI és a BiOI/CNT minták fotokatalitikus hatékonyságát két modellszennyező anyag (fenol és RhB vizes oldatban, látható fényben ( $\lambda > 420$  nm)) bontásában vizsgáltuk. A kapott adatok azt az eredményt szolgáltatták, hogy látható fény besugárzás mellett a fenol bontásában a kompozit anyagok aktívabbak voltak, mint a megfelelő referenciák, és közel 2,8-szoros lebontási hatékonysággal rendelkeztek



(3. ábra). A BiOI és BiOI/CNT mintasorozatok fotokatalitikus hatékonyságát egy színezőanyag, a rodamin B esetében is teszteltük 120 percig tartó látható fény besugárzás mellett. A fenolos eredményekhez hasonlóan itt is a BiOI és a CNT kompozitjai magasabb RhB-fotodegradációt mutatnak, mint a referenciaminták.

Összegezve a BiOI-dal tapasztaltakat megállapítottuk, hogy a fokozott fotokatalitikus aktivitás háttérében nem kizárólag a CNT áll, mivel a minták fizikai-kémiai tulajdonságaiban is változások következtek be. A BiOI és a CNT-vel alkotott kompozitok fotokatalitikus hatékonyságának megértéséhez különböző paraméterek hatását vetettük össze, melyekből arra lehetett következtetni, hogy számos tényező járul hozzá a modellszennyező anyagok (fenol és RhB) BiOI általi hatékony eltávolításához, és több tényező egymásra utaltsága magyarázhatja a bizmut-oxojodidok termikusan instabil viselkedését, ami jelentős hatással van a fotokatalitikus aktivitásra is<sup>9</sup>.



3. Ábra. Az előállított BiOI és BiOI/CNT kompozitok jelenlétében látható fényben elérhető fenol fotokatalitikus bontási hatékonyságok összehasonlítása.

### 3.3. BiOBr és kompozitjai CNT-vel

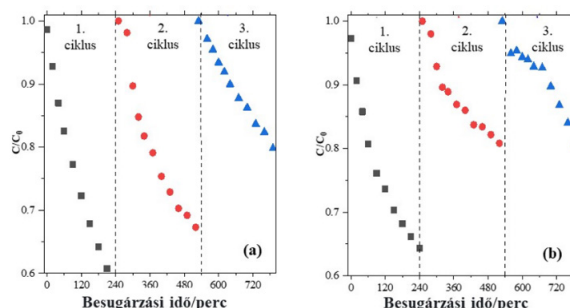
A kutatás során készített minták jellemző fizikai-kémiai sajátosságait a BiOBr-sorozaton keresztül mutatjuk be. A BiOBr-ok és kompozitjaik fajlagos felülete a hidrotermális szintézis paramétereinek (idő és hőmérséklet) változásával kismértékben változott. A mérések megerősítették, hogy az összes minta fajlagos felülete alacsony, ami összhangban van az XRD-adatokból számított nagyobb kristálmérettel is<sup>10</sup>. A fajlagos felület 2,3 m<sup>2</sup>/g és 7,3 m<sup>2</sup>/g között változott. Az összes minta átlagos primer szemcseméretének, fajlagos felületének és tiltott sáv energiájának értékeit az 1. Táblázat tartalmazza.

További vizsgálatokkal fény derült arra is, hogy a köztitermék (Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O) megjelenése is befolyásolta a BiOBr/CNT kompozitok fotokatalitikus tulajdonságait.

1. Táblázat. Az átlagos primer részecskeméret, fajlagos felület értékek és tiltott sáv szélességek a 120°C-on és 150°C-on előállított BiOBr és BiOBr/CNT kompozitokra.

minta	primer részecskeméret (nm)	fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)	tiltott sáv energia E <sub>g</sub> (eV)
<i>120°C-on előállított BiOBr és BiOBr/CNT kompozitok</i>			
BiOBr_120°C_4,5h	33,75	7,3	2,84
BiOBr + 0,5%CNT	~ 85,25	4,3	2,69
BiOBr + 1%CNT	~ 77,85	5,2	2,55
BiOBr + 2%CNT	~ 96,6	5,0	2,58
BiOBr_120°C_6,5h	61,0	3,0	2,83
BiOBr + 0,5%CNT	~ 92,0	2,8	2,48
BiOBr + 1%CNT	> 110,0	4,0	2,65
BiOBr + 2%CNT	> 103,2	4,5	2,48
<i>150°C-on előállított BiOBr és BiOBr/CNT kompozitok</i>			
BiOBr_150°C_4,5h	> 102,0	6,5	2,81
BiOBr + 0,5%CNT	~ 90,0	4,3	2,67
BiOBr + 1%CNT	> 104,0	4,0	2,73
BiOBr + 2%CNT	~ 95,0	5,3	2,38
BiOBr_150°C_6,5h	52,0	2,3	2,82
BiOBr + 0,5%CNT	~ 89,0	3,3	2,61
BiOBr + 1%CNT	~ 74,0	4,6	2,65
BiOBr + 2%CNT	~ 98,0	5,0	2,48

A fotokatalizátorok használata során számos esetben felmerül a (foto)stabilitás kérdése, ami a BiOX anyagcsoport esetében különösen jelentős lehet<sup>11</sup>. Az anyagok újrafelhasználhatóságának vizsgálatát a BiOBr/CNT sorozaton keresztül mutatjuk be. Három egymást követő fotokatalitikus teszt után a SEM vizsgálatok alátámasztották, hogy a félvezető kompozitok morfológiája nem változott észrevehető mértékben. A fenol bontásában kapott eredmények ugyanakkor megerősítették, hogy az összes vizsgált minta fotoaktivitása minden egyes vizsgálat után csökkent, minden esetben kb. a felére. Ahogy az a 4. ábrán is látható, az általános aktivitásvesztés 50% körüli volt.



4. Ábra. A vizsgált BiOBr és BiOBr/CNT minták fotokatalitikus újrafelhasználhatósági tesztjei (3 ciklus) (a) BiOBr\_120°C\_4,5 h, (b) BiOBr + 0,5%CNT\_150°C\_6,5 h.

További vizsgálatok kiderítették, hogy a minták kristályszerkezete jelentős változásokat szenvedett a fotokatalitikus reakció során. A röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján számos átalakulás történt, de talán legjelentősebb a (003) kristálylapnak megfelelő reflexió eltűnése minden mintában. Ezek az eredmények felhívták a figyelmet arra, hogy egy félvezető fotokatalizátorként történő alkalmazhatóságához annak stabilitása is egy jelentős tényező.

### 3.4. Az eredmények alkalmazhatósága

A kutatómunka során BiOX és CNT-k kompozitjait előállítottuk hidrotermális kristályosítással abból a célból, hogy fokozzuk fotokatalitikus aktivitásukat. Megvizsgáltuk az előállított kompozitok fotokatalitikus hatékonyságának függését több olyan paramétertől, amelyek jelentősnek tekinthetők a szennyezőanyagok eltávolításban nyújtott teljesítményük szempontjából. Eredményeink alapvető ismereteket szolgáltatnak a fotokatalízis területén a szénalapú nanoszerkezetek fotokatalizátor-kompozit rendszerbe történő beépítésével kapcsolatos kérdésekről és annak egyéb fizikai-kémiai szempontokra gyakorolt hatásáról. Ezek az eredmények a jövőben segítséget nyújthatnak a látható fényben aktív fotokatalizátorok tervezésében is. Kiemelten fontos ezeknek az információknak a feltérképezése annak érdekében, hogy a későbbiekben a hagyományos víztisztítási eljárások kiegészítéseként alkalmazhatók legyenek.

## 4. Összefoglalás

Jelen fejezetben nem követjük szigorúan az eredmények ismertetésekor alkalmazott sorrendet. Ahol erre lehetőségünk nyílt, igyekeztünk általánosabb összefüggéseket találni a BiOX anyagcsalád és CNT kompozitjai tekintetében.

A BiOX/CNT kompozitok hidrotermális előállításánál megállapítottuk, hogy a magasabb szintézis hőmérséklet és a hosszabb kristályosítási idő a CNT mennyiségének növekedésével nagyobb kristályossági fokot kölcsönzött a félvezetőnek. Megvizsgáltuk a CNT mennyiségének (0,5, 1 és 2% tömegszázalék) hatását az előállított BiOX-ek szerkezeti, morfológiai és optikai tulajdonságaira. Röntgendiffrakció segítségével kimutattuk, hogy a kompozitok (BiOX/CNT) esetében magasabb kristályossági fokot értünk el az alkatalizátorhoz (BiOX) képest. Bebizonyítottuk, hogy a szén nanocsövek előnyös hatással vannak a rendezett szerkezetek kialakulására, ezáltal jelentős szerepet játszanak a kompozitok kristályosságának növelésében.

A BiOCl és a BiOCl/CNT kompozitok vonatkozásában megállapítottuk, hogy a (001) kristálysík jelenléte előnyös a fenol és a rodamin B fotokatalitikus bontásához UV-A és látható fény besugárzás mellett. Az eredmények rávilágítottak, hogy nagyobb energia és hosszabb idő alkalmazásával nagyobb kristályosságú nanorészecskék képződtek, ami nagyobb fotokatalitikus aktivitást eredményezett ezeknél a mintáknál annak ellenére, hogy a kompozitban kevés CNT volt jelen. A CNT-k hatását a hidrotermális kristályosítási

körülmények bizonyos mértékben elnyomták. Ezek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy – közvetve vagy közvetlenül – mind a CNT mennyisége, mind a szintézis körülmények hatással vannak a kialakuló félvezető szerkezeti és/vagy optikai tulajdonságaira, ami aztán meghatározza a BiOCl fotokatalitikus aktivitását is.

Kimutattuk, hogy a kristályosodási köztitermék ( $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ) megjelenése befolyásolta a BiOBr/CNT kompozitok fotokatalitikus tulajdonságait. A szintézis során váratlanul megjelenő, a szintézis hidrolízis lépése során képződő termék mibenlétét XRD-vel bizonyítottuk és igazoltuk, hogy a jellegzetes diffrakciók minden mintasorozatban megfigyelhetők voltak. Az új termék mennyisége azonban több paramétertől is függött, mint például a CNT-tartalom. A DRS eredmények révén az első derivált spektrum elemzésével további bizonyítékot nyertünk a melléktermék jelenlétére, melynek ugyanakkor eltűnését észleltük a magasabb kristályosságú minták esetében, ami újfent megerősítette, hogy a CNT elősegítette a minták kristályosodását. Kimutattuk, hogy a tiltottsáv értékek szintén összefüggésbe hozhatók a melléktermék mennyiségével. Igazoltuk, hogy a melléktermék jelenléte megváltoztatta a tiltottsáv értékeket, és a változás mértéke a CNT-tartalom növekedésével 8,23%-ról 1,52%-ra csökkent. A tiltottsáv és az aktivitás összefüggését vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a nagyobb tiltottsávval rendelkező minták (alacsony CNT-tartalom vagy anélkül) jobb fotokatalitikus aktivitást mutattak, mint az alacsonyabb tiltottsávval rendelkezők és fordítva. Kiemelendő, hogy a köztitermék hozzájárult a megnövekedett fotoaktivitáshoz, ezáltal fotokatalizátornak tekinthető. Miután a minták fotokatalitikus teljesítménye függést mutatott a (003) kristálylap jelenlététől, valószínűsítettük, hogy a fotokatalitikus aktivitás bizonyos kristálylapok jelenlétéhez köthető. Mindaddig, amíg a (003) kristálylapok aránya kisebb volt, mint 0,075, alacsonyabb fotokatalitikus aktivitás volt megfigyelhető, míg ezen értéken túl a fotokatalitikus aktivitás folyamatos növekedését tapasztaltuk.

Bebizonyítottuk, hogy a jódhiány vagy a hibahelyek befolyásolják a BiOI és a BiOI/CNT kompozitok fotokatalitikus aktivitását. A jódhiányos BiOI-ok megjelenését a BiOI és BiOI/CNT kompozitokban először XRD-vel igazoltuk. A diffrakciós csúcsok enyhe eltolódást mutattak az alacsonyabb diffrakciós szögek felé, ami a BiOI kristályrácsának megváltozására utalt. Megállapítottuk, hogy ezek az eltolódott jelek – kiegészülve az EDX-analízis alacsonyabb jódmennyiséget mutató eredményeivel – a többi jódhiányos BiOI, nevezetesen a  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ , a  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  és a  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  jellegzetes ujjlenyomatai. Ezzel összhangban a spektrumban észlelt kék eltolódás alapján a DRS eredmények szintén a jódhiányra utalnak. A BiOBr-ra kapott eredményekkel ellentétben a BiOI esetében igazoltuk, hogy a kompozitok nagyobb fotokatalitikus hatékonyságot mutattak, mint a tiszta BiOI. Különböző összefüggéseket, köztük a tiltottsáv nagyságát, a jódhiányt és a fotokatalitikus aktivitást is figyelembe véve vizsgáltuk, hogy melyek azok a ténye-

zők, melyek kulcsszerepet játszhatnak ebben az ellentétes tendenciában. Kimutattuk, hogy a fotokatalitikus aktivitás tekintetében a tiltottsáv és a jódhiány volt a legfontosabb. A nagyobb tiltottsáv-energiájú minták fotokatalitikus aktivitása csökkent, és fordítva. Ez ismét a minták jódhiányával volt összefüggésben, azaz a kisebb tiltottsávval rendelkező minták nagyobb jódhiányt és nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutattak.

Kimutattuk, hogy a szintézis hőmérséklet változásának hatására bekövetkező morfológiai átalakulások befolyásolták a BiOI/CNT kompozitok fotokatalitikus aktivitását. A minták morfológiai változásait SEM analízissel követtük nyomon, és felderítettük, hogy a 2D-szerkezetből hierarchikus szerkezetbe való átmenet történt. Magasabb hőmérsékleten (150°C) mikrovirág típusú morfológiát kaptunk, míg 120°C-on nanolapkákat láttunk. Bebizonyosodott, hogy a hierarchikus morfológiájú minták nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutattak, mint a nanolapka morfológiájúak. Megállapítható, hogy a lapok önszerveződése magasabb hőmérsékleten következik be, és a 3D-morfológia is felelős a BiOI/CNT kompozitok fokozott fotokatalitikus aktivitásáért.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők szeretnének köszönetet mondani az indiai-magyar TET-projektnek (TET\_15\_IN-I-2016-0013), amely lehetővé tette a téma művelését, és részben fedezte N.S. doktori ösztöndíját. N.S. köszöni továbbá a Tempus Közalapítvány (kétoldalú ösztöndíjprogram) és a Felsőoktatási és Ipari Együtműködési Központ (GINOP- 2.3.4-15- GINOP-2.3.4-15-2016-00004) Miskolci Egyetem, támogatását. A szerzők az Olvasók türelmét is szeretnék megköszönni, hiszen egy közel száz oldalas disszertációt és öt angol nyelvű publikációt (közel azonos terjedelemben) nagyon nagy kihívás 6 oldalban érthetően összefoglalni. Bízunk abban, hogy az esetlegesen hiányzó láncszemek könnyen fellelhetők az említett művekben.

### Hivatkozások

1. Deng, Y. and Zhao, R., 2015. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), pp.167-176.  
<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
2. Matthews, R.W., 1988. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 111(2), pp.264-272.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90085-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90085-1)
3. Cheng, H., Huang, B. and Dai, Y., 2014. Engineering BiOX (X= Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale*, 6(4), pp.2009-2026.  
<https://doi.org/10.1039/c3nr05529a>
4. Yi, H., Huang, D., Qin, L., Zeng, G., Lai, C., Cheng, M., Ye, S., Song, B., Ren, X. and Guo, X., 2018. Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, pp.408-424.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.068>
5. Sharma, N., Veres, B., Dhiman, P., Pap, Z., Baán, K., Garg, S., Hernadi, K., Mechanistic insight of structural and optical properties of BiOCl in the presence of CNTs and investigating photodegradation of phenol by BiOCl/CNT composites, *RSC advances*, 11(59) (2021) 37426-37435.  
<https://doi.org/10.1039/D1RA07003G>
6. S. Cao, J. Yu, Carbon-based H<sub>2</sub>-production photocatalytic materials, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 27 (2016) 72–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.04.002>
7. Berki, P., Németh, Z., Réti, B., Berkesi, O., Magrez, A., Aroutiounian, V., Forro, L. and Hernadi, K., 2013. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Carbon*, 60, pp.266-272.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.035>
8. X. Xiao, C. Xing, G. He, X. Zuo, J. Nan, L. Wang, Solvothermal synthesis of novel hierarchical Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> nanoflakes with highly visible light photocatalytic performance for the degradation of 4-tert-butylphenol, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 154–163.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.055>
9. Sharma, N., Pap, Z., Székely, I., Focsan, M., Karacs, G., Németh, Z., Garg, S., Hernadi, K., Combination of iodine-deficient BiOI phases in the presence of CNT to enhance photocatalytic activity towards phenol decomposition under visible light, *Applied Surface Science*, 565 (2021) 150605.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150605>
10. Sharma, N., Pap, Z., Garg, S., Hernadi, K., Hydrothermal synthesis of BiOBr and BiOBr/CNT composites, their photocatalytic activity and the importance of early Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5 H<sub>2</sub>O formation, *Applied Surface Science*, 495 (2019) 143536.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143536>
11. Kása, Z., Bárdos, E., Kása, E., Gyulavári, T., Baia, L., Pap, Z., Hernadi, K., Myth or reality? A disquisition concerning the photostability of bismuth-based photocatalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3) (2022) 107624.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107624>

## Investigation of BiOX structural and photocatalytic activity by modifying with CNT

In the hydrothermal preparation of BiOX/CNT composites, we found that higher synthesis temperature and longer crystallization time imparted higher crystallinity to the semiconductor with increasing amount of CNT. We investigated the effect of CNT amount (0.5, 1 and 2% wt%) on the structural, morphological and optical properties of the synthesized BiOXs. By X-ray diffraction, we have shown that the composites (BiOX/CNT) achieved a higher degree of crystallinity compared to the base catalyst (BiOX). We have demonstrated that carbon nanotubes have a beneficial effect on the formation of ordered structures, thus playing a significant role in increasing the crystallinity of the composites.

For the BiOCl and BiOCl/CNT composites, we found that the presence of the (001) crystal plane is beneficial for the photocatalytic degradation of phenol and rhodamine B under UV and visible light irradiation. The results revealed that higher energy and longer time resulted in the formation of nanoparticles with higher crystallinity, thus higher photocatalytic activity in these samples despite the low CNT content in the composite. The effect of CNTs was to some extent suppressed by hydrothermal crystallization conditions. Based on these results, it is concluded that both the amount of CNTs and the synthesis conditions have an effect, directly or indirectly, on the structural and/or optical properties of the resulting semiconductor, which then determines the photocatalytic activity of BiOCl.

We have shown that the appearance of the crystallization by-product ( $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ) affected the photocatalytic properties of BiOBr/CNT composites. The unexpected presence of the by-product formed during the hydrolysis step of the synthesis was demonstrated by XRD and it was confirmed that characteristic diffractions were observed in all sample series. The amount of new product, however, depended on several parameters such as the CNT content or the presence of a particular crystallographic plane. By analyzing the first derivative spectra, the DRS results provided further evidence for the presence of the by-product, which however disappeared in samples with higher crystallinity, confirming once again that CNT promoted the crystallization of the samples. We have shown that the band gap values are also correlated with the amount of by-product. We confirmed that the presence of by-product changed the band gap values, and the extent of change decreased from 8.23% to 1.52% with increasing CNT content. Examining the relationship between band gap and activity, we found that samples with higher band gap (with low content or without CNT) showed better photocatalytic activity than those with lower band gap and vice versa. It should be em-

phasized that the by-product contributed to the enhanced photocatalytic activity, thus it can be considered as a photocatalyst. Since the photocatalytic performance of the samples showed a dependence on the presence of crystallographic plane (003), it is likely that the photocatalytic activity is related to the presence of certain crystallographic planes. As long as the ratio of crystallographic plane (003) was less than 0.075, lower photocatalytic activity was observed, while above this value a steady increase in photocatalytic activity was observed.

We have demonstrated that iodine deficiency or defect sites affect the photocatalytic activity of BiOI and BiOI/CNT composites. The occurrence of iodine-deficient BiOIs in BiOI and BiOI/CNT composites was first verified by XRD. Diffraction peaks showed a slight shift towards lower diffraction angles, indicating a change in the crystal lattice of BiOI. We found that these shifted signals, complemented with the lower iodine content results of the EDX analysis, are typical fingerprints of other iodine-deficient BiOIs, namely  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ ,  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  and  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ . Consistent with this, the blue shift observed in the spectra, the DRS results are also suggestive of iodine deficiency. In contrast to the results obtained for BiOBr, we demonstrated that the composites exhibited higher photocatalytic efficiency than pure BiOI. We investigated which factors might play a key role in this opposite trend by considering various correlations, including the band gap energy, iodine deficiency and photocatalytic activity. We proved that the band gap and iodine deficiency were the most important factors with respect to photocatalytic activity. The photocatalytic performance of samples with higher band gap energy decreased and vice versa. This was again related to the iodine deficiency of the samples, i.e. samples with a lower band gap showed higher iodine deficiency and higher photocatalytic activity.

It was shown that morphological changes due to changes in synthesis temperature affected the photocatalytic activity of BiOI/CNT composites. The morphological changes of the samples were monitored by SEM analysis and revealed that a transition from 2D to hierarchical structure occurred. At higher temperatures (150°C), a microflower-like morphology was obtained, while at 120°C nanoplates were observed. It was revealed that samples with hierarchical morphology showed higher photocatalytic activity than those with nanoplate morphology. It can be concluded that self-assembly of the plates occurs at higher temperatures and that the 3D morphology is also responsible for the enhanced photocatalytic activity of BiOI/CNT composites.