

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

BAKALaura DARBS

**BISMUTA VOLFRAMĀTA NANODAĻINU SINTĒZE UN TĀ  
FOTOKATALĪTISKĀS ĪPAŠĪBAS**

SABĪNE DIDRIHSONE

stud. apl. Nr. sd 08062

Darba vadītājs:

Mag. chem. MĀRIS KODOLS

RĪGA 2011

## KOPSAVILKUMS

Bismuta volframāta nanodaļiņu sintēze un tā fotokatalītiskās īpašības. Sabīne Didrihsone, darba vadītājs Mag. chem. Māris Kodols. Bakalaura darbs. 40 lappuses, 20 attēli, 4 tabulas, 34 literatūras avoti. Latviešu valodā.

BISMUTA VOLFRAMĀTS,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , FOTOKATALĪZE, RENTGENDIFRAKTOMETRIJA, ĪPATNĒJĀ VIRSMA, KRISTALĪTU IZMĒRI, METILĒNZILĀ SADALĪŠANA.

Bismuta volframāts sintezēts ar sola–gela pašaizdegšanās metodi, par degšanas reaģentiem izmantojot citronskābi, etilēnglikolu, glicīnu un glicerīnu. Sintezētajiem  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  paraugiem veikta rentgenfāžu analīze, īpatnējās virsmas analīze, kā arī noteikti nanodaļiņu vidējie izmēri.

Darbā iegūtie bismuta volframāta paraugi tika analizēti ar rentgendifraktometru Advance D-8 (Bruker). Īpatnējā virsmas noteiktas hromatogrāfiski ar termiskās adsorbcijas – desorbcijas metodi, izmantojot gāzu hromatogrāfu HROM-3. Bismuta volframāta fotokatalītiskās īpašības pārbaudītas metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšanā.

## ABSTRACT

Synthesis and photocatalytic properties of bismuth tungstate nanoparticles. Sabīne Didrihsone, supervisor Mag. Chem. Māris Kodols, 40 pages, 20 figures, 4 tables, 34 literature references. In Latvian.

BISMUTH TUNGSTATE,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , PHOTOCATALYSIS, X-RAY DIFFRACTOMETRY, SPECIFIC SURFACE AREA, CRYSTALLITE SIZE, DECOMPOSITION OF METHYLENEBLUE.

Bismuth tungstate oxide was synthesized with sol-gel self-combustion method, using citric acid, ethyleneglycol, glycine and glycerin as combustion agents. All synthesized nanopowder samples were characterized using specific surface area, phase content with X-ray powder diffractometry and the crystallite size determination.

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  samples were analyzed with X-ray diffractometer D-8 Advance (Bruker), specific surface was determined by adsorption – desorption method (BET – Brunauer-Emmet-Teller) using chromatograph HROM-3. Decomposition of methyleneblue with  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  was performed.

# SATURS

IEVADS .....	5
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	6
1.1. Volframātu grupas savienojumi .....	6
1.2. Volframātu izmantošana .....	7
1.3. Bismuta volframāta fotokatalītiskās īpašības .....	8
1.4. Bismuta volframāta fotokatalītisko īpašību uzlabošana .....	9
1.5. Metilēnzilā sadalīšana .....	10
1.6. Volframātu nanodaļiņu iegūšanas metodes .....	11
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	15
2.1. Izmantotie reaģenti .....	15
2.2. Bismuta volframāta sintēze .....	15
2.3. Metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšanas metodika, izmantojot fotokatalizatoru Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> .....	16
2.4. Izmantotā aparatūra .....	18
2.5. Īpatnējās virsmas noteikšana .....	19
2.6. Paraugu sagatavošana SEM analīzei .....	20
2.7. Kristālītu izmēru noteikšana .....	20
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	21
3.1. Kvalitatīvā fāžu analīze .....	21
3.2. Bismuta volframāta pulveru raksturojums .....	29
3.3. Bismuta volframāta fotokatalītisko spēju novērtēšana .....	34
SECINĀJUMI .....	37
LITERATŪRAS SARAKSTS .....	38

## IEVADS

20. gs. septiņdesmitajos gados aktīvi aizsākās pētījumi par ūdens sadalīšanu uz pusvadītāju virsmas [1], tādējādi radot plašas iespējas fotokatalīzi izmantot praktiskā veidā, fotokatalītiski sadalot organiskas vielas, piemēram, attīrot ūdeni vai telpu gaisu no organiskajiem piesārņotājiem, noārdot tos līdz tādiem nekaitīgiem savienojumiem kā CO<sub>2</sub> un H<sub>2</sub>O.

Līdz šim vispazīstamākais fotokatalizators ir TiO<sub>2</sub>. Tam piemīt bioloģisks un ķīmisks inertums, spēcīga oksidēt spēja, tas nav toksisks. TiO<sub>2</sub> ir ilgstoši stabils pret fotoķīmisko koroziju, viegli sintezējams, un tā izmaksas ir zemas.

Tomēr saules radītajā gaismā ir aptuveni 4 – 5% ultravioletās gaismas, ko var izmatot fotokatalītiskajos procesos, savukārt TiO<sub>2</sub> ir aktīvs tikai UV diapazonā ( $\lambda < 380$  nm). Šī iemesla dēļ ir nepieciešams atrast tādu fotokatalizatoru, kas būtu aktīvs arī redzamās gaismas viļņa garuma robežās no 380 nm līdz 789 nm [2].

Bismuta volframātam ir liels potenciāls fotokatalītiskajos procesos, galvenokārt pateicoties tā aktivitātei arī redzamajā gaismā, taču Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> piemīt arī zināmi trūkumi - lielā blīvuma dēļ to ir grūti izkliedēt ūdens šķīdumos, kas rada pamatotus šķēršļus heterogēnu sistēmu katalīzē [3]. Tāpēc ir nepieciešams veikt pētījumus Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> daļiņu sintēzē, lai iegūtu daļiņas ar vismazākajiem izmēriem fotokatalītiskās aktivitātes palielināšanai.

**Darba mērķis:** izmantojot sola–gela pašaizdegšanās metodi, iegūt aktīvas bismuta volframāta nanodaļiņas.

### **Darba uzdevumi:**

1. veikt literatūras analīzi par volframātiem un Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sintēzes metodēm,
2. izmantojot sola–gela pašaizdegšanās metodi, iegūt Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanodaļiņas ar dažādiem organiskajiem degšanas reaģentiem,
3. noteikt sintezēto un termiski apstrādāto bismuta volframāta nanopulveru daļiņu īpatnējās virsmas, kristalītu izmērus un fāžu sastāvu,
4. noteikt metilēnzilā sadalīšanas pakāpi par fotokatalizatoru izmantojot sintezētās Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sintezētās nanodaļiņas.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Volframātu grupas savienojumi

Dabisko volframātu rūdas lielākoties ir sastopamas  $\text{CaWO}_4$  šēlīta (*scheelite*),  $\text{FeWO}_4$  ferberīta (*ferberite*) un  $\text{MnWO}_4$  hubnerīta (*hübnerite*) minerālu veidā. Metālu volframāti ir pusvadītāji, kurus atkarībā no katjonu izmēriem var iedalīt vairākās strukturālās grupās. Populārākās no tām ir šēlīti, perovskīti un volframāti. Volframātu tetragonālo šēlītu struktūrā  $\text{AWO}_4$  divvērtīgais  $\text{A}^{2+}$  metālu katjons parasti ir liels ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb}$  un  $\text{Sr}$ ). Savukārt mazākiem divvērtīgiem katjoniem kā  $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$ , volframāta struktūra veido monoklīnu kristālisko režģi [4, 5].

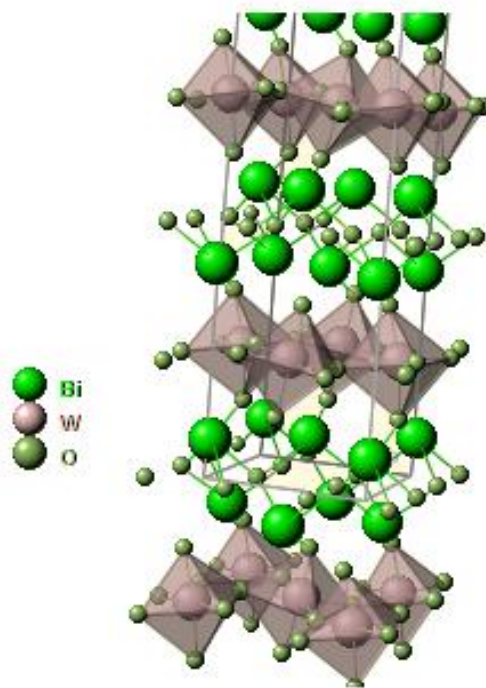
Bismuta volframāts  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ir perovskīta tipa savienojums. Perovskītiem ir būtiska nozīme fotokatalizatoru radīšanā, jo pastāv daudz variāciju, kā var modificēt kristālisko režģi, tādējādi mainot savienojuma īpašības. Ir noskaidrots, ka daudzi savienojumi ar perovskīta tipa kristālisko režģi uzrāda palielinātu fotokatalītisko aktivitāti. Tos var lietot arī par jonu vadītājiem [6].

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  perovskīta tipa kristāliskais režģis ar tā summāro formulu  $\text{ABO}_3$  ir modificēts un tā formula ir  $\text{Bi}_{2m}\text{A}_{n-m}\text{B}_n\text{O}_{3(n+m)}$  ( $m=1, n=1, \text{B}=\text{W}$ ). Šādu specgadījumu sauc par Aurivillius tipa kristālisko režģi ar ortorombisku, slāņainu struktūru (skat. 1.1. att.), kas veidojas no  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  slāņiem, kuri atdalīti ar  $\text{WO}_6$  oktaedriem [7]. Pārskatu par  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  elementāršūnas parametriem skatīt 1.1. tabulā.

1.1. tabula

**Bismuta volframāta kristāliskā režģa parametri [6-8]**

Režģa parametri	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$
Singonija	Ortorombiska
Simetrijas grupa	$\text{Pca}2_1$
a, Å	5,4373
b, Å	16,4302
c, Å	5,4584
V, Å <sup>3</sup>	487,63
Z	4



1.1.att. Bismuta volframāta struktūra [9]

## 1.2. Volframātu izmantošana

Kalcija volframāta ( $\text{CaWO}_4$ ) šēlīta struktūras grupas savienojumu tā luminiscējošo īpašību dēļ komerciāliem nolūkiem izmanto lāzeros, fluorescences lampās. Kadmija volframātu ( $\text{CdWO}_4$ ), un citu monoklīnās volframātu struktūras kristālus uzskata par augsti funkcionāliem materiāliem. Citi metālu volframāti ir nozīmīgi to elektrovadītspējas un magnētisko īpašību dēļ. Šos materiālus izmanto kā katalizatoru un mitruma sensoros [10, 11].

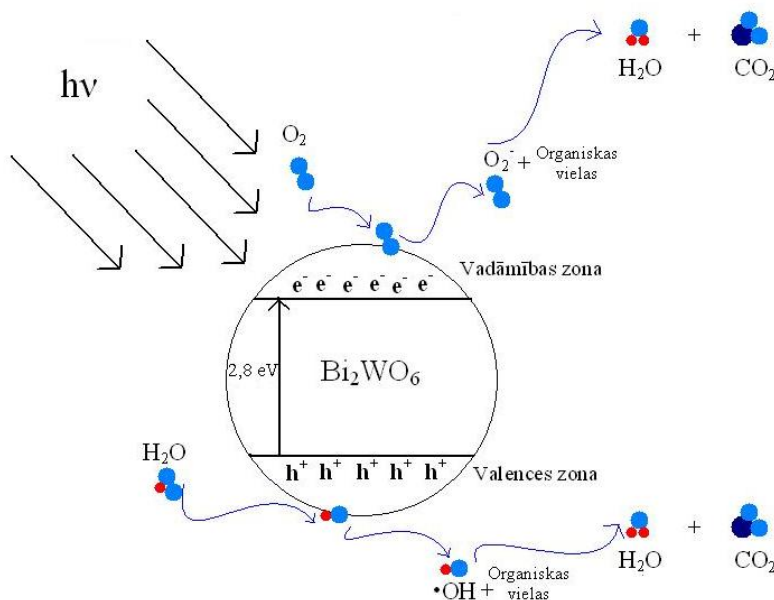
Lielu ievērību volframāti guvuši ar scintilācijas kristālu īpašību dēļ, tie atzinīgi novērtēti par izmantojamiem dažādos eksperimentos, konstruējot precīzo elektromagnētisko kalorimetru Lielajā hadronu paātrinātājā. Tā kā stolzītam (*stolzite*)  $\text{PbWO}_4$  ir tetragonāla šēlīta struktūra, tas var būt labs oksidētājs jonu pusvadītājos.  $\text{PbWO}_4$  izmantojams arī par oscilatoru Ramana nanosekunžu starojuma aparātā, kas ir lietojams UV spektra viļņu ģenerēšanā. Šim materiālam optiskā caurlaidība ir no 0,33 līdz 5,5  $\mu\text{m}$ , kas dod iespēju to lietot gāzu detektēšanā ar infrasarkanajiem detektoriem [4].

Bismuta volframātam piemīt fotokatalītiskās īpašības redzamās gaismas viļņu spektrā, kā rezultātā to var sekmīgi izmantot par katalizatoru ūdens un gaisa attīrīšanas ierīcēs, kā arī izmantot arī saules baterijās [12].

### 1.3. Bismuta volframāta fotokatalītiskās īpašības

**Fotokatalīze** ir katalītisks process, kas notiek gaismā, saules, mākslīgā apgaismojuma, UV starojuma attīrītu katalizatoru klātbūtnē. Fotokatalizators oksidējoties sadala dažādas organiskas vielas, vīrusus, gāzes. Process uzlabo vidi, jo veidojas vidi nepiesārņojoši produkti [13].

Kad pusvadītāja nanodaļiņas tiek apstarotas ar gaismu vai ar UV starojumu, uz to virsmas notiek oksidēšanās-reducēšanās reakcija – veidojas hidroksil radikālis ( $\cdot\text{OH}$ ) un superoksīda anjons ( $\text{O}_2^-$ ). Šie spēcīgie oksidētāji sadala un pārveido organiskas vielas par  $\text{CO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$ . Uzskatāmi to var redzēt 1.2. attēlā [14, 15].



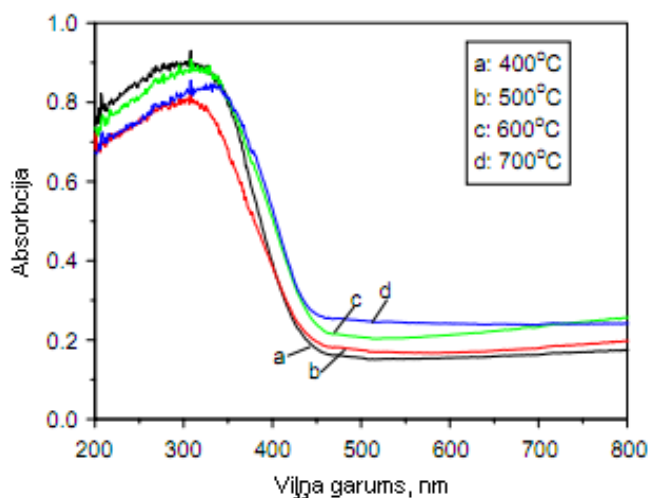
1.2. att. Bismuta volframāta fotokatalīzes shēma organisku savienojumu sadalīšanā

Ultravioletā starojuma vai redzamās gaismas ietekmē kristāliskajā režģī tiek ierosināti un izsisti elektroni  $\text{e}^-$ , vienlaicīgi radot pozitīvi lādētu caurumu  $\text{h}^+$ . Enerģijas starpība starp valences zonu, kur atrodas pozitīvi lādēti caurumi  $\text{h}^+$ , un vadāmības zonu, kurā atrodas ierosinātais  $\text{e}^-$ , sauc par aizliegtu zonu, un katra materiāla aizliegtās zonas platumu raksturo ar noteiktu enerģiju. Salīdzinājumam,  $\text{TiO}_2$   $E_g=3,2$  eV [3], bet  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$   $E_g=2,8$  eV [16].

Aizliegtās zonas platumu iespējams matemātiski aprēķināt, zinot gaismas viļņu garumu vai viļņu garumu diapazonu, pie kura notiek materiāla fotoierosināšana.

Literatūrā uzrādītie UV un redzamās gaismas difūzās atstarošanās spektri bismuta volframātam parāda (skat. 1.3. att.), ka tā absorbcija ir viļņa garumu diapazonā  $\lambda < 470$  nm,

ietverot arī redzamās gaismas daļu. Tādējādi  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  kā fotokatalizators ir izmantojams gan UV, gan redzamās gaismas diapazonā.



1.3. att. Bismuta volframāta UV – redzamamās gaismas spektra absorbcija paraugiem, kas karsēti dažādās temperatūrās [17]

Turpinoties fotokatalītiskajam procesam, atbrīvojušies  $e^-$  un caurumi  $h^+$  var iesaistīties dažādās reakcijās. Elektroni reaģē ar skābekli  $\text{O}_2$ , izveidojot ļoti reaģēt spējīgu superoksīda anjonu  $\text{O}_2^-$  (ja reakcijā noris gaisā vai ūdenī ir izšķīdis  $\text{O}_2$ ). Savukārt fotokatalizatora pozitīvi uzlādētā virsma jeb caurumi  $h^+$  reaģē ar ūdens molekulu (vai ar šķīdumā esošām organiskām vielām), veidojot hidroksilradikāli  $\cdot\text{OH}$ . Gan superoksīda, gan hidroksilradikāļa daļiņas iesaistās redoksreakcijās, kuru laikā norisinās organisko savienojumu oksidēšana (reducēšana) līdz  $\text{H}_2\text{O}$  un  $\text{CO}_2$ .

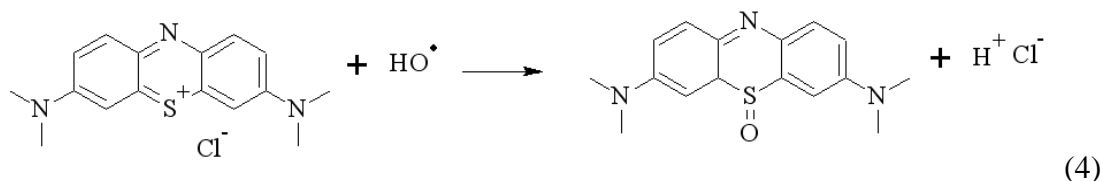
#### 1.4. Bismuta volframāta fotokatalītisko īpašību uzlabošana

**Retzemju elementu pievienošana  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .** Fotopotenciālā enerģija redzamajai gaismai ir zemāka nekā ultravioletajai, tās ietekmē izveidotie caurumi  $h^+$  ir ar zemāku oksidēšanās potenciālu un vājāku oksidācijas spēju, kā rezultātā tie nespēj organiskos piesārņotājus sadalīt pilnīgi. Zināms, ka UV starojums aizņem 4 – 5 % no saules gaismas spektra. Lai efektīvi izmantotu redzamo gaismu, to var pārvērst UV gaismā. Šim mērķim izmanto reto zemju elementus – trīsvērtīgos lantanīdus ( $\text{Er}^{3+}$ ), kam ir plašs spektrs infrasarkanā un ultravioletā viļņu diapazonā. Šī īpašība dod iespēju veikt eksperimentus gaismas enerģijas pārvēršanā. Organiska savienojuma sadalīšanas procesā  $\text{Er}^{3+}$  tiek ierosināts ar redzamo gaismu ar viļņa garumu 465 nm, pārvērst ultravioletajā gaismā, kas aktivē  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , lai tiktu izveidoti brīvie elektronu pāri. Stipri oksidējošie elektroni tieši oksidē

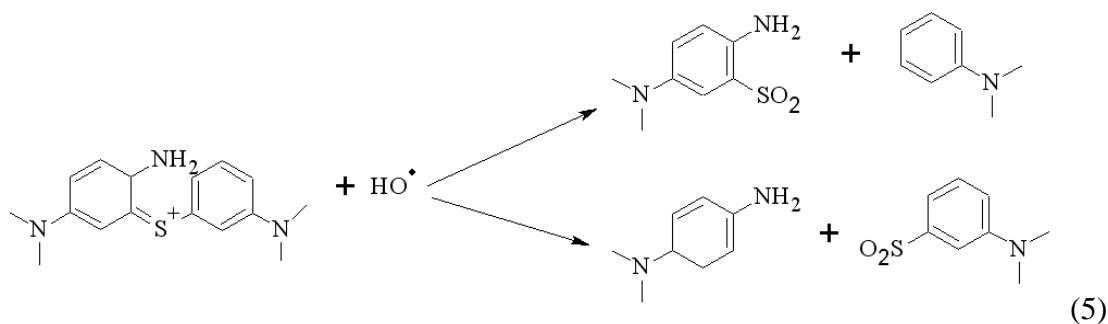
organiskos savienojumus vai reaģē ar ūdeni, veidojot  $\cdot\text{OH}$  radikāļus, kas tāpat oksidē organiskus savienojumus [18].

## 1.5. Metilēnzilā sadalīšana

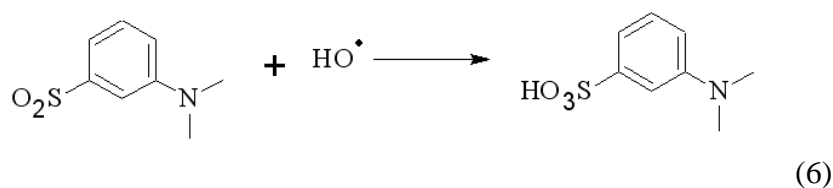
Metilēnzilā sadalīšana notiek,  $\cdot\text{OH}$  radikālim reaģējot ar metilēnzilā savienojumu un tā sadalīšanās starpproduktiem. Tā kā metilēnzilais ir katjonu donors un nevis elektronu donors, pirmo soli tā sadalīšanā var saistīt ar saišu šķelšanos funkcionālajā grupā:



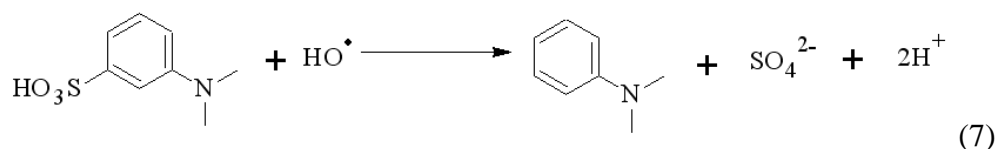
Ar sulfoksīda grupu atkārtoti reaģē  $\cdot\text{OH}$  radikāli un veido sulfonu un benzola gredzenu:



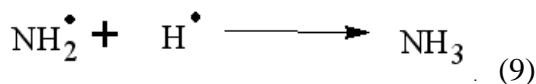
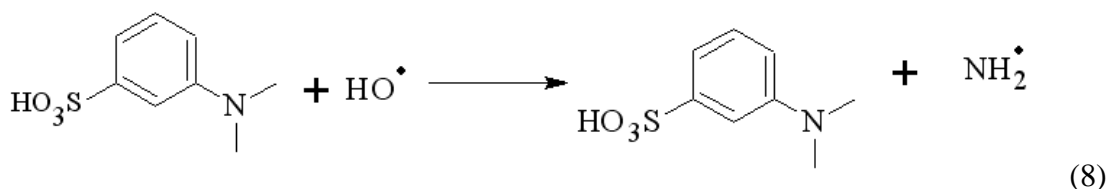
Savukārt ar sulfona grupu reaģē trešais  $\cdot\text{OH}$  radikālis, tas pārvēršas par sulfonskābi:



Ceturtais radikālis mijiedarbojas ar savienojumu un atbrīvo jonus:



Aminogrupas metilēnzilā savienojumā var aizstāt ar  $\cdot\text{OH}$  radikāli, veidojot attiecīgo fenolu un atbrīvojot  $\text{NH}_2\cdot$  radikāli, kas rada amonjaku un amonija jonus:



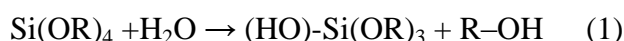
Pārējās divas dimetilfenilamino grupas metilēnzilā savienojumā  $\cdot\text{OH}$  radikāļa ietekmē sadalās par spirtu, tad par aldehīdu, kas tiek oksidēts par skābi. Tās sāļi – karboksilāti pēc Kolbes reakcijas mehānisma sadalās, veidojot  $\text{CO}_2$  [19].

## 1.6. Volframātu nanodaļiņu iegūšanas metodes

**Sola–gela metode.** Sola–gela process ir viena no metodēm, kas ir vienkārša un izmaksu ziņā ļoti izdevīga. Metodes pamatā ir sola fāžu transformācija no metālu alkoksīdiem vai organometāliskiem savienojumiem. Solu, kurā parasti atrodamas šīs daļiņas suspensijā polimerizē zemā temperatūrā, kā rezultātā izveidojas mitrs gels, pie tālākas termiskas apstrādes iegūst pulverveida vielu, stiklu vai polikristālus. Sola-gela metodes priekšrocības ir tās daudzpusība un augstas tīrības materiālu iegūšana, kā arī vēlamās daļiņu formas iegūšana, piem., monolītisku bloku, pulveru vai plānu slāņu ieguvē.

Sola- gela process ir zemas temperatūras metode amorfu vai kristālisku materiālu iegūšanai no šķidrās fāzes šķīdumiem. Procesa laikā notiek metālu oksīdu veidošanās no šķīdumā esošiem metālu alkoksīdiem ( $\text{M}(\text{OR})_z$ ). Visplašāk lietotais alkoksīds ir silīcija alkoksīds ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ), kuru kopā ar šķīdinātāju, katalizatoru klātienē hidrolīzes un polikondensācijas reakciju rezultātā iegūst stiklu vai kristālisku materiālu, keramikas vai plānu pārklājumu veidā [20].

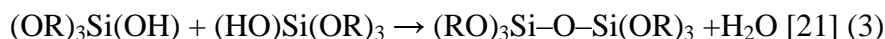
Procesa laikā, alkoksīdiem reaģējot ar ūdeni, noris hidrolīzes reakcija, kur hidroksiljoni piesaistās metāla jonam:



Tālāka procesa laikā var notikt kondensācijas reakcijas no divām daļēji hidrolizētām molekulām:

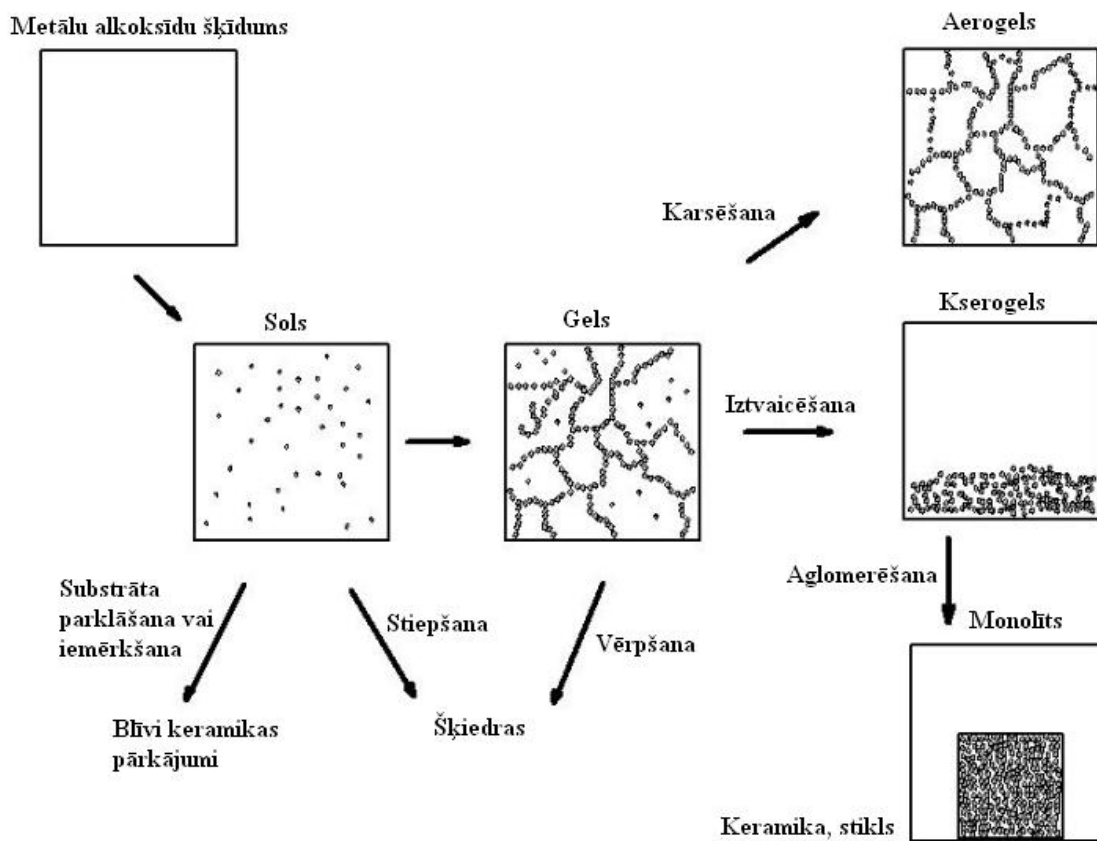


Divas daļēji hidrolizējušās molekulas savā starpā var saistīties arī polimerizācijas reakcijā:



Sola–gela metodē visbiežāk izmanto pārejas metālu alkoksīdus - cirkoniju, titānu u.c. Metālu alkoksīdi strauji reaģē ar ūdeni arī katalizatoram nepiedaloties reakcijā. Pārejas metālu alkoksīdi reaģē ar elektronnegatīvo OR grupu, kas stabilizē centrālo atomu tā augstākajā oksidācijas pakāpē. Tas padara metāla atomu ļoti aktīvu nukleofilās reakcijās – pēc  $S_N2$  reakcijas mehānisma [21]. Variējot katalizatoru ietekmi uz gelēšanas laiku (ilgumu), materiāla blīvumu, porainību un tilpuma samazināšanos (sinerēzi), sola–gela metode stiklu vai keramikas veidošanās laikā ļauj veidoties lielam daudzumam organisko un neorganisko daļiņu [20].

Termiskās apstrādes laikā solu pārveido par mitru gelu un tālāk par kserogelu ar noteiktu porainību. Ar noteikta veida žāvēšanas procesu, kserogelu var pārveidot attiecīgi par stiklu vai keramikas materiālu. Pirms šķīduma kļūšanas par solu, to stabilizējot var izmantot pārklājumu veidošanai ar iegremdēšanas vai izsmidzināšanas paņēmieni. Šīs metodes nodrošina zemas izmaksas un efektivitāti nanodaļiņu materiālu - plānu plēvju ražošanā, nodrošinot labu homogenitāti [21]. Sola gēla procesu pārskats redzams 1.4. att.



1.4. att. Sola–gela tehnoloģija un tās produkti [22].

**Sola–gela pašaizdegšanās metode.** Sola–gela pašaizdegšanās reakcijas metodi izmanto dažādu metālu oksīdu pulveru iegūšanai. Metode balstās uz metālu sāļu šķīdumu un kompleksu veidojošas organiskās vielas šķīduma maisījuma sagatavošanu, tā ietvaicēšanu līdz kserogelam, temperatūras izraisītu oksidēšanās/reducēšanās procesu un karsēšanu tīrāku savienojumu iegūšanai. Oksidēšanās/reducēšanās reakciju izraisa sintēzes laikā pievienotā grupa, kas darbojās kā oksidētājs, savukārt organiskā viela ir reducētājs. Pievienojot dažādus kompleksu veidotājus, kā, piemēram, citronskābi, etilēnglikolu, urīnskābi, karbamīdu, glicīnu, glicerīnu, hidrazīnu u.c., var kontrolēt metālu jonu kompleksu stabilitāti. No liesmas temperatūras oksidēšanās/reducēšanās procesā ir atkarīgi savienojuma kristalītu izmēri un stehiometriskais sastāvs, piemaisījumu saturs, daļiņu īpatnējā virsma, aglomerēšanās tieksme. [24].

**Hidrotermālā metode.** Hidrotermālajā sintēzē savienojumu nanodaļiņas iegūst sajaucot metālu sāļu šķīdumus istabas vai paaugstinātā temperatūrā. Kristālu veidošanai maisījumu ievieto augstspiediena autoklāvā uz vairākām stundām temperatūrā no 180°C līdz 200°C. Tad izņem ārā no autoklāva un ļauj atdzist līdz istabas temperatūrai [1, 3, 12].

Hidrotermālās metodes vēlamā efekta sasniegšanai izmantojamās priekšrocības:

- ultradispersu daļiņu sintēze;
- iespējams kontrolēt daļiņu morfoloģiju sintēzes laikā ar spiediena vai temperatūras izmaiņām.

**Mikroviļņu hidrotermālā metode.** Metodes pamatā ir hidrotermālās metodes principi, sintēzes laikā nanodaļiņu veidošanos ietekmējošais faktors mikroviļņu starojums. Bismuta volframātam, kas sintezēts pēc šīs metodes, ir augstāka efektivitāte metilēnzilā sadalīšanai [25], jo tiek iegūtas nanodaļiņas ar lielāku īpatnējo virsmu.

**Izkausētās sāls metode.** Izkausētās sāls sintēze ir viena no svarīgākajām keramikas pulveru iegūšanas metodēm. Izkausētos sāļus izmanto reakcijās, lai iegūtu oksīdu kompleksu no attiecīgā oksīda. Izmantojot šo metodi, tiek iegūtas daļiņas ar anizotropisku formu. Sintēzes galaproduktu ietekmējoši parametri ir temperatūra, sintēzes laiks un sāls sastāvs. Tiek izmantoti divu veidu sāļu maisījumi – NaCl un KCl vai Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Maisījumu karsē temperatūrā no 700°C līdz 1000°C. Rezultātā sintēzi var izmantot ne tikai ultrasmalku daļiņu sintēzei, bet arī pulvera agregātu kontrolēšanai [26].

**Mikroemulsijas metode.** Mikroemulsijas ir eļļu vai ogļūdeņražu un ūdens veidotas dispersas sistēmas. Tās veido monodispersi sfēriski pilieni - ūdens eļļā vai eļļa ūdenī, ko sauc par micellām. To diametrs ir <100 nm, parasti 10 nm [27].

Mikroemulsijas ir caurspīdīgas. Tas skaidrojams ar daļiņu mazajiem izmēriem, kas ir mazāki par gaismas viļņu garumu.

Mikroemulsijas procesa priekšrocība ir tāda, ka tiek iegūtas nanoizmēra daļiņas bez iespējamām saķepšanas iespējām. Mikroemulsijas sistēma ir termodinamiski stabila un optiski izotropisko šķīdumu veido divi savā starpā nesajaucami šķidrums [28, 29].

Par virsmas veidojošiem reaģentiem tiek izmantotas dažādas virsmaktīvas vielas, piemēram, nātrija dodecilsulfāts (SDS), nātrija n-hlorokarboksilāts, heksanols, pentanols un butanols [30,31].

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotie reaģenti

2.1.tabula

**Bismuta volframāta sintēzei izmantotie reaģenti**

Nr.p.k.	Reaģents	Tīrība, %	Ražotājs
1.	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98,0	Sigma-Aldrich
2.	W	99,9	Sigma-Aldrich
3.	$\text{H}_2\text{O}_2, 30\%$	97,0	Sigma-Aldrich
4.	Citronskābe	99,8	Lach-Ner
5.	Etilēnglikols	99,8	Sigma-Aldrich
6.	Etanols	96,4	Latvija, Kalsnava
7.	Glicīns	99,5	PEAXИM
8.	Glicerīns	99,3	PEAXИM
9.	Metilēnzilais $\cdot x\text{H}_2\text{O}$	95,0	Riedel-de-Haen

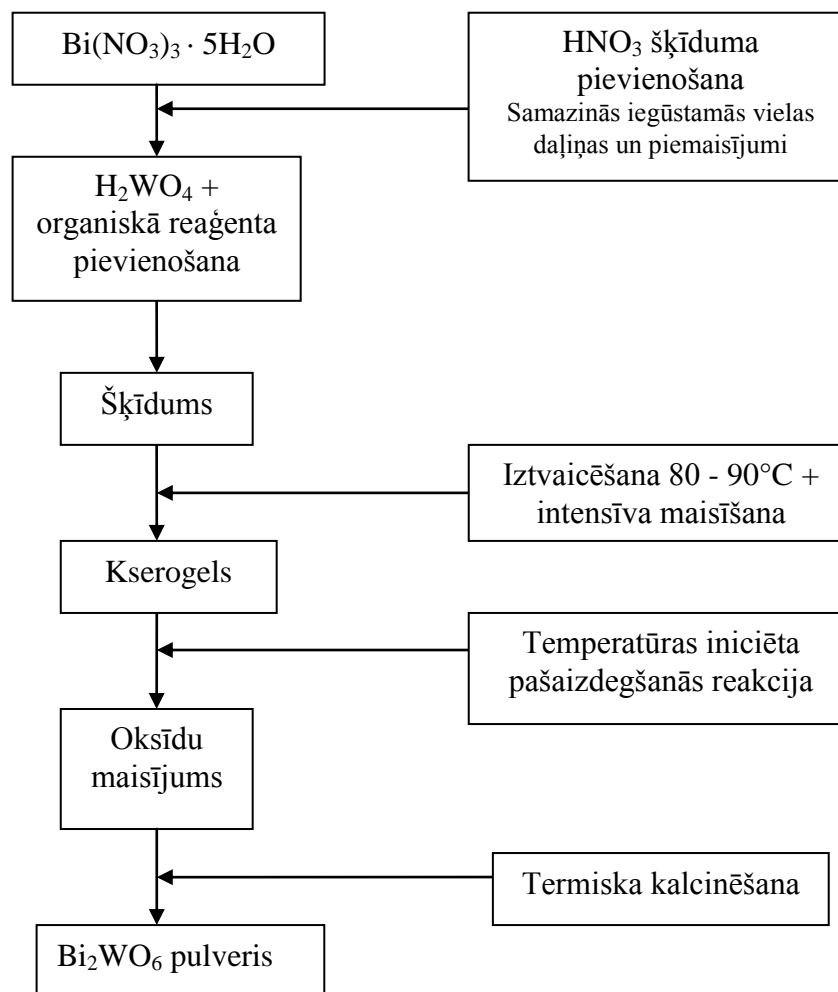
### 2.2. Bismuta volframāta sintēze

Bismuta nitrātu šķīdina destilētā ūdenī, šķīdumu paskābinot ar slāpekļskābi tā, lai tiktu ievērota nepieciešamā attiecība  $\text{Org}/\text{NO}_3^-$  (1:2, 1:3, 1:1,5). Šķīdumu karsē 80°C temperatūrā. Paralēli tam metālisku volframa pulveri šķīdina ūdeņraža peroksīdā.

Iegūtos šķīdumus salej kopā, pievieno nepieciešamo citronskābes, etilēnglikola, glicīna vai glicerīna daudzumu (met/org 1:2) un, intensīvi maisot, karsē uz elektriskās plītiņas 80 - 90°C augstā temperatūrā. Maisījumu ietvaicē, līdz tas sabiezē, veidojot kserogelu.

Iegūto kserogelu liek karsēties 400 - 500°C temperatūrā, līdz notiek kserogela aizdegšanās un strauja nanodaļiņu veidošanās. Organiskajai daļai aizdegoties, viela pārņemas melna, izdalās brūna gāze -  $\text{NO}_2$ . Karsēšanu turpina, līdz iegūst bismuta volframātu gaiši

dzeltenā krāsā. Līdz pilnīgai vielu izraģēšanai maisījumu papildus karsē 2 stundas. 2.1. att. redzama  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sintēzes shēma.



2.1. att. Bismuta volframāta iegūšanas principiālā shēma pielietojot sola–gela pašaizdegšanās metodi

### 2.3. Metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšanas metodika, izmantojot fotokatalizatoru $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

1. Mērījumiem sagatavo metilēnzilā ūdens šķīdumu ar koncentrāciju 7,2 mg/L. Metilēnzilo šķīdina destilētā ūdenī, līdz tas pilnībā izšķīdis un piepilda līdz 1L mērkolbas atzīmei.
2. Uz svariem nosver 0,2 g analizējamā parauga un ieber kvarca vārglāzē, pievieno 100 mL metilēnzilā ūdens šķīduma, liek maisīties 1 minūti uz magnētiskā maisītāja, lai paraugs vienmērīgi disperģētos visā metilēnzilā šķīduma tilpumā.
3. Vārglāzi ar metilēnzilā šķīdumu un bismuta volframāta paraugu novieto 10 cm attālumā no Hg – kvarca vai ekonomiskās dienas gaismas lampas.

4. Pirmajā stundā 3 mL paraugus ņem ik pēc 10 minūtēm. Centrifugējot suspensiju, no tās atdala bismuta volframāta pulvera daļiņas un mēra gaismas absorbciju (Abs) ar spektrofotometru pie 662 nm 1 cm biezā kvarca kivetē (metilēnzilā gaismas absorbcijas (Abs) maksimums: 662 nm).
5. Otrajā un trešajā stundā paraugus mērījumiem ņem ar 20 minūšu intervālu.

**Izmantoto gaismas avotu raksturojums:**

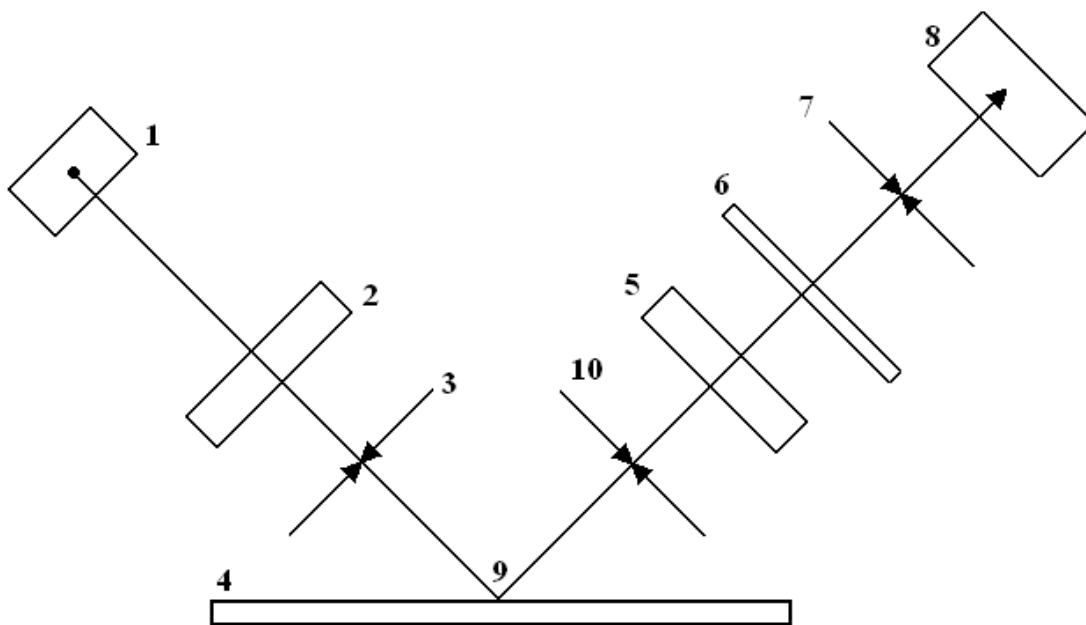
1. Hg – kvarca lampa – ФЕК – 56 ПИМ Nr. 720215 (SVD – 120A); 120W.
2. Izmantotais gaismas filtrs Hg – kvarca lampai - ФС – 1, gaismas spektra intervāls 330 – 460 nm, maksimums – 400 nm.
3. Ekonomiskā dienas gaismas lampa – Philips Tornado, 23W, ~225V, UV - redzēmā spektra diapazona robežas no 410 līdz 710 nm.

## 2.4. Izmantotā aparatūra

### Rentgendifraktometrs D – 8 Advance (*Bruker*)

Rentgendifraktogrammas uzņem ar rentgendifraktometru D - 8 Advance (*Bruker*), pirms tam bismuta volframāta paraugu iepresējot kivetē un ar stikla plāksnīti nolīdzinot, lai pulvera virsma sakristu ar kivetes virsmu.

Rentgendifraktometra optiskā shēma redzama 2.2. attēlā.



2.2.att. Rentgendifraktometra optiskā shēma (1 - rentgenlampa; 2, 5 – Sollera kolimatori; 3 – diverģences sprauga; 4 – paraugs; 6 – Ni  $K_{\beta}$  filtrs; 7 – detektora sprauga; 8 – detektors; 9 – goniometra ass; 10 – pretizkļiedes sprauga)

Staru kūlis, nākot no rentgenstaru lampas (1), iziet caur Sollera kolimatoru (2) un diverģences spraugu (3), apstaro paraugu (4). Rentgenstari, kas tiek atstaroti  $2\theta^{\circ}$  leņķī pret krītošo staru, konverģē un nonāk pretizkļiedes spraugā (10), tad iziet cauri otram Sollera kolimatoram (5) un Ni  $K_{\beta}$  filtram (6). Tālāk rentgenstari nonāk uztvērējspraugā (7). Lampas fokuss un uztvērēja spraugas ir novietotas vienādā attālumā no goniometra (9) ass. Rentgenstari tiek reģistrēti ar scintilācijas detektoru (8).

Difraktometra darba režīms:

Starojums (rentgenlampas anods)  $CuK_{\alpha}$

Anodspriegums 40 kV

Anodstrāva 40 mA

$K_{\beta}$  filtrs 0,02 mm bieza niķeļa folija

Spraugas: Diverģences 1 mm

Pretizklīdes 1 mm

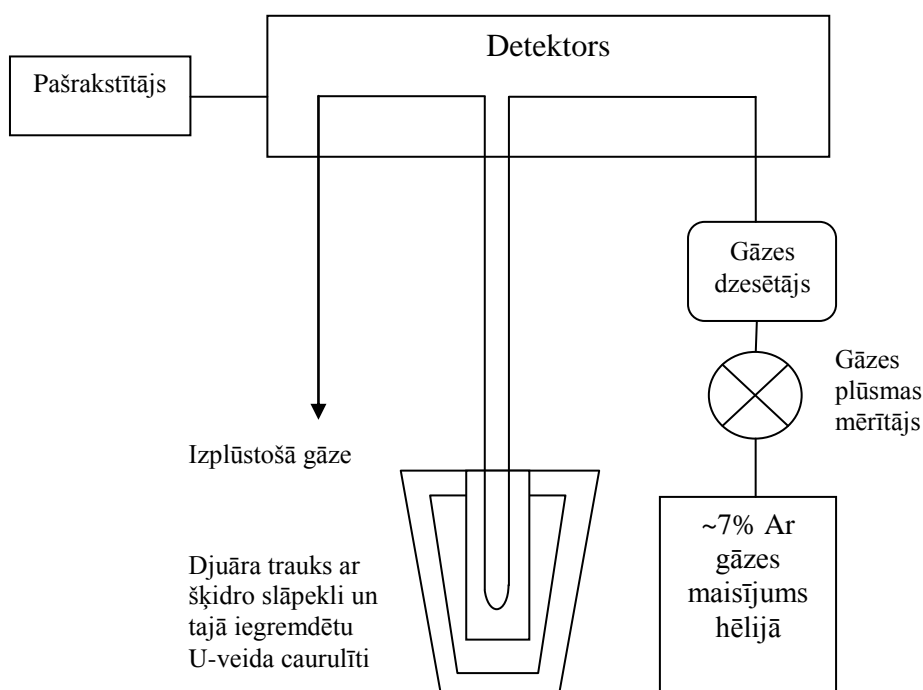
Detektora 0,6 mm

Mērījuma solis 0,020°

Skaitīšanas laiks uz soli 0,5 s

## 2.5. Īpatnējās virsmas noteikšana

Īpatnējo virsmu nosaka hromatogrāfiski ar termiskās adsorbcijas – desorbcijas metodi (skat. 2.3. att.), izmantojot gāzu hromatogrāfu HROM-3, mērot piesātināta monomolekulāra adsorbcijas slāņa veidošanai uz parauga virsmas nepieciešamo argona daudzumu. Adsorbētā argona tilpums tiek aprēķināts, izmantojot S. Brunauera – P. H. Emmeta – E. Tellera (BET) metodi.



1.att. Īpatnējās virsmas noteikšanas iekārtas (XPOM-3) shematiskais attēlojums [32]

Īpatnējās virsmas aprēķināšanas vienādojums (1):

$$S_{ip} = \frac{V_m N \cdot a}{m \cdot 22400} \cdot (1)$$

kur

$S_{ip}$  – īpatnējā virsma,  $m^2/g$

$V_m$  – monomolekulāra gāzes slāņa tilpums, mL

$N$  – Avogadro konstante

$a$  – adsorbēta molekulas efektīvais šķērsriezuma laukums,  $m^2$

$m$  – parauga masa, g

## 2.6. Paraugu sagatavošana SEM analīzei

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  paraugi analizēti ar skenējošo elektronu mikroskopu Mira/LMU, Tescan (operators: D. Jakovļevs, RTU). Skenējošais elektronu mikroskops darbojas augsta vakuuma režīmā. Izmanto sekundāro elektronu (SE) un atstarojošās elektronu izkliedes (BSE) detektoru tandēma režīmu.

Pulverveida paraugs tiek uznešts uz adhezīvās oglekļa lentes un atlikums ar gaisa plūsmas palīdzību aizvākts, lai nepielīpušās daļiņas nesabojātu lēcu sistēmu. Paraugu attēlus un turpmāko topogrāfijas un morfoloģijas analīzi veic augsta vakuuma režīmā, operatoram mainot mikroskopa darba parametrus un SE/BSE detektoru attiecības, lai iegūtu pēc iespējas pilnīgākus un informatīvāka rakstura attēlus.

## 2.7. Kristalītu izmēru noteikšana

Kristalītu izmēri var būt ļoti dažādi – no dažiem nanometriem, līdz pat vairākiem milimetriem. Programma *Eva* (*Bruker*) kristalītu izmērus rēķina pēc Šērera (*Scherrer*) metodes. Metodes pamatā ir viena refleksa pozīcijas pilns platums pie puses no maksimālā augstuma (no angļu valodas *fwhm* – *full width at half maximum*) algebriska izteiksme, no kuras var izrēķināt kristalītu vidējos izmērus [33,34].  $\Theta = \cos\beta\lambda KDv$

kur

$Dv$  = kristalītu izmēri

$K$  = Šērera (*Scherrer*) konstante 0,9

$\lambda$  =  $\text{CuK}_\beta$  starojuma viļņa garums 1,5418 Å

$\beta$  = refleksa platums (izteikts radiānos no  $2\theta^\circ$ ), savukārt

$$\beta = B - b$$

kur

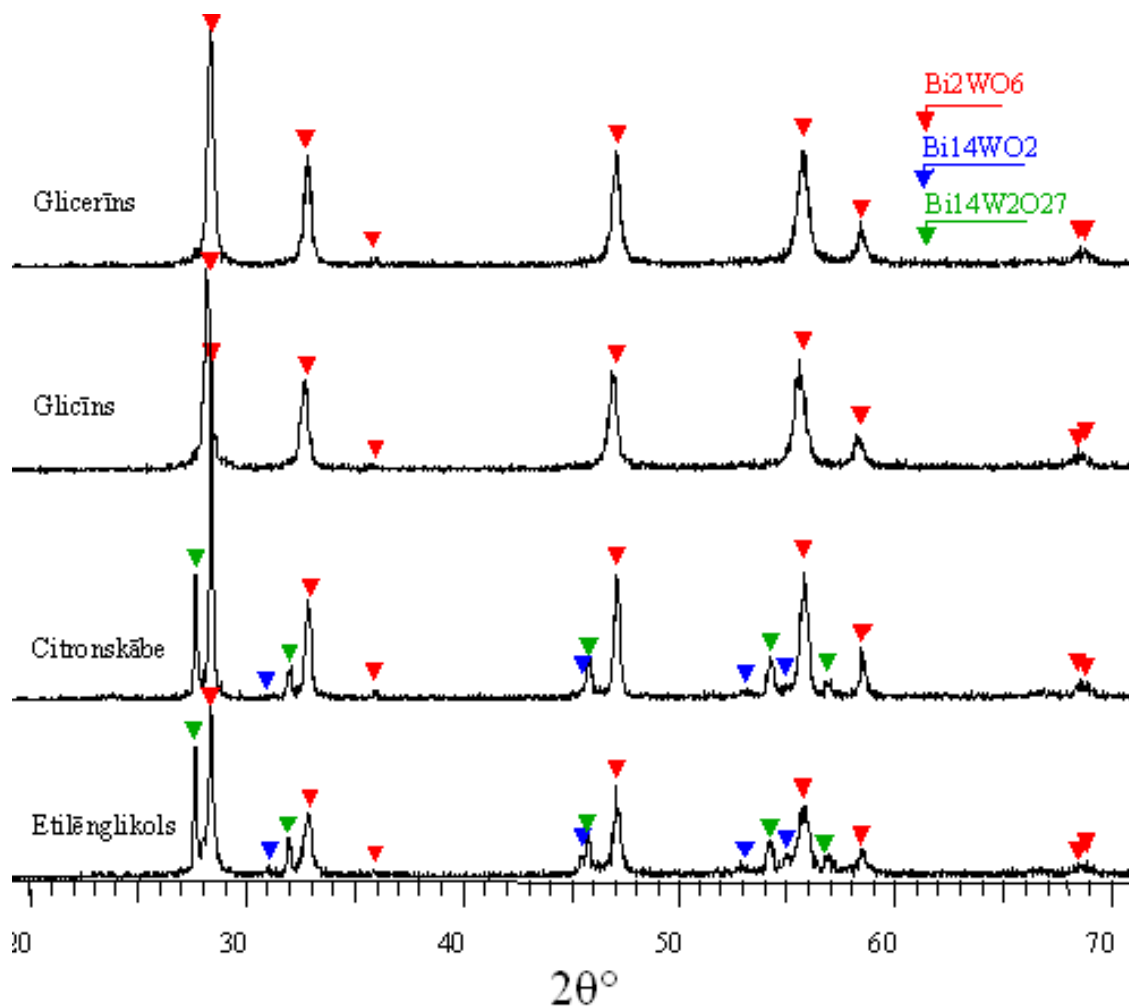
$B$  – eksperimentāli iegūtā difrakcijas refleksa pozīcijas pilns platums pie puses no maksimālā augstuma

$b$  – instrumentālais paplatinājums, kas tiek izskaitļots no iekārtas fundamentālajiem parametriem [34].

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Kvalitatīvā fāžu analīze

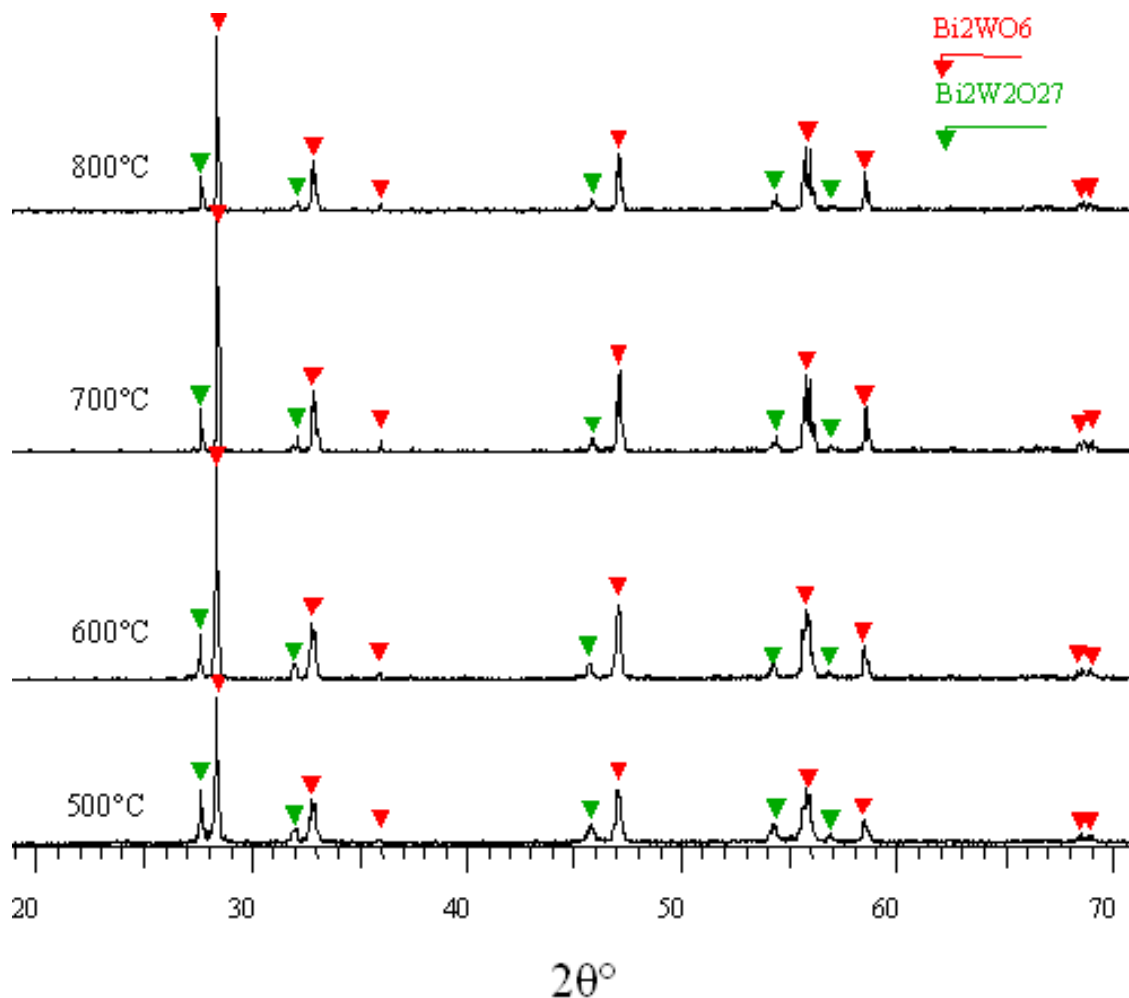
Kvalitatīvo fāžu analīzi veic bismuta volframāta paraugu pulveriem. 3.1. att. ir doti pie 500°C beigu temperatūras izkarsētu reakcijas produktu rentgendifraktogrammas, paraugiem, kas iegūti lietojot četrus dažādus degšanas aģentus – citronskābe, etilēnglikols, glicīns un glicerīns. Salīdzinot šīs rentgendifraktogrammas ar datu bāzi, redzams, ka reakcijas produkti satur kristālisko fāzi  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  un piemaisījumus  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  un  $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ . Rengendifraktotogrammās redzams, ka kristāliskās fāzes  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  īpatsvars ir lielāks paraugiem, kas sintezēti ar citronskābi un etilēnglikolu. Vistīrākais savienojums bez piemaisījumiem sintēzes beigās iegūts, izmantojot glicīnu un glicerīnu.



3.1. att. 500°C temperatūrā iegūto nanodaļiņu fāžu sastāvs atkarībā no degšanas reaģenta - citronskābe, etilēnglikols, glicīns un glicerīns

Sintēzes produkta fāžu sastāvs ir atkarīgs arī no papildus karsēšanas temperatūras. Ar degšanas reaģentu citronskābi sintezēto produktu fāžu sastāva izmaiņas atkarībā no karsēšanas temperatūras dotas 3.2. att.

Kristāliskajai fāzei  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  atbilstošais difrakcijas reflekss pie  $27,5^\circ$ , paaugstinot karsēšanas temperatūru līdz  $800^\circ\text{C}$ , samazinās. Šāda fāžu maiņa skaidrojama ar kristāliskā režģa izmaiņām un rekristalizāciju karsēšanas procesā uz zemākas simetrijas (tetragonāls  $\rightarrow$  ortorombisks) savienojumiem.

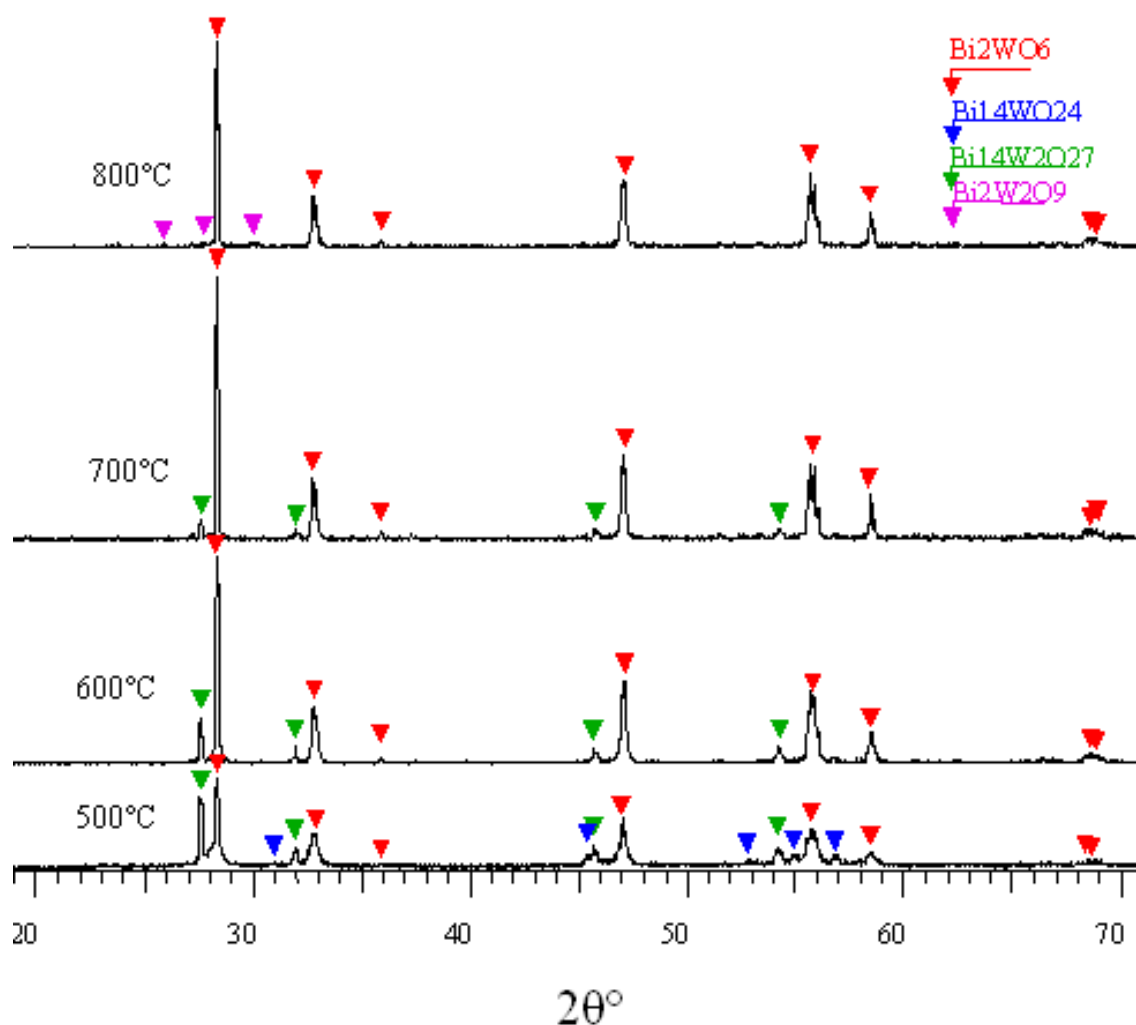


3.2. att. Citronskābes klātbūtnē sintezētā produkta fāžu sastāvs atkarībā no papildus karsēšanas temperatūras

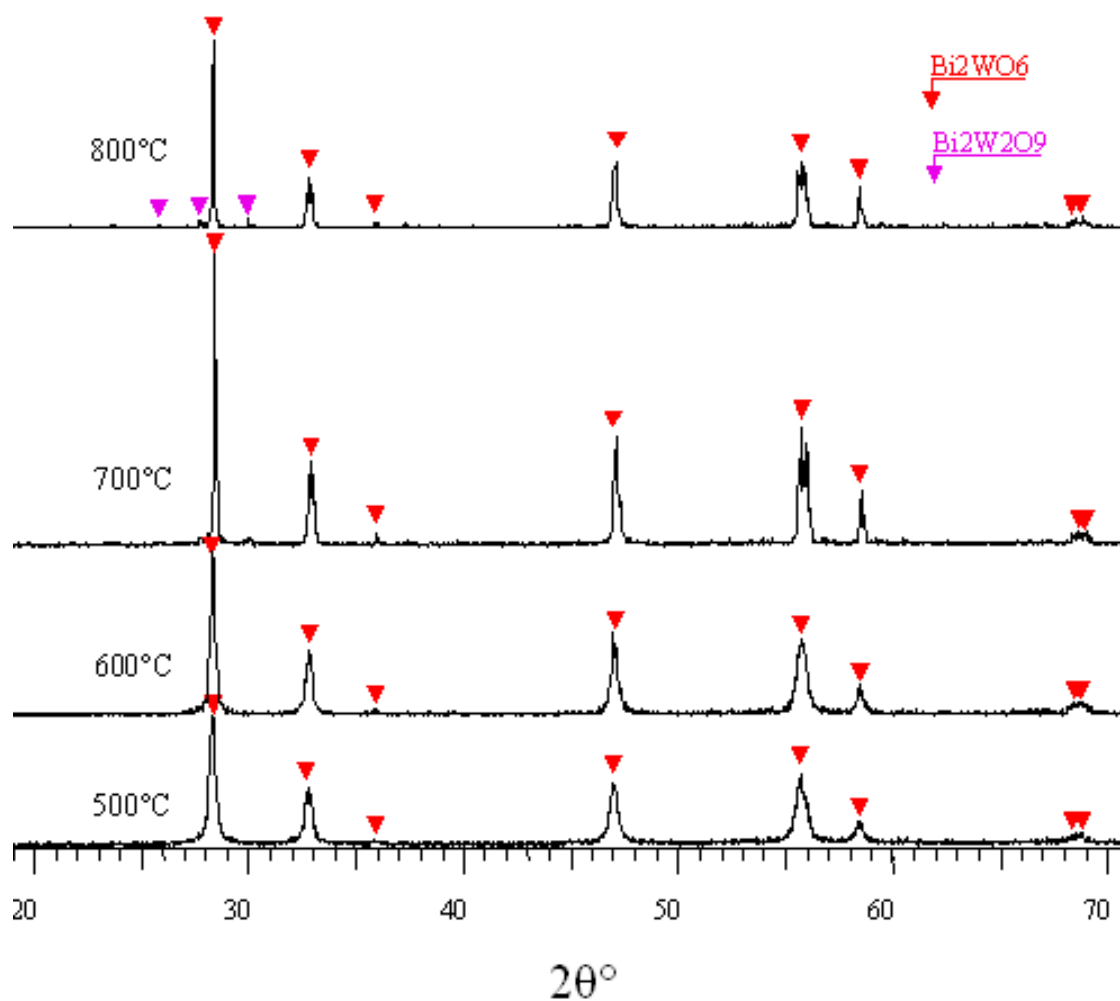
Līdzīga fāžu sastāva atkarība no papildus karsēšanas ir raksturīga paraugiem, kas iegūti par degšanas reaģentu izmantojot etilēnglikolu (skat. 3.3. att.). Degšanās procesā iegūtie un  $500^\circ\text{C}$  karsētie pulveri līdztekus  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  satur nelielu daudzumu blakus fāžu –  $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$  un  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ . Pieaugot pulveru karsēšanas temperatūrai līdz  $600^\circ\text{C}$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$  fāze rentgenogrammā nav konstatējama. Otrās blakus fāzes  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  difrakcijas maksimuma

intensitāte samazinās līdz ar temperatūras pieaugumu un tā pilnīgi izzūd 800°C, taču vienlaicīgi novērojama jaunas fāzes -  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  veidošanās.

Nevar viennozīmīgi spriest par  $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  un  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  fāžu veidošanās mehānismiem, jo būtiski mainās Bi un W stehiometrija tajās, taču viens no izskaidrojumiem ir neizreāģējuša  $\text{WO}_3$  klātbūtne paraugu amorfās daļas sastāvā, kuru rentgendifraktometriski nevar identificēt. Tādā gadījumā karsēšanas laikā iespējama fāžu maiņa un jaunu kristālisko fāžu veidošanās. Iespējamais fāžu pāreju procesu raksturojošs mehānisms dots vienādojumā:  
 $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3 + 6\text{WO}_3 \rightarrow 7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3 + 5\text{WO}_3 \rightarrow 7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{WO}_3 \rightarrow 3,5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{WO}_3 + 3,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

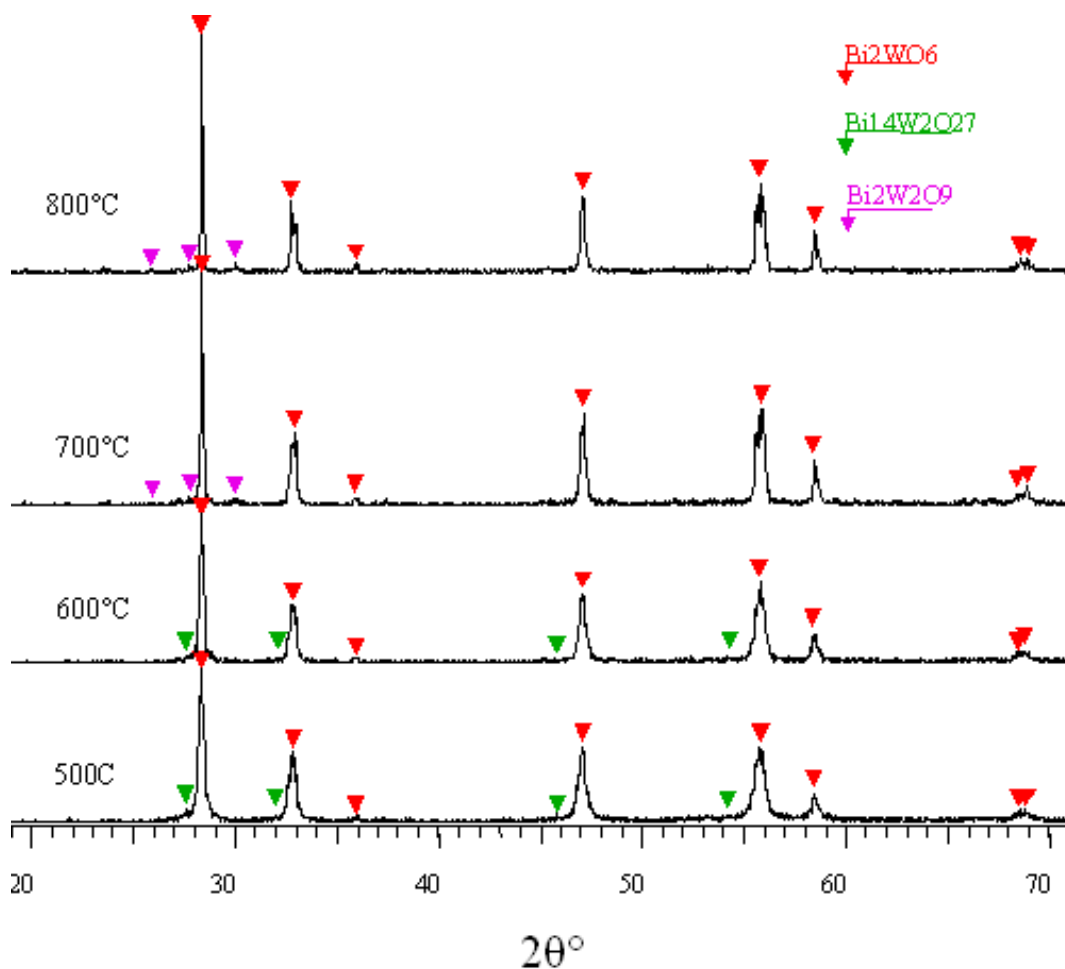


3.3. att. Etilēnglikola klātbūtnē sintezētā produkta fāžu sastāvs atkarībā no papildus karsēšanas temperatūras



3.4. att. Glicīna klātbūtnē sintezētā produkta fāžu sastāvs atkarībā no papildus karsēšanas temperatūras

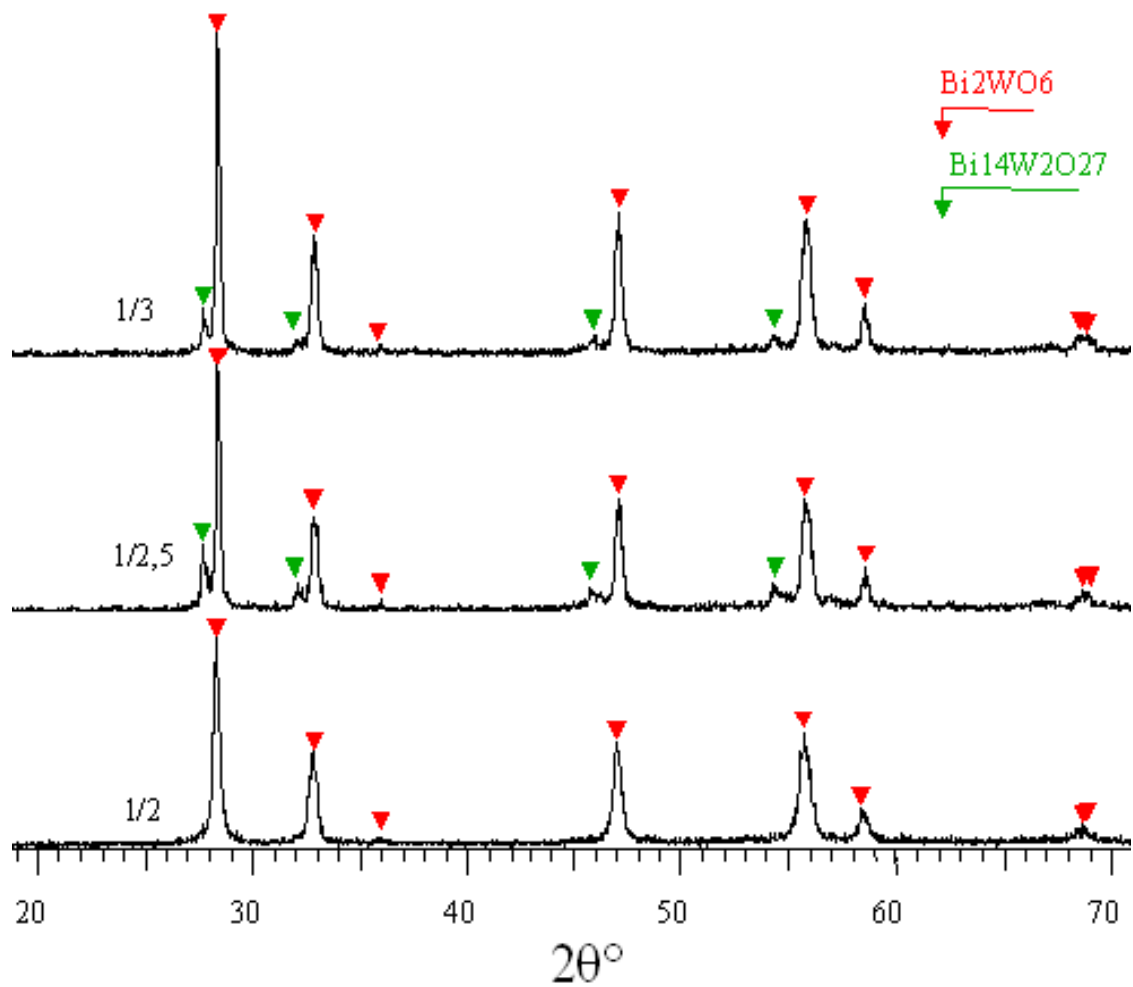
3.4. att. redzamajās rentgendifraktogrammas liecina, ka ar glicīnu sintezētajā paraugā nav piemaisījumu fāzes. Turpinot karsēšanu, paaugstinātā temperatūrā refleksi sašaurinās, kļūst izteiktāki, kas norāda uz kristalītu izmēru palielināšanos. Kalcinēšanas procesā 800 °C temperatūrā iegūtiem paraugiem rentgendifraktogrammā parādās jauni difrakcijas refleksi, kas atbilst  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ . Tas norāda, ka liela nozīme ir izmantotajam degšanas aģentam un tā spējai maksimāli īsā laikā izveidot vēlamās stehiometrijas savienojumus.



3.5. att.. Glicerīna klātbūtnē sintezētā produkta fāžu sastāvs atkarībā no papildus karsēšanas temperatūras

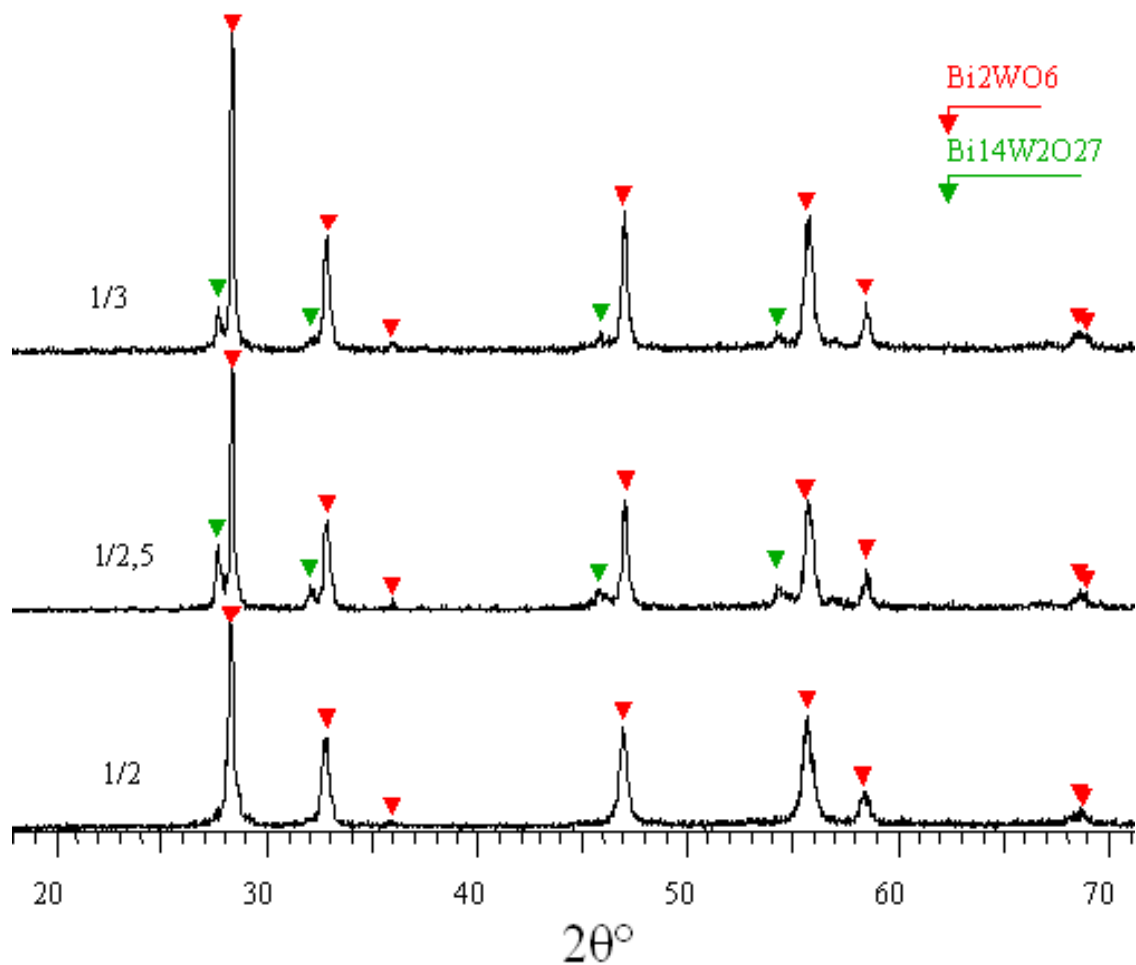
Līdzīga aina redzama 3.5. att.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sintēzē ar glicerīnu.  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  refleksu pozīcijām atbilstoši refleksi parādās, paraugu karsējot 700 °C un 800 °C temperatūrā. Abos gadījumos (3.4. att. un 3.5. att.)  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  piemaisījumi ir nelielā daudzumā, kā rezultātā var uzskatīt, ka iegūti tīri  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  paraugi.

Bismuta volframāta tīrību raksturojošs lielums ir arī sintēzes laikā mainītās degšanas reaģenta un  $\text{NO}_3^-$  savstarpējās attiecības. Ar glicīnu un glicerīnu sintezētam  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  paraugam optimālākie rezultāti iegūti, ja  $\text{Org}/\text{NO}_3^-$  attiecība ir 1/2 (skat. 3.6. att. un 3.7. att.). Rentgendifraktogrammā redzams, ka, attiecību samazinot uz 1/2,5 vai 1/3, ir palielinājusies  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  fāze, tādējādi bismuta volframāta tīrība samazinājusies.



3.6. att. Sintezēto bismuta volframāta paraugu fāžu sastāva atkarība no glicīna/ $\text{NO}_3^-$  attiecības  $500^\circ\text{C}$  temperatūrā karsētiem paraugiem

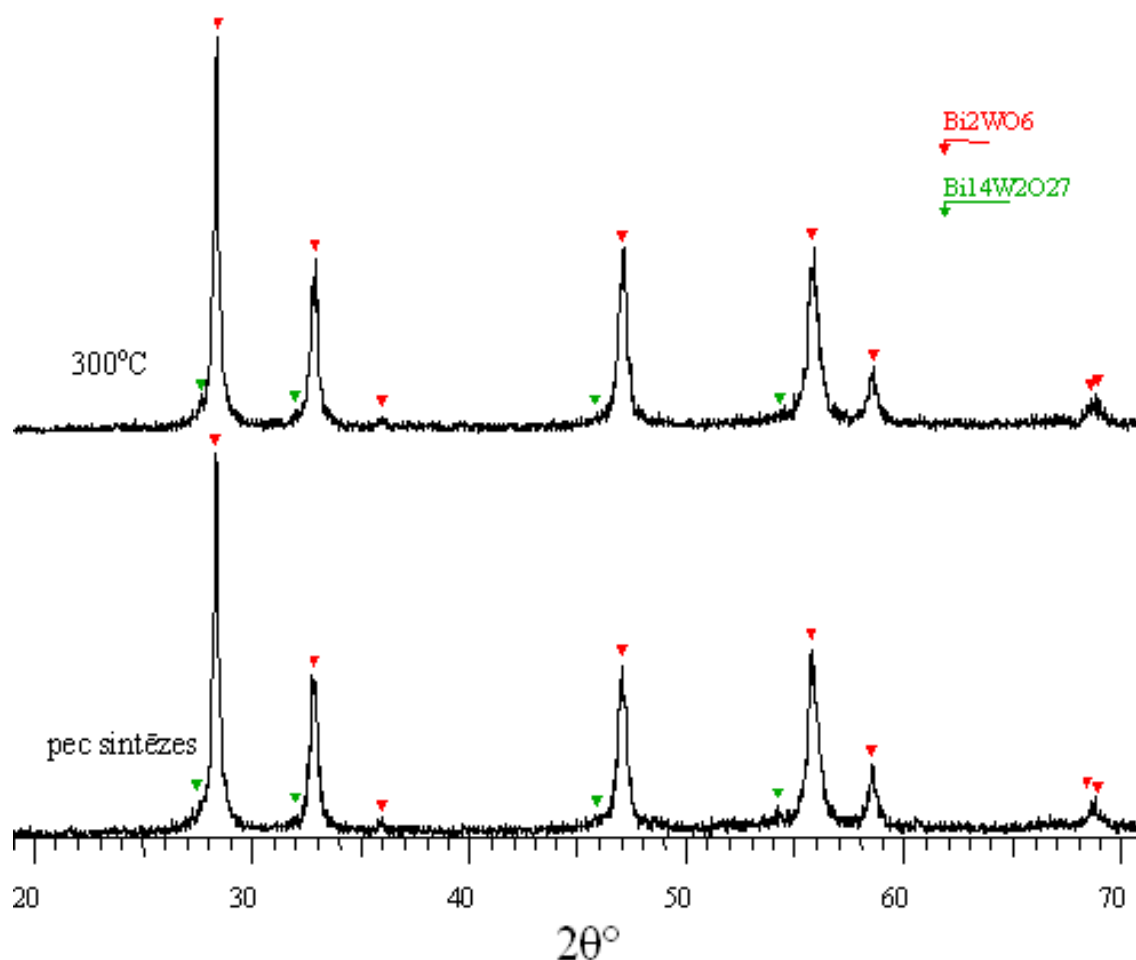
Sintēzes laikā, reakcijas maisījumam pievienojot glicīnu vai glicerīnu (skat. 3.6. att. un 3.7. att.), novērojams, ka, samazinoties organisko vielu attiecībai pret nitrāta joniem, parādās fāzes  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  klātbūtne. Praktiski vistīrākie  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  paraugi iegūti, ja attiecība ir 1/2.



3.7. att. Sintezēto bismuta volframāta paraugu fāžu sastāva atkarība no glicerīna/ $\text{NO}_3^-$  attiecības  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā karsētiem paraugiem

Analizējot sintezēto bismuta volframāta fāžu sastāva atkarību no izmantotā degšanas reaģenta (citronskābes, etilēnglikola, glicīna un glicerīna) attiecības ar  $\text{NO}_3^-$ , var secināt, ka tīru bismuta volframāta daļiņu iegūšanu sekmē glicīna un glicerīna izmantošana par degšanas reaģentu attiecībā organiska/ $\text{NO}_3^- = 1/2$   $500\text{ }^\circ\text{C} - 600\text{ }^\circ\text{C}$  augstā temperatūrā.

Citronskābes vai etilēnglikola izmantošana par degšanas reaģentu veicina papildus fāžu -  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  un  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{24}$  veidošanos, kuru saturs ir atkarīgs no papildus karsēšanas temperatūras un attiecības Org/ $\text{NO}_3^-$ .

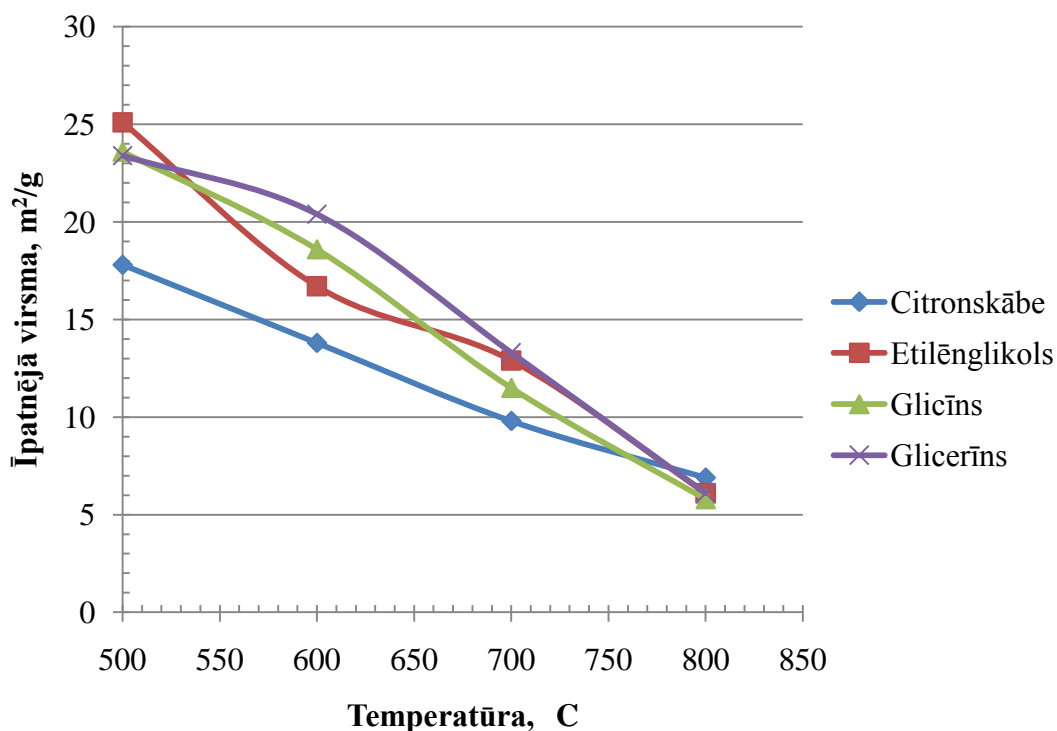


3.8. att. Glicerīna klātbūtnē sintezētā produkta fāžu sastāvs pēc pašaiždegšanās procesa un pēc papildus karsēšanas 2 stundas 300 °C temperatūrā

Salīdzinot ar dažādiem degšanas aģentiem iegūto produktu fāžu sastāvu pēc karsēšanas 500 °C konstatēts, ka augstu  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  tīrību nodrošina glicerīna vai glicīna lietošana. Tālāki ar glicerīnu kā degšanas reaģentu veikta sintēzes produktu fāžu sastāva pētījumi parādīja, ka tieši degšanas procesā un 300 °C karsēto pulveru fāžu sastāvs ir analogs un līdzīgs 500 °C karsētu paraugu sastāvam, t.i., tas praktiski satur tikai  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fāzi (skat. 3.8. att.). Iegūtā bismuta volframāta īpatnējā virsma pēc pašaiždegšanās procesa ir 21,5 m<sup>2</sup>/g un pēc papildu karsēšanas - 19,6 m<sup>2</sup>/g, kristalītu izmēri attiecīgi 26 nm un 32 nm, kas liecina par to, ka papildus karsēšanas laikā notiek kristalītu augšana. Taču šie paraugi ir ar pelēku nokrāsu, kas liecina par oglekļa saturu  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  pulveru paraugos. Tāpēc nepieciešami tālāka izpēte, lai noskaidrotu oglekļa daudzumu un tās ietekmi uz fotokatalizatora aktivitāti metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšanā.

### 3.2. Bismuta volframāta pulveru raksturojums

Īpatnējās virsmas laukums noteikts pēc 2.5. nodaļā aprakstītās metodikas visiem paraugiem gan pirms, gan pēc karsēšanas. Īpatnējās virsmas laukums katalizatoriem ir ļoti svarīgs raksturlielums, jo tas raksturo pulvera dispersitāti un, kas lielā mērā ietekmē molekulu adsorbciju šķīdumā, un līdz ar to katalīzes reakcijas ātrumu. Fotokatalizatoru un katalizatoru gadījumā ir svarīgi, lai īpatnējās virsmas laukums būtu pēc iespējas lielāks, savukārt īpatnējās virsmas maiņu var panākt izmantojot, dažādus sintēzes paņēmienus, modifikatorus un termisko apstrādi.



3.9. att.  $\text{Bi}_2\text{WO}_4$  daļiņu īpatnējās virsmas atkarība no papildu karsēšanas temperatūras un izmantotā degšanas reaģenta

3.9. att. redzams, kā dažādās temperatūrās mainās bismuta volframāta īpatnējā virsma atkarībā no dažādiem degšanas reaģentiem. Vislielākā īpatnējā virsma ir ar etilēnglikolu sintezētam paraugam. Paaugstinot karsēšanas temperatūru, īpatnējā virsma samazinās, jo notiek daļiņu augšana. Par degšanas aģentu izmantojot citronskābi, sintezētajam paraugam īpatnējā virsma ir vismazākā. Etilēnglikola un glicerīna paraugiem no 700 °C līdz 800 °C temperatūrai novērojama identiska īpatnējās virsmas līkne un pie 800 °C īpatnējās virsmas vērtības sakrīt visiem sintēzē izmantotajiem degšanas reaģentiem.

Dažādie līkņu raksturi skaidrojami arī ar karsēšanas laikā notiekošajiem rekristalizācijas un fāžu pārejas reakcijām, kā rezultātā līknes kļūst izliektākas.

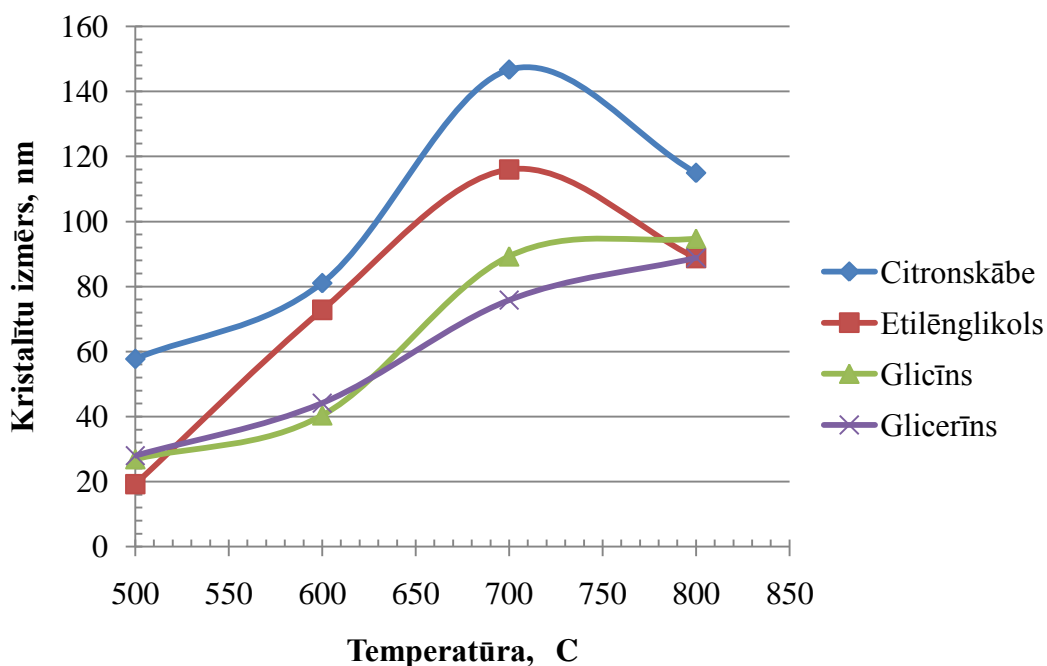
3.1.tabula

Īpatnējās virsmas un kristalītu izmēru noteikšanas rezultāti

Nr.p.k.	Degšanas reaģents	Karsēšanas temperatūra, °C	S <sub>ip</sub> , m <sup>2</sup> /g	Kristalītu izmēri, nm
1.	Citronskābe	500	17,8±1,8	58±6
2.		600	13,8±1,4	81±8
3.		700	9,8±1,0	147±15
4.		800	6,9±0,7	115±12
5.	Etilēnglikols	500	25,1±2,5	19±2
6.		600	16,7±1,8	73±7
7.		700	12,9±1,3	116±12
8.		800	6,1±0,6	89±9
9.	Glicīns	500	23,6±2,4	27±3
10.		600	18,6±1,9	40±4
11.		700	11,5±1,2	89±9
12.		800	5,8±0,6	95±10
13.	Glicerīns	500	23,4±2,3	28±3
14.		600	20,4±2,0	44±4
15.		700	13,3±1,2	76±8
16.		800	6,1±0,6	89±9

3.1. tabula sniedz uzskatāmu informāciju par bismuta volframāta īpatnējās virsmas un nanodaļiņu kristalītu lielumu atkarību no temperatūras. Paaugstinot karsēšanas temperatūru, samazinās īpatnējās virsmas laukums, jo palielinās Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> kristalītu vidējie izmēri, ko lielā mērā nosaka daļiņu rekristalizācija un augšana karsēšanas procesā.

Svarīgu informāciju sniedz arī noteiktie kristalītu izmēri. Kristalītu izmēru nozīmīgums materiālzinātnē ir būtisks un, zinot kristalītu izmērus, var izlabot un kontrolēt iegūšanas un apstrādes procesu nepilnības, piemēram, palielināt vai samazināt sintēzes temperatūru, lai iegūtu noteikta izmēra kristalītus, kas savukārt ietekmē materiāla porainību. Bismuta volframāta paraugiem rentgendifraktometriski noteiktie kristalītu izmēri atkarībā no karsēšanas temperatūras redzami 3.10. att.



3.10. att.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  daļiņu kristalītu izmēru atkarība no karsēšanas temperatūras un izmantotā degšanas reaģenta

Vismazākie kristalīti iegūti, ja sintēzes laikā par pašai degšanās reaģentu izmantoti glicīns un glicerīns. Savukārt, lielāki kristalītu izmēri iegūti, ja bismuta volfamāts sintezēts ar citronskābi un etilēnglikolu. Iegūtie dati līdz 700 °C augstai karsēšanas temperatūrai labi korelē ar daļiņu īpatnējās virsmas atkarību no temperatūras.

Interesanta sakarība novērojama diviem degšanas reaģentiem – etilēnglikolam un citronskābei. Karsēšanas laikā līdz 700 °C temperatūrai notiek daļiņu pārkristalizācija un to izmēri palielinās. Taču, paraugus izkarsējot 800 °C temperatūrā, kristalītu izmēri strauji samazinās. Šāda rakstura aina varētu būt skaidrojama divējādi – pirmkārt, būtisku ieguldījumu var dot, t. s., šķietamais difrakcijas refleksi paplatinājums, kas nozīmē, ka kristalītu izmēru noteikšanā izmantotie difrakcijas refleksi sakrīt un/vai ir ļoti tuvu pamatfāzei ar blakusfāzes difrakcijas refleksi pozīciju. Otrkārt, notiekot augsttemperatūras kristalizācijai, mainās kristālu struktūra un var rasties jauni dīgļkristāli, jauna fāze  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ , kas arī dod ieguldījumu refleksi paplatinājumos.

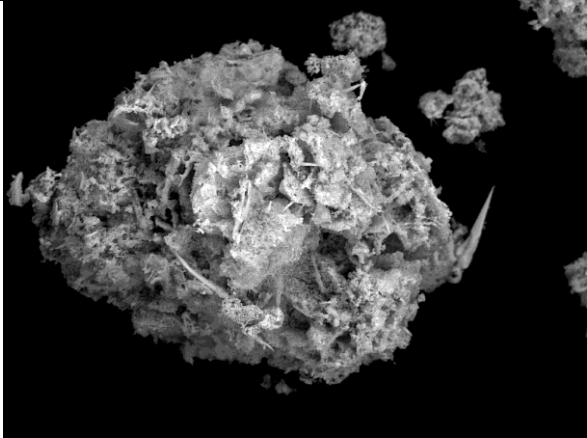
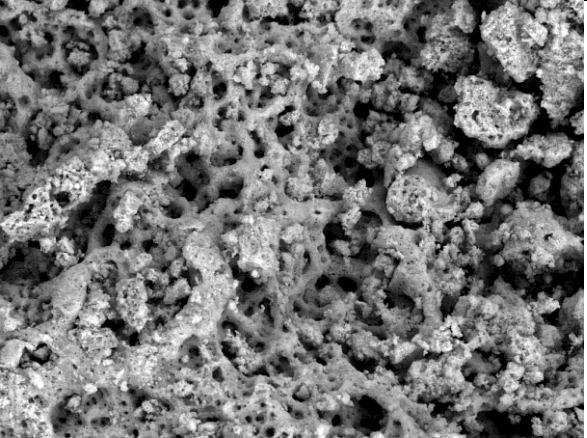
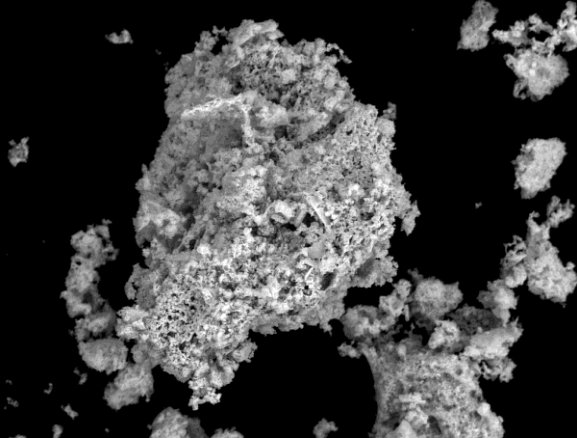
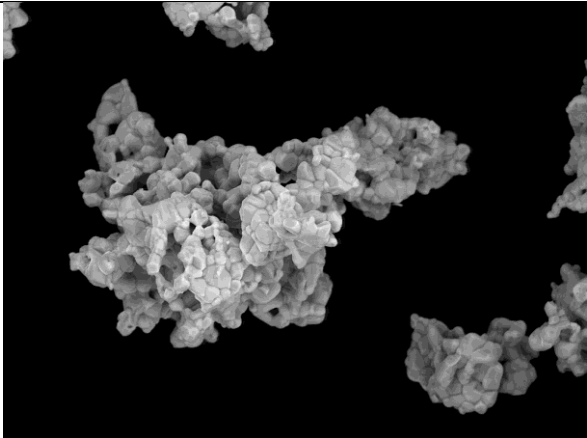
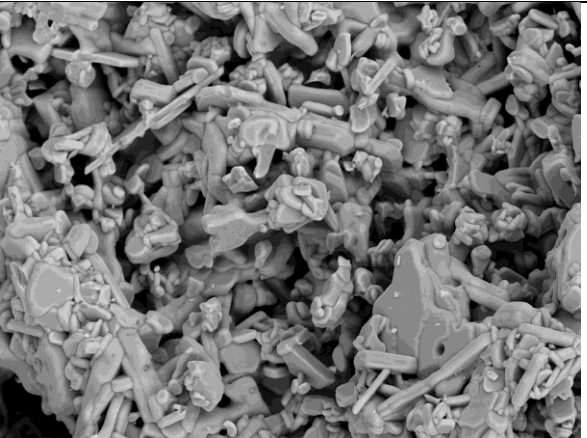
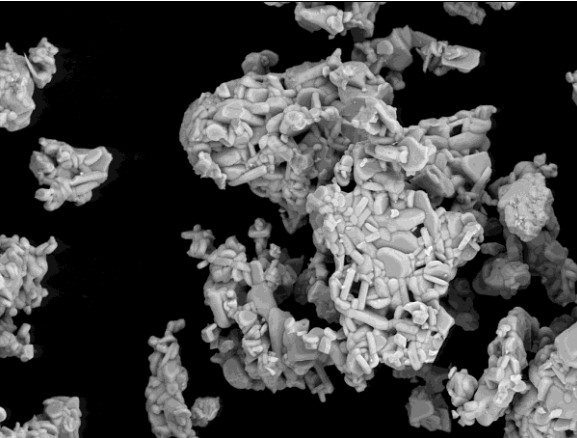
Iepriekš aprakstītās tendences un likumsakarības, kas norit karsēšanas procesā apstiprina arī uzņemtās skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) mikrofotogrāfijas (skat. 3.2. tabulu). Skaidri redzams, ka, karsējot zemākās temperatūrās (500 °C), visiem pulveriem ir raksturīga aglomerātu veidošanās, kas sastāv no atsevišķām daļiņām, pie kam aglomerātu veidošanās nav atkarīga no izmantotā degšanas aģenta. Turpinot SEM izpēti lielākā

palielinājumā, novērojams, ka 500 °C temperatūrā karsētiem aglomerātiem ir raksturīga poraina un sūkļveidīga struktūra ar grūti atšķiramām daļiņu sienām.

Turpretim, cita aina novērojama tiem pašiem paraugiem, ja tos izkarsē 800 °C. Redzams, ka mainās aglomerātu struktūra un morfoloģija – paraugi kļūst kristāliskāki un ir saskatāmas norobežotas daļiņas. Izzūdot porinajai struktūrai, notikusi daļiņu augšana, kas, atkarībā no izmantotā degšanas aģenta, noritējusi dažādi. Citronskābes gadījumā iegūti aglomerāti, kas izveidojušies no sfēriskām daļiņām, turpretim, glicīna un glicerīna gadījumā iegūtas daļiņas, kam ir slāņaina un adatveida struktūra.

To, kādas daļiņas veidosies – sfēriskas vai slāņainas – nosaka sākotnējais piemaisījumu fāžu sastāvs, jo atkarībā no izmantotā degšanas aģenta tiek iegūts paraugs ar vai bez nevēlamām fāzēm. Uz fāžu pāreju rēķina notiek arī daļiņu rekristalizācija un transformācijas.

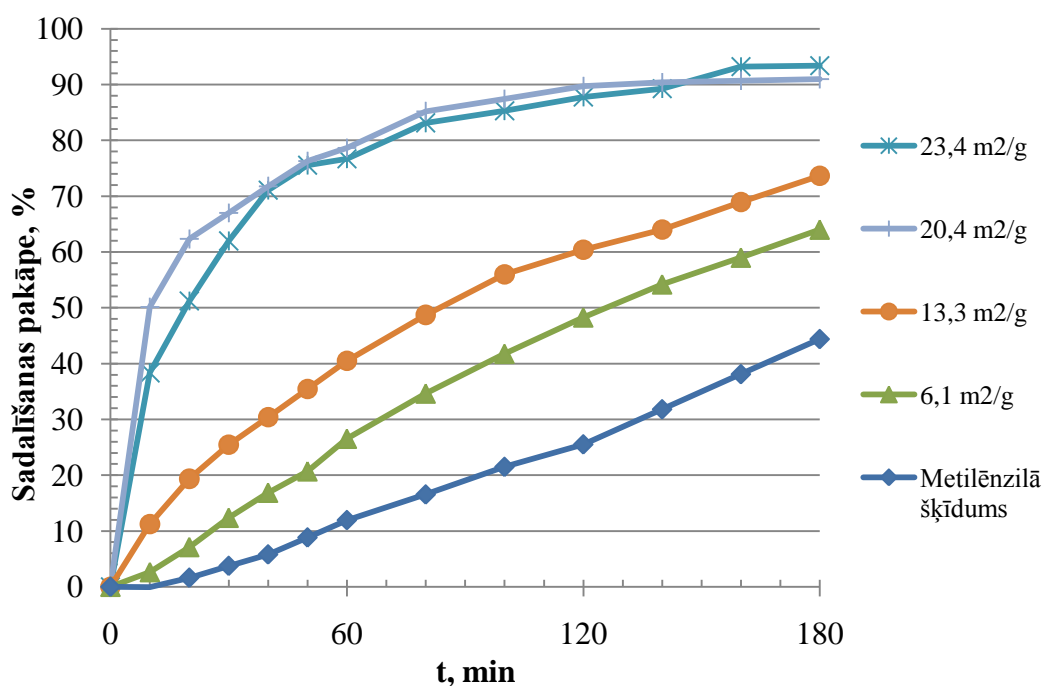
## Nanopulveru skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) mikrofotogrāfijas

	Citronskābe	Glicīns	Glicerīns
500 °C	 <p>SEM MAG: 5.00 kx    Vac: HiVac SEM HV: 15.00 kV    WD: 8.2486 mm Date(m/d/y): 04/20/11    Det: BSE Detector</p> <p>20 μm    MIRA\ TESCAN Riga Technical University</p>	 <p>SEM MAG: 5.00 kx    Vac: HiVac SEM HV: 15.00 kV    WD: 8.3075 mm Date(m/d/y): 04/20/11    Det: BSE Detector</p> <p>20 μm    MIRA\ TESCAN Riga Technical University</p>	 <p>SEM MAG: 5.00 kx    Vac: HiVac SEM HV: 15.00 kV    WD: 8.3719 mm Date(m/d/y): 04/20/11    Det: BSE Detector + SE Detector</p> <p>20 μm    MIRA\ TESCAN Riga Technical University</p>
800 °C	 <p>SEM MAG: 5.00 kx    Vac: HiVac SEM HV: 15.00 kV    WD: 8.1296 mm Date(m/d/y): 04/20/11    Det: SE Detector + BSE Detector</p> <p>20 μm    MIRA\ TESCAN Riga Technical University</p>	 <p>SEM MAG: 5.00 kx    Vac: HiVac SEM HV: 15.00 kV    WD: 8.2156 mm Date(m/d/y): 04/20/11    Det: BSE Detector + SE Detector</p> <p>20 μm    MIRA\ TESCAN Riga Technical University</p>	 <p>SEM MAG: 5.00 kx    Vac: HiVac SEM HV: 15.00 kV    WD: 8.3558 mm Date(m/d/y): 04/20/11    Det: BSE Detector + SE Detector</p> <p>20 μm    MIRA\ TESCAN Riga Technical University</p>

### 3.3. Bismuta volframāta fotokatalītisko spēju novērtēšana

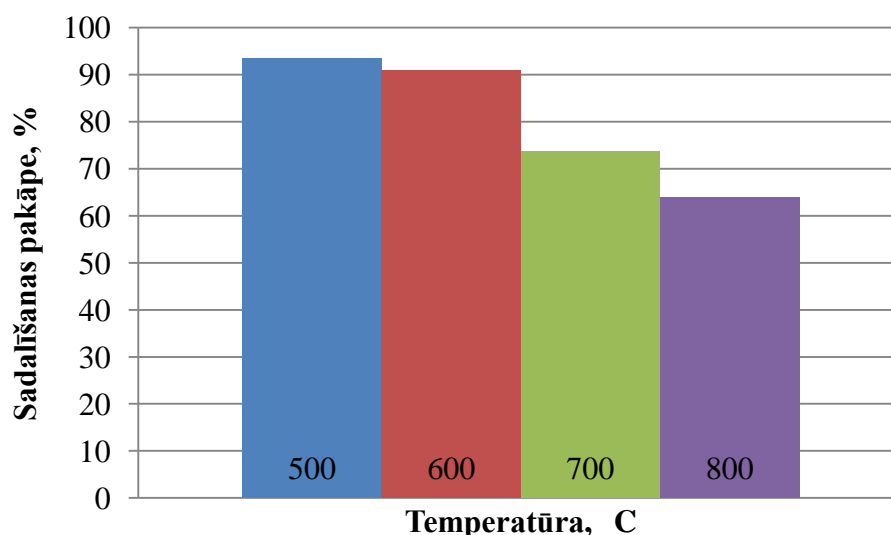
Darbā veikta metilēnzilā šķīduma sadalīšana ar vistīrāko ar glicerīnu iegūto bismuta volframāta nanopulveri. Metilēnzilā un bismuta volframāta šķīdums tika novietots 10 cm attālumā no dzīvsudraba lampas.

Bismuta volframāta fotokatalītisko aktivitāti tieši ietekmē nanopulvera īpatnējās virsmas laukums – jo lielāka virsma, jo straujāk notiek metilēnzilā šķīduma sadalīšana. Samazinoties īpatnējai virsmai, samazinās  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fotokatalītiskā spēja sadalīt organisko krāsvielu - metilēnzilā ūdens šķīdumu, kas skaidrojams ar to, ka samazinoties īpatnējās virsmas laukumam, mazāks skaits metilēnzilā molekulu var iesaistīties sadalīšanas reakcijās. Rezultātā process noris lēnāk (skatīt 3.11. att.).



3.11.att. Metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšana ar bismuta volframātu, atkarībā no  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  īpatnējās virsmas, apstarojot ar Hg – kvarca lampu

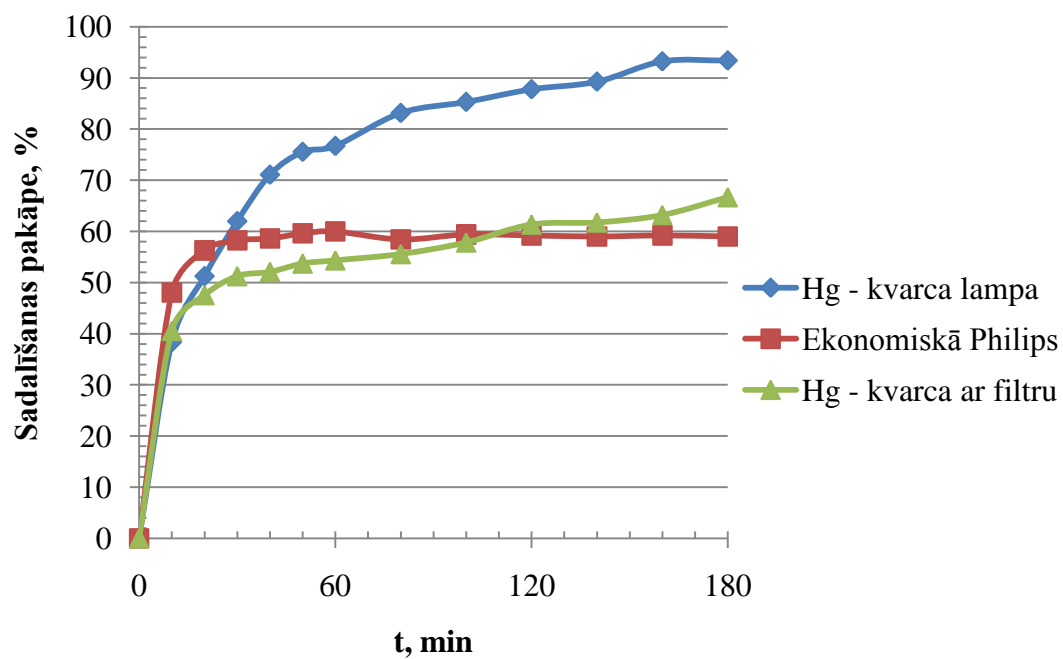
Salīdzinot metilēnzilā sadalīšanas pakāpi atkarībā no izmantotā pulvera karsēšanas temperatūras, 3.12. att. parādīts, ka vispilnīgāk (93%) metilēnzilā sadalīšana notikusi, izmantojot zemākās temperatūrās karsētu pulveri (500 °C), bet sadalīšanas pakāpe samazinās par 30% (līdz 64%), ja bismuta volframātu karsē 800 °C, kas likumsakarīgi raksturo parādību - jo lielāka papildus karsēšanas temperatūra nanodaļiņu pulveru paraugiem, jo iegūst pulverus ar mazāku īpatnējo virsmu, un bismuta volframāta nanodaļiņu spēja sadalīt metilēnzilo ūdens šķīdumā samazinās.



**3.12.att. Metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšana ar bismuta volframātu, atkarībā no papildus  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  karsēšanas dažādās temperatūrās, apstarojot ar Hg – kvarca lampu**

Metilēnzilā šķīduma sadalīšanu ietekmē vairāki faktori. Viens no faktoriem ir īpatnējā virsma. Jo tā lielāka, jo aktīvāk notiek organiskās vielas sadalīšana šķīdumā. Otrs faktors ir izmantotā starojuma viļņa garuma diapazons. Pēc dažādiem literatūras datiem bismuta volframāta gaismas absorbcijas maksimums ir diapazonā  $\lambda < 470$  nm. Teorētiski tas ir aktīvs arī redzamās gaismas spektrā, tādēļ tiek mainīti apstarojamās gaismas avoti un izmantota dienas gaismas spuldze, kuras izstarotie gaismas viļņu garumu maksimumi atbilst redzamajai gaismai.

Vislielāko aktivitāti (93%) bismuta volframāta nanodaļiņu pulveris parāda, ja metilēnzilā šķīdums tiek apstarots ar Hg – kvarca lampu. Tās starojums iestiepjas UV starojuma apgabalā 184,9 – 365 nm ar spēcīgu starojumu pie viļņa garuma 253,6 nm (skat. 3.13. att.). Izvēloties Hg – kvarca lampai filtru, kas atbilst  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  UV - redzamās gaismas spektra absorbcijas diapazonam (330 - 460 nm), iegūst 67% sadalīšanas pakāpi (3 stundās). Līdzīgus rezultātus (59%) iegūst, ja  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  parauga un metilēnzilā šķīduma maisījumu apstaro ar ekonomiskās dienas gaismas lampu Philips Tornado, kuras starojums ir redzamās gaismas 410 – 710 nm diapazonā. No tā var secināt, ka bismuta volframāts ir aktīvs arī redzamās gaismas diapazonā.



3.13. att. Metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšana ar bismuta volframātu, īpatnējā virsma – 23,4 m<sup>2</sup>/g, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> karsēšanas temperatūra 500 °C, dažādi apgaismošanas apstākļi

## SECINĀJUMI

1. Sola – gela pašaiždegšanās metode ir piemērota metode bismuta volframāta  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanodaļiņu iegūšanai ar īpatnējo virsmu robežās no  $6,1 \text{ m}^2/\text{g}$  līdz  $23,6 \text{ m}^2/\text{g}$  un kristalītu izmēriem no 27 līdz 147 nm.
2. Mazākais piemaisījumu blakusfāžu īpatsvars pēc sintēzes bismuta volframāta nanodaļiņām iegūstams, par degšanas aģentu lietojot glicīnu un glicerīnu, attiecībā pret nitrātjoniem 1:2.
3. Karsējot bismuta volframāta nanopulverus  $700 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā, iespējams atbrīvoties no piemaisījumiem, iegūstot tīru  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , bet vienlaicīgi samazinās to īpatnējā virsma.
4. Ar skenējošo elektronu mikroskopiju noskaidrots, ka bismuta volframāta nanodaļiņas gan sintēzes, gan papildus karsēšanas procesā  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  veido aglomerātus ar dažāda veida strukturētām daļiņām.
5. Iegūtā  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fotokatalītiskā aktivitāte metilēnzilā sadalīšanā ir atkarīga no pulvera īpatnējās virsmas, kristalītu izmēriem un izmantotā starojuma veida.
6.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ir aktīvs arī redzamās gaismas diapazonā, sasniedzot 59% lielu metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšanas pakāpi.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

1. **Yu J., Xiong J., Cheng B., Ying Y., Wang J.** Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 1968-1972.
2. **Zhu J., Wang J.G., Bian Z.F., Coa F.G., Li HX.** Solvothermal synthesis of highly active Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> visible photocatalyst. *Res Chem Intermed*, 2009, **35**, 799-806.
3. **Young Kim D., Kim S., and Kang M.** Synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanometer Sheet Shaped and Approach to the Photocatalysis, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, **30**, 3.
4. **Kevin S. Knight.** The crystal structure of russellite; a re-determination using neutron powder diffraction of synthetic Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *Mineralogical Magazine*, September 1992, **56**, 399-409.
5. Russelite, [tiešsaiste]. [atsauce 30.10.2010]. Pieejams Internetā: <http://www.mindat.org/min-3478.html>
6. **R. E. Schaak, T. E. Mallouk,** Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1455-1471
7. **F. E. Osterloh.** Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. *Chem. Mater.*, 2008,**20**, 35-54
8. Russelite Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, [tiešsaiste]. [atsauce 30.10.2010]. Pieejams Internetā: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/russelite.pdf>
9. **Knight K.S.,** Russelite, *Mineralogical Magazine*, 1992, **56**, 399-409, [tiešsaiste]. [atsauce 11.11.2010]. Pieejams Internetā: [http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Russelite.jpX](http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Russelite.jpX)
10. **Chen D., Shen G., Tang K., Zheng H., Qian Y.** Low-temperature synthesis of metal tungstates nanocrystallites in ethylene glycol. *Material Research Bulletin*, 2003, **38**, 1783-1789.
11. **Sen A., Pramic P.** A chemical synthesis route for the preparation of fine-grain metal tungstate powders (M = Ca, Co, Ni, Cu, Zn). *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**, 745-750.
12. **Li Y., Liu J., Huang X.** Synthesis and Visible-Light Photocatalytic Property of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Hierarchical Octahedron-Like Structures. *Nanoscale Res Lett*, 2008, **3**, 365-371.
13. What's photocatalyst, [tiešsaiste]. [atsauce 08.12.2010]. Pieejams Internetā: <http://www.marusyosangyo.jp/tio2/chitan.html>

14. Clean Air, Our Business, Air titania, 2004, [tiešsaiste]. [atsauce 8.12.2010]. Pieejams Internetā:  
[http://www.chegue.uq.edu.au/ugrad/chee4004/webpages/project1/Air%20Titania%20Web\\_files/page0002.htm](http://www.chegue.uq.edu.au/ugrad/chee4004/webpages/project1/Air%20Titania%20Web_files/page0002.htm)
15. **Blake D.M., Maness P.C., Huang Z., Wolfrum E.J., and Huang J.** Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Separation and Purification Methods*, 1999, **28**(1), 1-50. [tiešsaiste]. [atsauce 08.12.2010]. Pieejams Internetā:  
[http://www.nanoes.com/Articles/Medical/cancer\\_cells.pdf](http://www.nanoes.com/Articles/Medical/cancer_cells.pdf)
16. **Kudos and S. Hajji.** H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photo catalysts Consisting of Bi<sup>3+</sup> with 6s<sup>2</sup> Configuration and d<sup>0</sup> Transition Metal Ions. *Chemistry Letters*, 1999, **28**, 1103–1104.
17. **Jingo Yu, Jianfeng Xiong, Bei Cheng, Ying Yu, Jianbo Wang.** Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 1968–1972
18. **Zhijie Zhang, Wenzhong Wang, Wenzong Yin, Meng Shang, Lu Wang and Songmei Sun,** Inducing photocatalysis by visible light beyond the absorption edge: Effect of upconversion agent on the photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **101**, 68–73
19. **FU Ping-feng, ZHAO Zhuo, PENG Peng, Dai Xue-gang.** Photodegradation of Methylene Blue in a Batch Fixed Bed Photoreactor Using Activated Carbon Fibers. *Photocatalyst The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008, Vol.8 No1
20. **R.Reisfeld.** Prospects of sol gel technonology towards luminescent materials. *Optical Material*, 2001, **16**, 1-7
21. **J.M.Nedelec.** Sol-gel processing of nanostructured inorganic scintillating materials. *Journal of Nanomaterials*, 2007, article ID 36392, 1-8
22. Sol-Gel Methods, [tiešsaiste], [atsauce 23.05.2011.]. Pieejams internetā:  
[http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol\\_gel.pdf](http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol_gel.pdf).24.05.2011.
23. **Sutka A., Mežinskis G.** Sola gēla pašaizdegšanās reakcijas un iegūto produktu raksturojums. *Scientific Journal of Riga Technical University, Material Science and Applied Chemistry*, 2010, **22**, 51-56.
24. **Adschiri T., Hakuta Y., and Arai K.** Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2000, **39**, 4901-490.

