

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**ELEKTROFORĒTISKI UZKLĀTU TiO₂-WO₃
KOMPOZĪTU STRUKTŪRA UN
FOTOKATALĪTISKĀS ĪPAŠĪBAS**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Ineta Liepiņa**

Studenta apliecības Nr.: il09097

Darba vadītāji: Dr. *chem.* Gunārs Bajārs

Dr. *chem.* Guntars Vaivars

RĪGA

2014

ANOTĀCIJA

Elektroforētiski uzklātu TiO₂-WO₃ kompozītu struktūra un fotokatalītiskās īpašības. Liepiņa I., zinātniskie vadītāji Dr. *chem.* Bajārs G., Dr. *chem.* Vaivars G. Maģistra darbs, 39 lappuses, 24 attēli, 3 tabulas, 36 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā ir veikta TiO₂-WO₃ kompozītu kārtiņu iegūšana uz tērauda plāksnēm ar elektroforētiskās izgulsnēšanas metodi. Kārtiņu analizēšanai izmantoja rentgenstaru difraktometriju, skenējošo elektronu mikroskopiju un gaismas absorbcijas mērījumus fotokatalītisko īpašību novērtēšanai.

TITĀNA DIOKSĪDS, VOLFRAMA TRIOKSĪDS, ELEKTROFORĒTISKĀ UZKLĀŠANA, RENTGENDIFRAKTOMETRIJA, SKENĒJOŠĀ ELEKTRONU MIKROSKOPIJA, FOTOAKATALĪZE.

ABSTRACT

Structure and photocatalytic properties of TiO₂-WO₃ composites prepared by electrophoretic deposition. Liepiņa I., supervisors Dr.*chem.* Bajārs G., Dr.*chem.* Vaivars G. Master's thesis, 39 pages, 24 figures, 3 tables, 36 literature references. In Latvian.

In this work TiO₂-WO₃ composite films were produced by electrophoretic deposition on steel substrates. Films were analysed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and light absorption measurements for photocatalytic properties evaluation.

TITANIUM DIOXIDE, TUNGSTEN TRIOXIDE, ELECTROPHORETIC DEPOSITION, X-RAY DIFFRACTION, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, PHOTOCATALYSIS.

SATURS

IEVADS	4
1. LITERATŪRAS APSKATS	5
1.1. Titāna dioksīda raksturojums	5
1.2. Fotokatalīze	9
1.3. Elektroforētiskā uzklāšana.....	12
1.4. Rentgendifraktometrija.....	16
1.5. Skenējošā elektronu mikroskopija.....	19
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	21
2.1. Reāģenti un eksperimentālais uzstādījums	21
2.2. $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ suspensiju sagatavošana un katodiskā EFU	22
2.3. Fotokatalītiskie mērījumi.....	22
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	24
3.1. Suspensijas izejas dati	24
3.2. Rentgenstaru difrakcijas ainas	24
3.3. Skenējošā elektronu mikroskopija.....	28
3.5. Fotokatalītiskie mērījumi.....	32
SECINĀJUMI	36
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI.....	37

IEVADS

Titāna dioksīdam kā fotokatalizatoram ir plašs pielietojuma klāsts sākot no pašattīrošajām virsmām un antibakteriāliem pārklājumiem līdz pat gaisa un ūdens attīrošajām tehnoloģijām. Šī materiāla priekšrocības ir ķīmiskais inertums, kas padara to nekaitīgu cilvēka veselībai un videi, kā arī zemās ražošanas izmaksas.

Pētījumi liecina, ka kompozītu materiāliem salīdzinot ar tīru TiO_2 būtiski uzlabojas fotokatalītiskās īpašības, tāpēc par darba mērķi tika izvirzīts iegūt fotojutīgus $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ pārklājumus. Plāno kārtiņu iegūšanai tika izmantota elektroforētiskā nogulsnešana, kas nodrošina viendabīgu klājumu ar lielu virsmas laukumu, tomēr līdz šim maz tikusi pētīta tieši titāna dioksīda pārklājumu iegūšanas kontekstā.

Eksperimentālā darba uzdevumi:

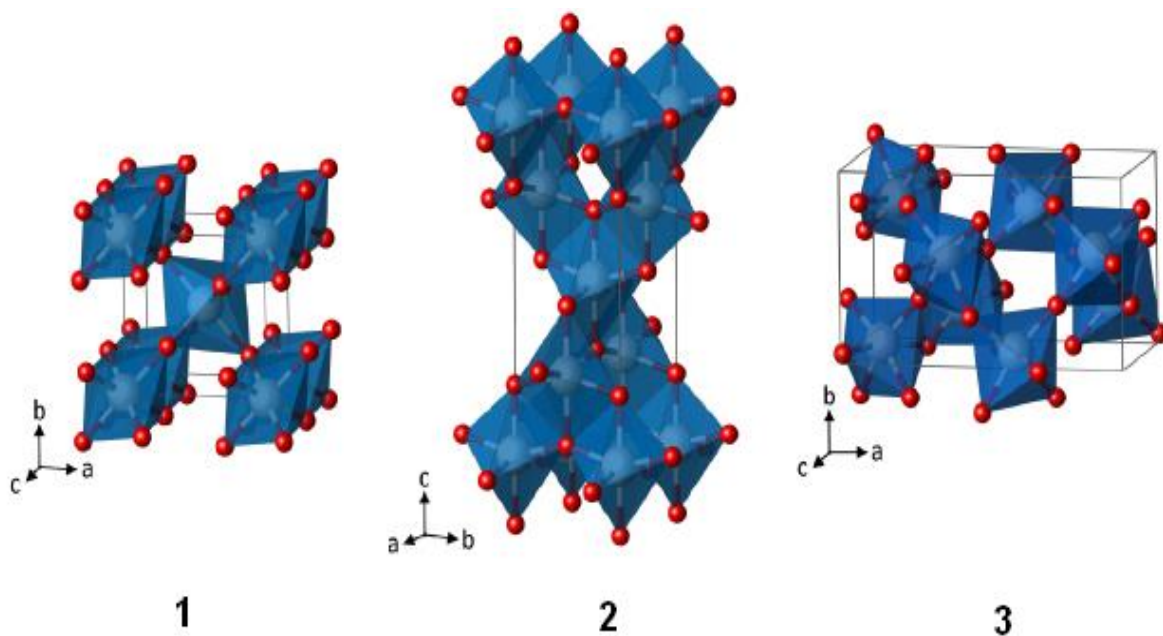
1. Dažādu koncentrāciju $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ suspensiju pagatavošana un katodiska elektroforētiskā uzklāšana uz tērauda pamatnes;
2. Iegūto kārtiņu struktūras analīze ar rentgendifraktometriju un skenējošo elektronu mikroskopiju;
3. Fotokatalītiskie pētījumi ar organiskās krāsvielas (metilēnzilā) degradēšanu ūdens šķīdumā. Rezultātu savstarpēja salīdzināšana un izvērtēšana.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Titāna dioksīda raksturojums

Titāna dioksīds (TiO_2) ir balta kristāliska viela, kas piesaistījusi lielu uzmanību pēdējos gados pateicoties tās fotoaktivitātei, ķīmiskajai stabilitātei un zemažām ražošanas izmaksām. Titāna dioksīdam eksistē trīs modifikācijas – anatāzs (tetragonāla struktūra, D_{4h}^{19} – $I4_1/amd$, $a = b = 0.379$ nm, $c = 0.954$ [1]), rutilis (tetragonāla struktūra, D_{4h}^{14} – $P4_2/mnm$, $a = b = 0.459$ nm, $c = 0.296$ nm [2]) un brukīts (romboedriska struktūra, D_{2h}^{15} – $Pbca$, $a = 0.545$ nm, $b = 0.917$ nm, $c = 0.514$ nm [3]).

Visās titāna dioksīda modifikācijās kristāliskā režģa struktūrā Ti^{4+} ir oktaedriskā O^{2-} ieslēgumā. Modifikācijas savā starpā atšķiras ar oktaedru izvietojums elementāršūnā (*1.1.att.*). Anatāzam ar stūriem savienotie oktaedri veido $\langle 001 \rangle$ plaknes. Šīs plaknes savā starpā savienojās oktaedru virsotnēs. Rutila kristālā ir blīvāks pakojums - oktaedrs kopskaitā daļa četrus skābekļa jonus ar astoņiem blakus esošiem oktaedriem $\langle 110 \rangle$ plaknes virzienā un diviem pie katras šķautnes [4, 5].

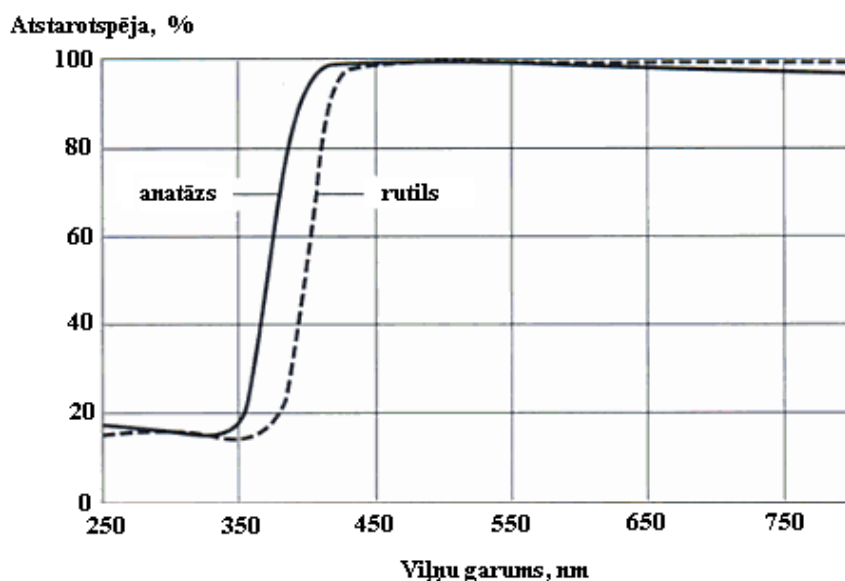


1.1.att. Titāna dioksīda polimorfās formas: 1- rutilis; 2 –anatāzs; 3- brukīts [6]

Praktiskos kristālu virsmas enerģijas un sprieguma efektu pētījumos noskaidrots, ka katras atsevišķās modifikācijas stabilitāti būtiski ietekmē daļiņu izmērs [7]. Anatāzs ir termodinamiski stabilākā polimorfā forma daļiņām, kuru izmērs ir līdz 11 nm, brukīts ir stabilākā forma daļiņām ar izmēru no 11 līdz 35 nm, bet rutila formai piemīt stabilitāte daļiņām, kas lielākas par 35 nm [8].

Rūpnieciskajā ražošanā lielāka nozīme ir anatāzam un rutilam. Apkopojot informāciju no dažādiem literatūras avotiem, entalpijas vērtība pārkristalizācijai anatāzs → rutils svārstās robežās no 1,3 līdz $6,0 \pm 0,8$ kJ/mol [9, 10, 11]. No kinētiskā viedokļa, istabas temperatūrā minētā pāreja ir tik lēna, ka praktiski var tikt uzskatīta par nenotiekošu un makroskopiskā līmenī ir novērojama tikai temperatūrā virs 600 °C [12].

Augstais refrakcijas indekss kombinācijā ar nelielu gaismas starojuma absorbciju reģionā starp 380 nm un 700 nm piešķir titāna dioksīdam labas baltā pigmenta īpašības. Anatāza un rutila atstarotspējas raksturlīknēs UV-redzamās gaismas spektrā novērojama anatāza nobīde uz īsāku elektromagnētiskā starojuma viļņu pusi (*1.2.att.*), kas piešķir šai formai salīdzinoši zilganāku nokrāsu [13].



1.2.att. Anatāza un rutila atstarotspēja UV-redzamās gaismā [13]

Titāns veido dažādu stehiometriju stabilus oksīdus, kuri redzami fāžu diagrammā *1.3.att.* Būtiskākā informācija, kurai pievērst uzmanību aplūkojot tabulu vai raksturojot titāna-skābekļa fāžu diagrammu kopumā:

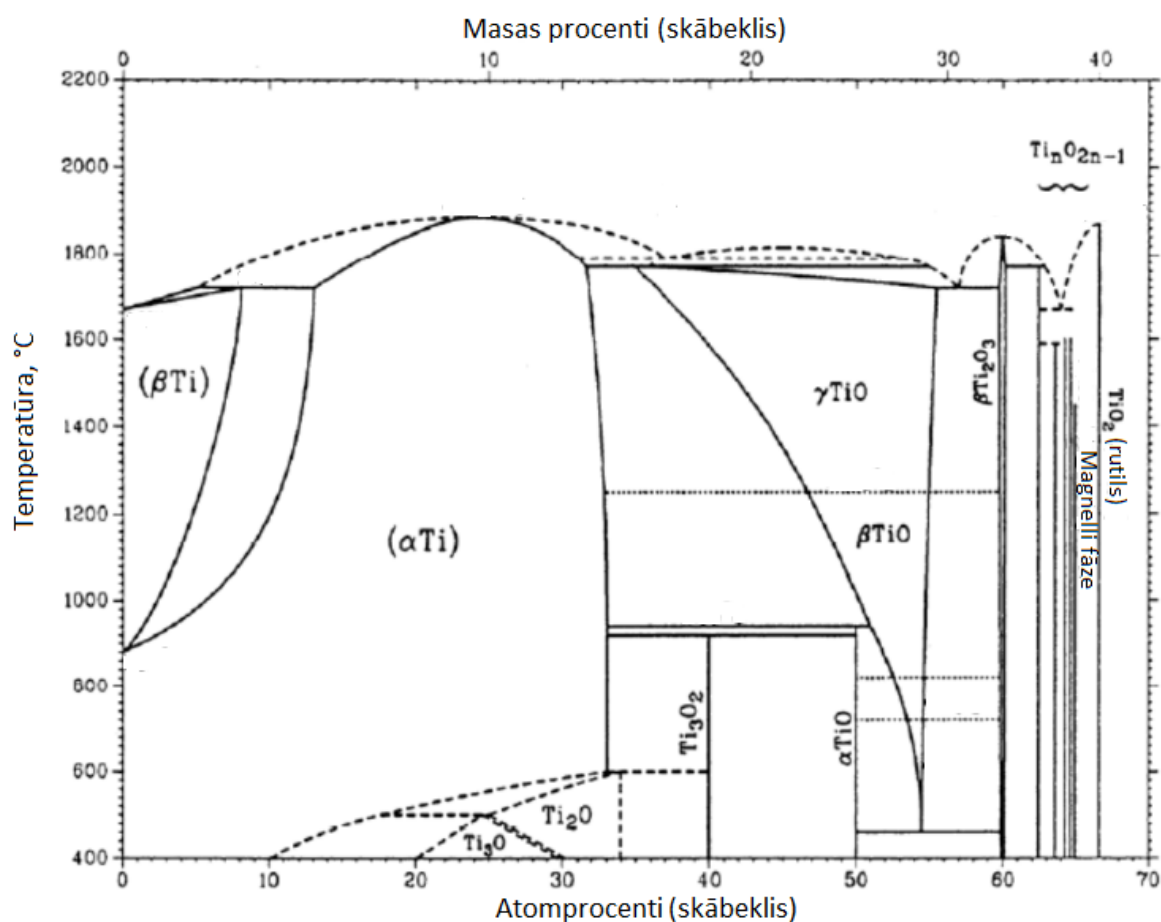
-pāreja no brukīta un anatāza formas rutilā noris augstās temperatūrās un nav apgriezeniska, tādēļ normālā spiedienā rutilš uzskatāms par visstabilāko polimorfo formu

-skābeklis spēj izšķīst līdz pat 30 atm % α -titāna fāzē;

-TiO, kas kristalizējas NaCl sagaidāmā stāvokļa struktūrā, var veidot nestehiometriskas formas - TiO_x ($0,70 \leq x \leq 1,30$)

- Ti_2O_3 ir korunda struktūra un virs $200^\circ C$ tas pārveidojas no pusvadītāja par elektrisko vadītāju

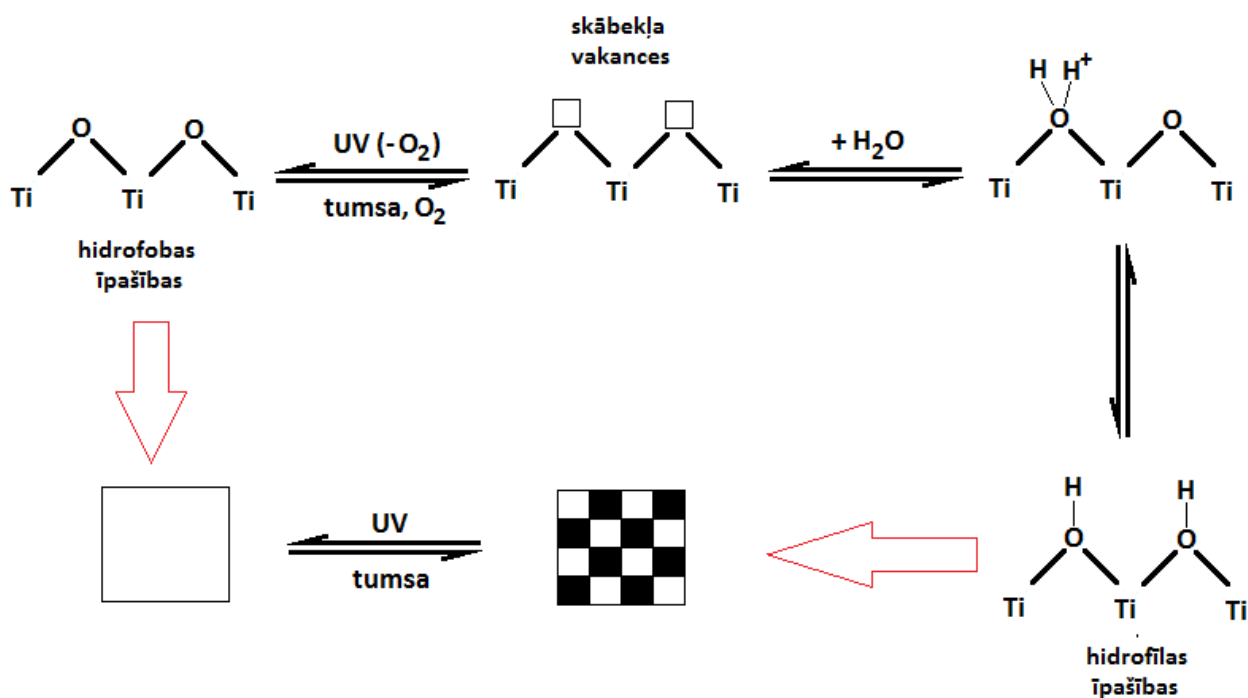
-Pieaugot skābekļa koncentrācijai veidojas Ti_nO_{2n-1} jeb Magnelli fāze ($4 \leq n \leq 10$), kas pateicoties papildus enerģijas līmenim aizliegtajā zonā arī raksturojama kā pusvadītājs.



1.3.att. Titāna-skābekļa fāžu diagramma [14]

Pateicoties nesēn atklātajai fotoinducētajai *superhidrofilicitātei* jeb FSH [15], titāna dioksīds iegūvis jaunu pielietojuma veidu pašattīrošo virsmu pārklājumos. Tāpat kā 1.2. nodaļā aprakstītā fotokatalīze, tā ir viena no fotoaktivitātes īpašībām.

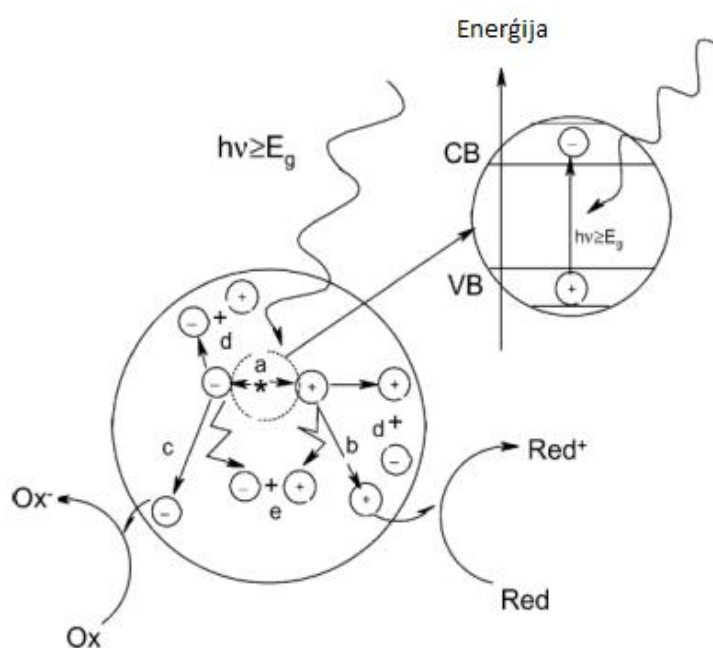
UV starojuma iedarbībā uz pusvadītāja virsējos slāņos Ti (IV) reducējas par Ti (III) un tiek vājinātas saites starp titāna katjonu un skābekļa tiltiņu (1.4.att.). Rezultātā izveidojas skābekļa vakantas vietas, kurās noris ūdens absorbcija un disociācija. Virs hidroksilētajām TiO₂ daļiņām palielinās Van der Vālsa spēku un ūdeņraža saišu mijiedarbību starp ūdeni un OH grupām. Tomēr absorbcija uz virsmas nenotiek vienmērīgi, radot pamīšus sakārtotus hidrofilus un hidrofobus laukumus. Jo ilgāk TiO₂ pārklājums atrodas UV starojuma ietekmē, jo mazāks kļūst tā kontaktleņķis ar ūdeni, kā rezultātā ūdens izplešas un notek no virsmas. Šī ķīmiskā pārvērtība ir apgriezeniska un novietojot paraugu tumšā hidrofilitāti piešķirošās OH grupas oksidējas [16, 17].



1.4.att. Fotoinducēta superhidrofilicitātes shēma [18]

1.2. TiO₂ fotokatalīze

Fotokatalīze ir plaši apskatīta fotoaktivitātes īpašība, kas pārsvarā tiek eksperimentāli realizēta kā organisku vielu degradēšana UV starojumā mazāk kaitīgās substancēs, bet nereti tiek pētīts arī kompleksāks process - mikroorganismu noārdīšanās fotokatalizatoru klātbūtnē. Fotoaktivitātes mehānisms (1.5.att.) tika aprakstīts jau bakalaura darba „Fotojutīga titāna dioksīda plāno kārtiņu iegūšana ar sola elektroforēzes metodi un to fizikāli ķīmiskās īpašības” (LU, 2012) ietvaros, kurā minēts, ka to „ierosina fotoni ar enerģiju, kas lielāka par titāna dioksīda aizliegtās zonas platumu (*band gap*). Aizliegtās zonas platumu jebkurai vielai izsaka kā attālumu no valences zonas jeb elektronu čaulas ārējā enerģētiskā līmeņa (VB) līdz vadāmības zonai (CB) un tas nav atkarīgs no kristālu izmēriem (izņemot nanokristālus). Vielas ar platu aizliegto zonu sauc par dielektriķiem, bet, ja aizliegtā zona ir šaura, vielas dēvē par pusvadītājiem. Gadījumā, kad valences zona pārklājas ar vadītspējas zonu, viela ir elektriskais vadītājs. Dažādos avotos robeža starp dielektriķi un pusvadītāju atšķiras, bet visbiežāk par robežu nosaka 4 eV. Neierosinātā stāvoklī titāna dioksīdam vadītspējas zonā nav elektronu. Saņemot nepieciešamo enerģiju elektrona pārejai valences zonā, kristālrežģī rodas nekompensēts pozitīvais lādiņš. Šo vietu sauc par elektronu caurumu (*electron hole*) un apzīmē ar h^+ . Ierosinātā stāvokļa vadītspējas zonā esošais elektrons un elektrona caurums var rekombinēties, emitējot enerģiju siltuma veidā, vai reaģēt ar elektronu donoriem (reducētājiem) un akseptoriem (oksidētājiem), kas absorbējušies uz pusvadītāja virsmas vai atrodas tā elektriskajā dubultslānī” [13].



1.5.att. Fotokatalīzes mehānisms [19]

Aprakstot TiO₂ fotokatlīzes mehānismu, tam izdala vairākus posmus:

Lādiņa nesēja veidošanās



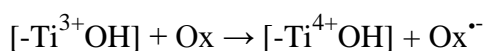
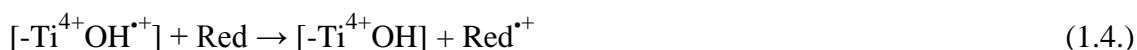
Lādiņa nesēja saistīšanās :



Lādiņa nesēja rekombinācija uz daļiņas virsmas



Lādiņa pārnese:



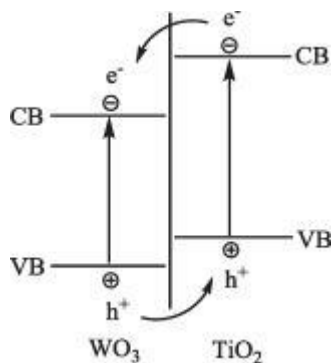
$[-\text{Ti}^{4+}\text{OH}]$ šajās reakcijās apzīmē pie TiO₂ piesaistītās OH grupas, $[-\text{Ti}^{3+}\text{OH}]$ vadītspējas zonā (CB) piesaistīto elektronu. Atkarīgi no tā vai summārās reakcijas Gibbsa enerģijai ir negatīva vai pozitīva vērtība, uz pusvadītāju norisošās reakcijas var raksturot attiecīgi kā fotokatalīzi vai fotosintēzi [20].

Fotoelektrolīzes jeb fotoelektroķīmiskas ūdens sadalīšanās gadījumā pēc procesa sākuma fāzes (1.1. reakcijas vienādojuma), seko reakcijas:



Priekšnosacījumi fotokatalizatoros izmantojamo pusvadītāja materiāla izvēlē ir šīs vielas ķīmiskais inertums, mehāniskā izturība un salīdzinoši vienkārša iegūšanas metode. Titāna dioksīds, kas ir *n*-tipa pusvadītājs ar diviem skābekļa atomiem $2p$ orbitālēs (valences zona) un titāna d orbitāli (vadītspējas zona). Tā polimorfo formu aizliegtu zonu platumi attiecīgi ir 3,25 eV anatāzam, 3,02 eV rutilam un 2,96 eV brukītam. Elektronu pārejas ierosināšanai pie šādiem aizliegtās zonas platumiem nepieciešams elektromagnētiskais starojums ar viļņa garumu, kas mazāks par 400 nm, tātad tīrs titāna dioksīds uzrāda fotoaktīvās īpašības tikai UV starojumā. Bakalaura darba ietvaros veiktajā literatūras apskatā, minēts, ka neskatoties uz to, ka rutilam ir šaurāka aizliegtās zonas platums, pētījumi rāda, ka tīram anatāzam ir augstāka fotoaktivitāte. To skaidro ar lielāku rutila efektīvo elektronu masu ($m^*_{\text{anatāzam}} \sim m_0$; $m^*_{\text{rutilam}} \sim 20m_0$, kur m_0 – elektrona masa), kas nozīmē augstāku elektronu mobilitāti anatāzā”, tomēr veicot plašāku literatūras izpēti, secināms, ka dotais apgalvojums nav viennozīmīgs. Pētījumu rezultātus, kuros anatāzs uzrādījis lielāku fotoaktivitāti skaidro ar šīs formas augstāku Fermi līmeni un hidroksilācijas pakāpi (t.i., piesaistīto hidroksil grupu daudzumu uz virsmas) un zemāku skābekļa absorbēšanas kapacitāti. Tomēr atsaucoties uz minēto bakalaura darbu, nemainīgs paliek apgalvojums, ka līdz šim veiktajos pētījumos anatāza (70 – 75 %) un rutila (25 - 30 %) maisījums uzrādījis labākus rezultātus fotokatalītiskajos procesos par tīru anatāza formu [13, 21, 22, 23].

Biežāk izmantotās metodes titāna dioksīda fotokatalīzes uzlabošanai ir leģēšana, metālu pārklājumi, virsmas laukuma palielināšana un pārejas metālu oksīdu bikomponentu maisījumu veidošana. Izvēloties pēdējo metodi, WO_3 (*n*-tipa pusvadītājs) ir viens no piemērotākajiem titāna dioksīda modificēšanai, jo tā aizliegtās zonas platums ir mazāks (3,0 eV). TiO_2 un WO_3 mijiedarbības rezultātā elektroni tiek ieslēgti vadītspējas zonā, tādā veidā kavējot rekombināciju ar elektronu caurumiem (1.6.att.) [24].



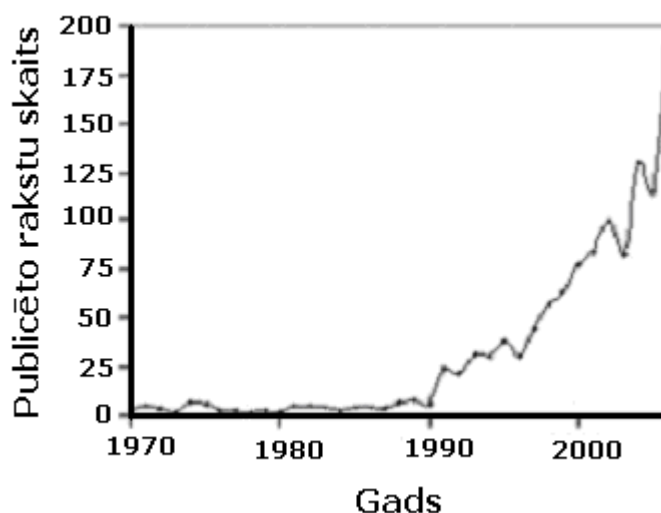
1.6.att. TiO_2 un WO_3 mijiedarbība [24]

1.3. Elektroforētiskā uzklāšana

Elektroforēze ir ārēji pievadīta elektriskā lauka izraisīta daļiņu kustība koloidālā šķīdumā. Šo kustību nodrošina lādiņš uz disperso daļiņu virsmām. Kopā ar daļiņām pārvietojas arī pretēji lādētu jonu slānis, kas veidojas ap tām šķīdumā. Daļiņa ar jonu apvalku veido elektrisko dubultslāni. Daļiņas lādiņš atbilst dubultslāņa lādiņam.

Elektroforētisko uzklāšanu (EFU) 1808. gadā atklāja vācu zinātnieks Roiss, bet pirmo reizi praktiskam pielietojumam to izmantoja 1933.gadā, kad uz platīna katoda elektroforētiski uzklāja torija (IV) oksīdu kā emitētāju elektronu lampās. Turpmākajos gados EFU pārsvarā izmantoja tradicionālās keramikas, tajā skaitā emalijas un porcelāna, iegūšanai. Interese par EFU kā perspektīvu metodi keramikas kompozītu iegūšanai gan akadēmiskajā, gan industriālajā sektorā parādījies tikai pēdējos 15 gadus. Viena no būtiskākajām EFU priekšrocībām ir iespēja realizēt jaunu un kompleksu materiālu kombinācijas ar plašu variāciju makroskopiskajās formās un dimensijās. 1.7. att. redzams pēdējo 40 gadu laikā pieejamo publicēto zinātnisko rakstu pieaugums datubāzē Web of Science, kā atslēgvārdus meklēšanā izmantojot *electrophoretic deposition*.

Līdz šim EFU tiek veiksmīgi pielietota silīcija dioksīda kārtiņu iegūšanā, nanostrukturētās ceolīta membrānās, hidroksilapatītu pārklājumos uz metāla substrāta biomedicīniskam pielietojumam, luminiscentiem materiāliem, supravadošām kārtiņām, gāzu difūzijas elektrodiem un sensoriem, multi-klājumu kompozītiem, stikla un keramikas matricu kompozītiem, oksīdu un oglekļa nanocaurulišu iegūšanā [25].



1.7.att. Publicēto rakstu skaits [25]

Plaši aprakstītas EFU pielietošanas metodes suspensijām organiskos šķīdinātājos, tomēr videi nekaitīgāka un izmaksu ziņā izdevīgāka ir ūdenī bāzētas koloidālās sistēmas izmantošana. Ar nepieciešamā eksperimentālā uzstādījuma izmēru iespējams variēt atkarībā no laboratorijā pieejā aprīkojuma, tomēr vairākumā publicēto pētījumu autori uzstādījumu minimalizē, izvēloties attālums starp elektrodiem ir no 1 līdz 5 cm ar atbilstoši nelielu elektroķīmiskās šūnas tilpumu. Analizējot literatūru, secināms, ka izvēloties starp konstantu darba spriegumu vai konstantu strāvu, tiek dota priekšroka vienkāršākam procesa paņēmienam potenciostatiskā režīmā.

Kaut gan EFU metodikā ir veikti neskaitāmi uzlabojumi un sasniegts plašs pielietojuma klāsts, ir nepieciešams turpināt teorētisko un praktiskos pētījumus, lai iegūtu pilnīgu sapratni par EFU kvantitatīvo mehānismu. Šajā darbā izmantota mēģinājuma-kļūdas pieeja, sakarā ar pieejamās informācijas trūkumu, kas saistītu EFU uzklāšanas apstākļus un parametrus konkrētajām izejvielām ar galaprodukta kārtiņas īpašībām.

Elektroforētiskās uzklāšanas procesa laikā suspensijā vai koloidālajā sistēmā esošās lādētās daļiņas pārvietojas uz pretēji lādēto elektrodu, veidojot uz tā plānu nogulšņu kārtiņu. Tas nozīmē, ka EFU limitējošs faktors ir elektroda jeb substrāta īpašībām - pārklājumus iespējams iegūt plāno kārtiņu pārklājumus tikai uz elektrovadošiem materiāliem (metāliem, pusvadītājiem). Ja daļiņu kustība notiek pozitīvā elektroda virzienā, procesu sauc par anodisko izgulsnēšanu, savukārt, ja daļiņas virzās uz negatīvo elektrodu, noris katodiskā izgulsnēšana. Ja substrāts pārklāts ar membrānas materiālu, ir iespējami gadījumi, kad daļiņas izveidojušas blīvu kārtiņu, kas nav tieši mehāniski saistīta ar elektrodu [26, 27].

Plakni, kas atdala ar daļiņu cieši saistīto šķīdinātāja slāni no pārējā šķidrums, sauc par slīdplakni. Slīdplaknes elektrisko potenciālu apzīmē kā dzeta (ζ) potenciālu. Dzeta potenciālu nosaka daudzi faktori: daļiņas virsmas lādiņa blīvums, pretēji lādēto jonu koncentrācija šķīdumā, šķīdinātāja polaritāte un temperatūra. Nanodaļiņu mobilitāti nosaka suspensijas vides dielektriskā konstante, nanodaļiņu dzeta potenciāls un šķīdinātāja viskozitāte.

Elektroforētisku substrāta pārklāšanu iedala trīs posmos:

1. stabila, dispersa šķīduma izveidošana;
2. šķīdumā suspendēto lādēto daļiņu pārvietošanās elektriskā lauka iedarbībā;
3. daļiņu nosēšanās uz elektroda, veidojot blīvu un viendabīgu slāni.

Grijons [28] ar kolēģiem izvirzīja mehānismu, kurā lādētās daļiņas neitralizējas saskarsmē ar elektrodu, kas izskaidrotu monoslāņu veidošanos un ar sāļu šķīdumu palīdzību lādētu suspensiju uzklāšanos uz elektroda. Tomēr šis mehānisms neizskaidro elektroforētiskās uzklāšanās procesu, kas norisinātos daudzslāņu kārtiņas iegūšanas gadījumā vai EFU procesā,

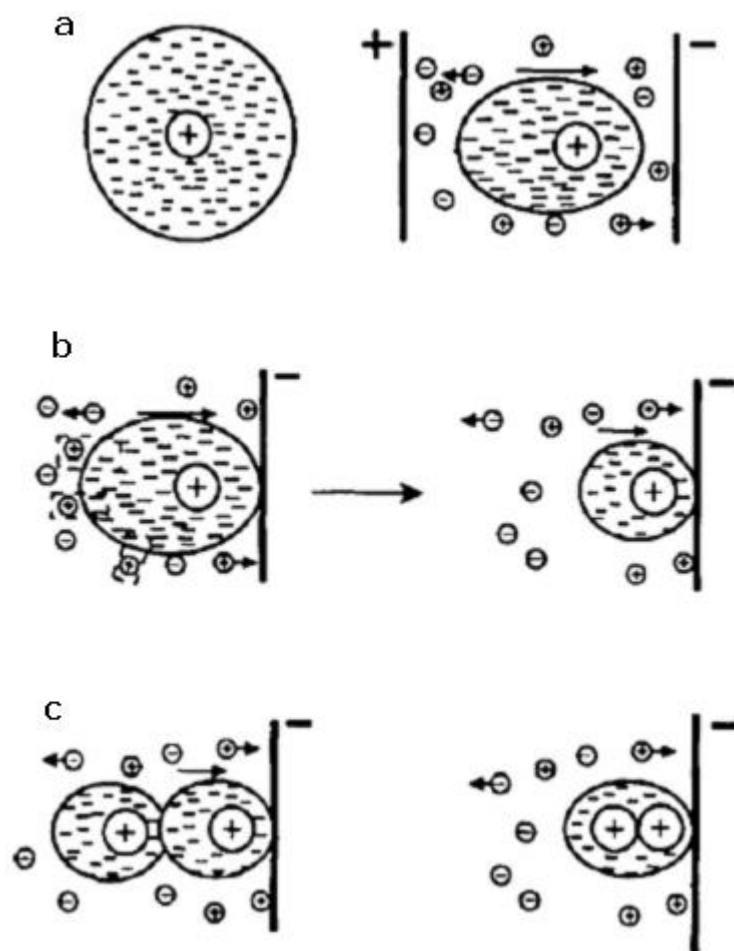
kurā ierobežota lādētās daļiņas un elektroda saskarsme, piemēram, novietojot puscaurlaidīgu membrānu starp elektrodiem.

Universālāks nogulsnešanās modelis pamatojas uz to, ka pēdējā posmā notiekošajai daļiņu koagulācijai ir līdzība ar šo pašu procesu gravitācijas ietekmē. Abos gadījumos strauji pieaugušo daļiņu skaits pie elektroda izraisa spiedienu, kas ļauj tām pārvarēt savstarpējo atgrūšanos. Tas liecina, ka elektriskā lauka galvenā funkcija ir lādēto daļiņu koncentrēšana pie elektroda, kur jau kā atsevišķs process noris aglomerātu veidošanās.

Sarkara un Nikolsona [29] piedāvātais elektroķīmiskās koagulācijas modelis balstās uz daļiņu elektriskā dubultslāņa deformāciju, neņemot vērā elektrolīta koncentrācijas pieaugumu elektroda tuvumā.

Autori norāda, ka, pozitīvo daļiņu apvalkam virzoties uz katodu, dubultslānis zaudē nosacīti simetrisko formu un kļūst biezāks daļiņas kustības pretējā virzienā. Liosfēras deformāciju (*1.8. att – a*) nosaka pievienotais elektriskais lauks un šķidrums dinamika. Šādā situācijā negatīviem joniem biezākajā elektriskā dubultslāņa daļā nav nodrošināta pietiekama kuloniskā pievilkšanās ar daļiņu un tie viegli atdalās (*1.8.att. – b*). Divas daļiņas ar samazinātiem elektriskā dubultslāņa biezumiem nonākot kontaktā mijiedarbojas *Van der Vālsa* spēkiem un koagulē. Aprakstītais koagulācijas mehānisms iespējams arī starp daļiņu, kas virzās uz elektrodu, un daļiņu, kas jau nogulsnējušās uz elektroda virsmas (*1.8.att. - c*).

Elektriskā dubultslāņa deformācijas radīta koagulācija ir ticama augstas daļiņu koncentrācijas dēļ elektroda tuvumā, tomēr pēc vairākiem gadiem Nikolsons [30] savā citā pētījumā norādīja, ka minētais modelis nav pilnīgs. Tā vietā tika izvirzīta jaunu teorija, kas balstās uz H^+ koncentrācijas samazināšanos katoda apgabalā jonu izlādes vai ķīmisko reakciju rezultātā. Tā rezultātā pieaug lokālā pH vērtība, samazinās dzeta potenciāls un daļiņas koagulē. Uzlabotais mehānisms ir vispārīgs un piemērojams jebkurai ūdeņraža jonus saturošai suspensijai.



1.8.att. Elektriskā dubultslāņa deformācija [29]

Vienā no jaunākajiem fundamentālajiem pētījumiem, ko veica Sarkara ar kolēģiem [31], tika noteikta līdzīga sakarība starp silīcija dioksīda plānās kārtiņas augšanu kā funkciju no laika EFU un pēc molekulārās staru epitaksijas metodes. Ņemot vērā šī pētījuma novērojumus nākotnē būtu jāveidojas jaunam pētījumu virzienam EFU kārtiņu mikrostrukturā optimizēšanai.

Vēl nesenākā pētījumā Van Tassels un Reudāls [32], veicot alumīnija oksīda EFU no skābas suspensijas ieguva ļoti viendabīgas un blīvas Al_2O_3 , kā arī novēroja anomālu sprieguma pieaugumu cauri nogulsnēto daļiņu kārtiņai. Autori skaidroja, ka šādu efektu izraisa tāda vadīšanas slāņa veidošanās šķīdinātājā pie nogulsnēšanās elektroda, kurā ir samazināta jonu koncentrācija, un tādēļ tam piemīt augsts sprieguma gradients. Tā rezultātā elektroforētiskais spēks uz daļiņām šajā slānī ir ievērojami lielāks nekā spēks uz daļiņām citviet sistēmā, un šis slānis ar augsto sprieguma gradientu rada lielu kārtiņas biezuma pašizlīdzināšanās efektu.

Koloidālā šķīduma stabilitāte nozīmē, ka strāvas pievadīšanas laikā lādētās daļiņas ir vienmērīgi izkliedētas sistēmā. Pretējā gadījumā, nonākot savstarpējā kontaktā uz tām iedarbojas Van der Vāla spēki, un tās koagulēsies, nenonākot kontaktā ar elektrodu. Tādā veidā tiek izraisīts nevienmērīgs klājuma gradients elektroforētiskajā nogulsnešanā, ar plānāku slāni virspusē un biezāku kārtiņu apakšpusē. TiO_2 un WO_3 neveido koloidālu sistēmu, bet veido suspensiju, tādēļ ļoti būtiski homogēnas kārtiņas iegūšanai ir nodrošināt nepārtrauktu lādēto daļiņu maisīšanu.

1.4. Rentgendifraktometrija

Rentgenstarojums atbilst elektromagnētiskajiem viļņiem ar garumu no 0,01 līdz 10 nm. Līdz mūsdienām **rentgendifraktometrija** ir kļuvusi par vienu no plašāk izmantotajām eksperimentālajām metodēm cietvielu kristālisko struktūru noskaidrošanā (saišu konstantanšu un kristālrežģa ģeometrijas noteikšana), nezināmu materiālu identificēšanā, kā arī kristāla orientācijas un defektu noteikšanā. Papildus pozitīvs aspekts ir tas, ka rentgendifraktometrija ir nesagraujoša metode un tās mērījumiem pietiek ar nelielu parauga daudzumu. Procesa būtība ir kolineāru rentgenstaru kūļa (garumu no 0,7 līdz 2 Å) laušana parauga kristāliskajā fāzē pēc Brega likuma (1.1. vienādojums) [13].

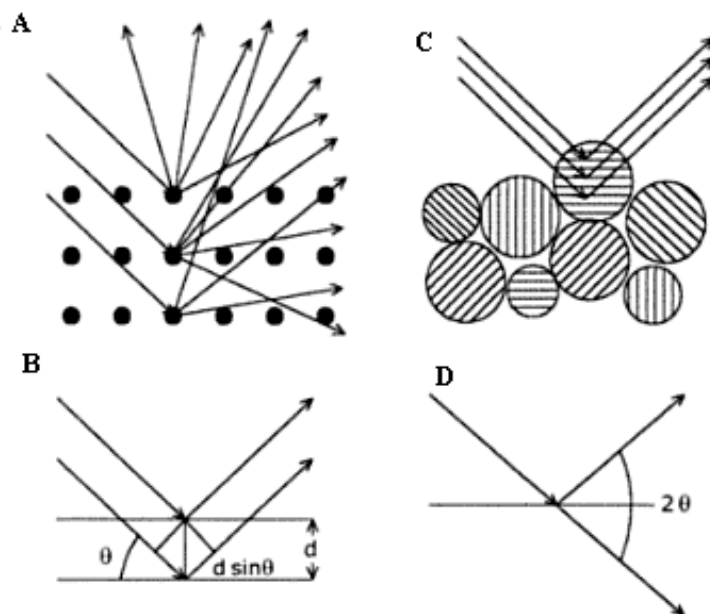
$$\lambda = 2d \sin \Theta \quad (1.x.)$$

kur d – starpplakņu attālums, nm;

λ - rentgenstarojuma viļņa garums, nm;

2θ – difrakcijas leņķis.

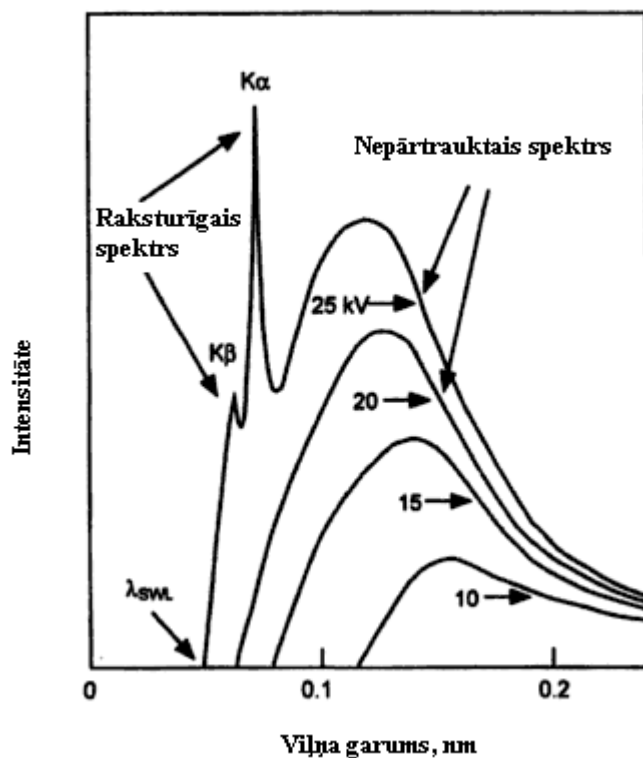
Lauzto rentgenstaru izkliedi ilustrē *1.9.att. A*. Maksimālo intensitāšu leņķi sniedz iespēju aprēķināt attālumu starp atomu plaknēm (*1.9.att. – B*). Ja rentgenstaru difrakcijas aina tiek uzņemta polikristāliskam pulverim, difrakcijas ainu iegūst tikai no nelielas frakcijas daļas (*1.9.att. – C*). Difraktogrammas mēra kā 2θ leņķa funkcijas (*1.9.att. – D*) [13].



1.9.att. Rentgenstaru difrakcija [20]

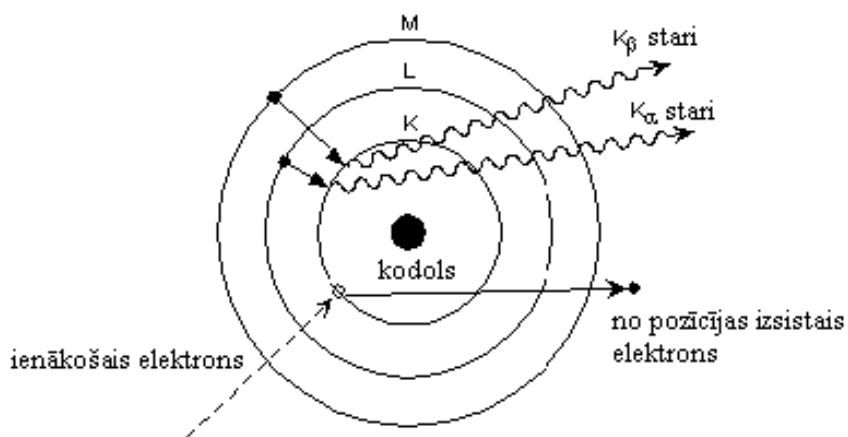
Rentgenstarojums radīšanai izmanto rentgena lampu (*X ray tube*) – stikla kamerā izolētu cauruli, kuras vienā pusē atrodas katoda kvēldiegs, visbiežāk no volframa, molibdēna vai vara, un metāla anods otrā. Cauri kvēldiegam plūstot strāvai, katods emitē elektronus. Pateicoties starp elektrodiem pieslēgtajam līdzspriegumam (10-60 kV), tiek izraisīta emitēto elektronu plūsmu uz anodu. No emitēto elektronu kinētiskās enerģijas sadursmes laikā tikai ~1 % pārveidojas rentgenstarojumā, lielākā daļa izdalās siltuma veidā [13].

Pēc sadursmes veidojas nepārtraukto rentgenstaru spektrs (*continuous spectra*) un raksturīgais spektrs (*characteristic spectra*). Pirmais sastāv no virknes rentgenstaru ar minimālu viļņu garumu un intensitāti (Imp./s) un ir atkarīgs no pētāmās vielas un sprieguma rentgenstaru lampā. Savukārt, raksturīgo spektru novēro pie augsta sprieguma kā rezultātu atoma ārējo orbitāļu elektronu pārejai uz zemākas enerģijas orbitālēm. 1.10.att. parādīta ilustrācija nepārtrauktā spektra pārejai uz raksturīgo spektru. Redzams, ka palielinoties spriegumam un palielinās intensitāte un samazinās minimālais viļņa garums [13].



1.10.att. Rentgenstaru spektri pie dažādiem rentgenstaru lampas spriegumiem [13]

Specifiskā spektra izskaidrošanai izmanto Bora atoma modeli (1.11.att). Šajā modelī kodolu vairākos līmeņos ieskauj elektronu apvalki. Kad no atomu iekšējiem enerģijas līmeņa (K) tiek izsisti elektroni, šajās vietās radušos tukšumus aizpilda elektroni no augstākiem enerģijas līmeņiem (L un M).



1.11.att. Bora atoma modelis [13]

Tomēr visas elektronu pārejas starp dažādiem enerģētiskajiem līmeņiem nav atļautas. Ja elektroni tiek izsisti no K līmeņa, šajā līmenī radušos tukšumus var aizpildīt elektroni no L līmeņa divām orbitālēm. Attiecīgi, veidojas $K_{\alpha 1}$ un $K_{\alpha 2}$ starojumi ar intensitātes attiecību 2 : 1. Radušies tukšumi K līmenī var aizpildīties arī elektroniem pārejot no M līmeņa divām orbitālēm un veidojoties $K_{\beta 1}$ un $K_{\beta 2}$ starojumam, taču intensitāte ir ievērojami mazāka nekā K_{α} [33].

Izstarotais rentgenstarojumu sadala atsevišķās spektrālajās līnijās izmantojot vienu no diviem spektra reģistrēšanas paņēmieni veidiem - izmantojot enerģijas dispersijas detektoru vai arī veicot viļņu dispersiju uz monokristāla (difrakcija) un intensitāti reģistrējot ar scintilācijas detektoru [33].

Mūsdienās rentgendifraktometrijai izdala divus galvenos veidus - monokristālu rentgendifraktometrija un pulvera rentgendifraktometrija. Metodes atšķiras ar analizējamo objektu veidu un līdz ar to arī ar tehnisko izpildījumu. Monokristālu metodi izmanto režģa parametru, singonijas un struktūras (atomu koordināšu noteikšana), pulvera metode galvenokārt tiek izmantota vielu kvalitatīvai un kvantitatīvai analīzei.

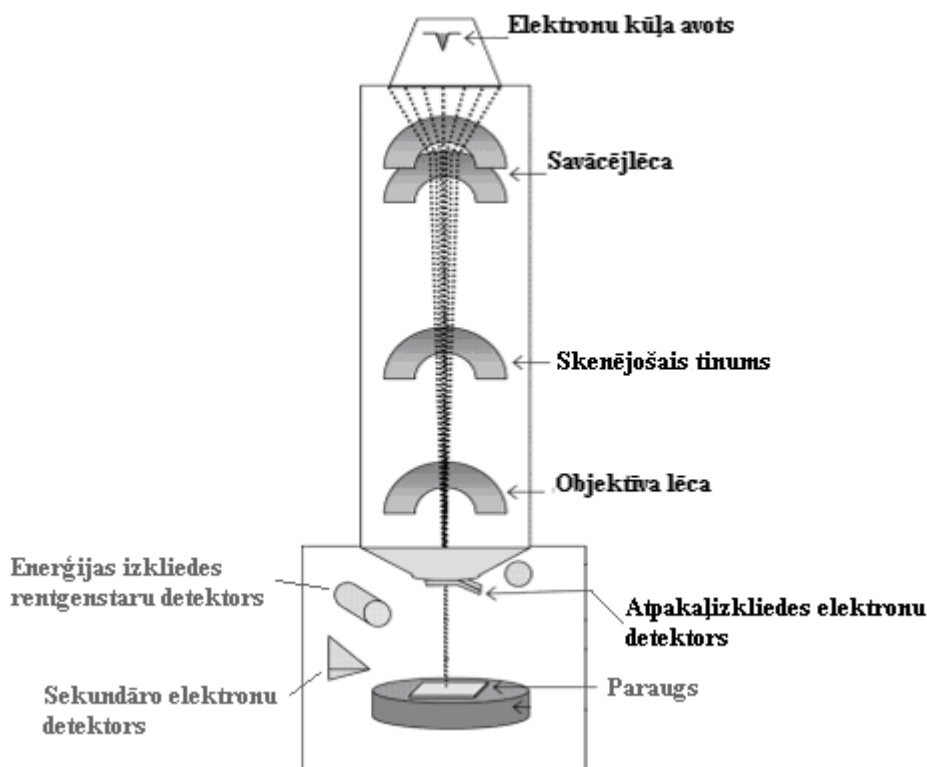
Veidojot literatūras apskatu šai nodaļai, tika izmantoti materiāli no bakalaura darba.

1.5. Skenējošā elektronu mikroskopija

Skenējošo elektronu mikroskopijas (SEM) metodi izmanto trīs dimensionālu pētāmo objektu virsmas reljefu attēlu iegūšanai, taču to iespējams izmantot arī pētāmā objekta virsējo slāņu un kristālisko graudu orientācijas noteikšanai. Ar šīs metodes palīdzību iespējams raksturot gan neorganisku, gan heterogēnu organisku materiālu morfoloģijas skalā no nanometriem līdz mikrometriem [13].

SEM metodes būtība ir pētāmā objekta virsmas apstarošana ar fokusētu elektronu kūli jeb elektronu zondi. Elektronu zonde, kuras diametrs ir 1-10 nm, skenē parauga virsmu, izveidojot un detektējot tās raksturu no liela skaita tuvi novietotām paralēlām līnijām. Katrā virsmas apstarotās punktā elektronu kūļa mijiedarbības rezultātā ar paraugu radas vairāku veidu signāli - sekundārie elektroni (SE), atpakaļizkliedes elektronus (*backscattered electrons*, BSE), ožē elektroni, raksturīgais rentgenstarojums un dažādus atšķirīgu enerģiju fotonu starojumus. Morfoloģijas ainas iegūšanai nozīmīga ir sekundāro un atpakaļizkliedes elektronu detektēšana. Pēc starojumu detektēšanas tie tiek pārveidoti videosignālos, kuri ļauj iegūt vispusīgu informāciju par objekta reljefu, virsmas slāņu kristalogrāfisko orientāciju un ķīmisko sastāvu [13, 34].

SEM iekārtas būtiskākās sastāvdaļas ir lēcu sistēma, elektronu kūļa avots, elektronu savācējs un katodstaru lampa (*cathode ray tube*). Iekārtas shēma redzama 1.12.att.



1.12.att. Skenējošā elektronu mikroskopa shēma [13]

Sekundārie elektroni ir pētāmā objekta virsmas slāņu elektroni, kas, pēc neelastīgas sadursmes ar elektronu zondi, iegūst nelielu kinētisko enerģiju ($0 \text{ eV} < E_s < 5 \text{ eV}$) un tiek emitēti dažādos virzienos. SE detektēšanai izmanto to vāji negatīvās īpašības, pievelkot emitētos elektronus pozitīvam avotam [13].

Elektronu kūļa avots ģenerē un paātrina elektronus enerģijas robežās 0,1 –30 keV. Strādājot zemas sprieguma režīmā ($<5 \text{ keV}$), raidīto staru kūļa mijiedarbība ar pētāmo objektu ir ierobežota un tuva parauga virsmai. Tādā veidā iespējams iegūt detalizētus topogrāfiskus attēlus. Strādājot 15 - 30 keV režīmā stari iespiežas dziļāk paraugā un iegūtie signāli sniedz informāciju par vielas apakšējiem slāņiem. [13]

Veidojot literatūras apskatu šai nodaļai, tika izmantoti materiāli no bakalaura darba.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Reaģenti un eksperimentālais uzstādījums

Izopropanols, Fluka Analytical, 97%

HCl (Fluka Analytical, 98%)

TiO₂ (*Sigma-Aldrich*, 98%)

316. markas tērauda plāksnes (3x3 cm), sastāvs: Fe, <0.03% C, 16-18.5% Cr, 10-14% Ni, 2-3% Mo, <2% Mn, <1% Si, <0.045% P, <0.03% S) [35]

Trauki: 100 mL kvarca vārglāze, Mora pipetes (A klase; 5 ± 0,01 mL, 10 ± 0,02 mL, 15 ± 0,03 mL), mērkolbas (B klase; 100 ± 0,2 mL, 200 ± 0,3 mL, 500 ± 0,5 mL)

Analītiskie svāri KERN 770 (± 0,0001 g)

Barošanas bloks: N5751A Agilent Technologies

Profilometrs: Veeco Dektak-8 Stylus Profilometer

Adatas rādiuss: 12,5 μm

Tracking force: 0,3 mg

Fotometrs SOLAR LIGHT CO. PMA2200 (Hg lampas starojuma blīvuma noteikšanai)

Spektrofotometrs: Jenway 6300 (1 cm kivete)

Hg lampa, 180 W

Rentgendifraktometrs: PANalytical X"Pert PRO Cu K_α,

λ=0,15418 nm,

anodstrāva – 40 mA

anodspriegums – 40 kV

diverģences sprauga – 0,6 mm,

pretizkļiedes sprauga – 8 mm,

K_β filtrs - 0,5 mm Ni folija,

soļa ilgums: 0,1 s/solis ,

Skenējošais elektronu mikroskops: FEI SEM "Quanta 200"

anodstrāva – 40 mA

anodspriegums – 15 kV

2.2. TiO₂-WO₃ suspensiju sagatavošana un katodiskā EFU

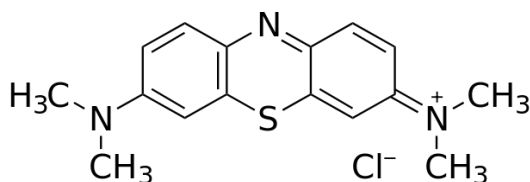
Elektrisko uzklāšanu veica suspensijā, kuru 150 mL izopropanolam pievienoja 1,55 g TiO₂ un 4,50 g WO₃ pulvera iesvarus un 1 mL konc. HCl. Iegūto suspensiju ievietoja ultrasonifikācijas vannā uz 30 min. Elektroforētisko uzklāšanu veica uz tērauda plāksnes (316.marka, 3x3 cm), pirms tam to attaukojot ar acetonu un izžāvējot gaisā. Elektroodus novietoja 3 cm attālumā un potenciostatu darba režīmu noregulēja uz 100 V. Uzklāšanas laiks - 10 min.

Procesu atkārtoja vēl divas reizes jau sagatavotajai suspensijai pirms katras uzklāšanas pievienojot 1,52 g TiO₂, lai vēlamās TiO₂-WO₃. Pēdējā pārklājuma izgatavošanai suspensiju sagatavoja no jauna, pievienojot 150 mL izopropanola apmēram 0,75 g TiO₂ un 4,50 g WO₃ pulveru iesvarus un 1 mL konc. HCl.

Iegūtos paraugus 2 stundas žāvēja 60 °C un pēc tam 2 stundas izkarsēja 500 °C. TiO₂-WO₃ pārklājumiem veica sastāva analīzi ar rentgenstaru diffraktometriju un struktūras analīzi ar skenētjošo elektronu mikroskopiju.

2.3. Fotokatalītiskie mērījumi

Fotokatalītisko īpašību pētīšanai tika izmantota metilēnzilā (2.1.att.) šķīduma fotodegradēšana UV-redzamās gaismas iedarbībā kompozītu paraugu klātbūtnē. Metilēnzilā koncentrātu sagatavoja iesverot ~0,01 g sausas vielas (precīzs iesvars netika veikts, jo koncentrācija tika noteikta pēc absorbcijas) 100 mL mērkolbā un uzpildot to līdz atzīmei. No pagatavotā metilēnzilā koncentrāta ar 15 mL iepildīja to x mL mērkolbā uzpildot līdz atzīmei. Katra parauga fotokatalītisko mērījumu sērijas punktam izmantoja 80 mL no sagatavotā šķīduma, pārvietojot tos 100 mL kvarca glāzē. Vārglāzi ar metilēnzilā šķīdumu, kurā ievietots paraugs, novietoja 30 cm attālumā no gaismas avota (Hg lampas) un nodrošināja tā maisīšanu ar magnētisko ampulu. Katra kompozītu pārklājuma sēriju veidoja metilēnzilā šķīduma paraugi, kas pakļauti fotodegradācijai 0; 0,5; 1; 3 un 6 stundas. Kad nepieciešamais laiks bija pagājis, UV-redzamās gaismas starojuma padeve tika apturēta un iegūtais paraugs tika noglabāts aizskrūvējamā polipropēna pudelē pirms sekojošiem absorbcijas mērījumiem, kuri tika veikti ar spektrofotometru pie $\lambda=664$ nm 1 cm kivetē.



2.1.att. Metilēnzilā struktūrformula

Kalibrēšanas grafiks. Lai noteiktu precīzu metilēnzilā šķīduma sākumkoncentrāciju, kā arī tā koncentrāciju fotodegradētajos paraugos, tika uzņemts metilēnzilā kalibrēšanas grafiks. $0,0100 \pm 0,0005$ mg metilēnzilā iesvēra 100,0 mL mērkolbā un uzpildīja līdz atzīmei ar destilētu ūdeni. No sagatavoto koncentrāta (0,100 g/L) nomērīja ar 10,0 mL Mora pipeti un atšķaidīja ar destilētu ūdeni 200,0 mL mērkolbā (5,00 mg/L). Standartšķīdumu izmantoja kalibrēšanas grafikam paredzēto eksperimentālo punktu iegūšanai. 2.1.tabulā apkopoti dati, kāds standartšķīduma tilpums tika izmantots un kādā tilpumā tika veikta tā atšķaidīšana, kā arī eksperimentālo punktu masas koncentrācija. Ar spektrofotometru izmērīja iegūto šķīdumu gaismas absorbcijas pie $\lambda=664$ nm 1 cm kivetē.

2.1.tabula

Kalibrēšanas grafika eksperimentālo punktu koncentrācija

Standartšķīdums, mL	Mērkolbas tilpums, mL	γ , mg/L
15,00	100,0	0,75
5,00	100,0	0,25
10,00	500,0	0,10
5,00	500,0	0,05

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Suspensiju izejas dati

Suspensiju veidojošo kompozītu pulveru iesvari un doti 3.1.tabulā. Šādi iesvaru izmantošana tika pamatota ar literatūras izpēti, kurā kā optimālā masas koncentrācijas elektroforētikai uzklāšanas metodei gan TiO₂ gan WO₃ piedāvā 10 – 30 g/L. Taču turpmākajā rezultātu izvērtējumā būtiskāka nozīme ir komponentu molārajai attiecībai.

Turpmākajā rezultātu izvērtējumā atsaucoties uz konkrētu paraugiem tiks izmantots tā atbilstošais burta apzīmējums no tabulas.

3.1.tabula

Izejas dati TiO₂-WO₃ kompozītu EFU

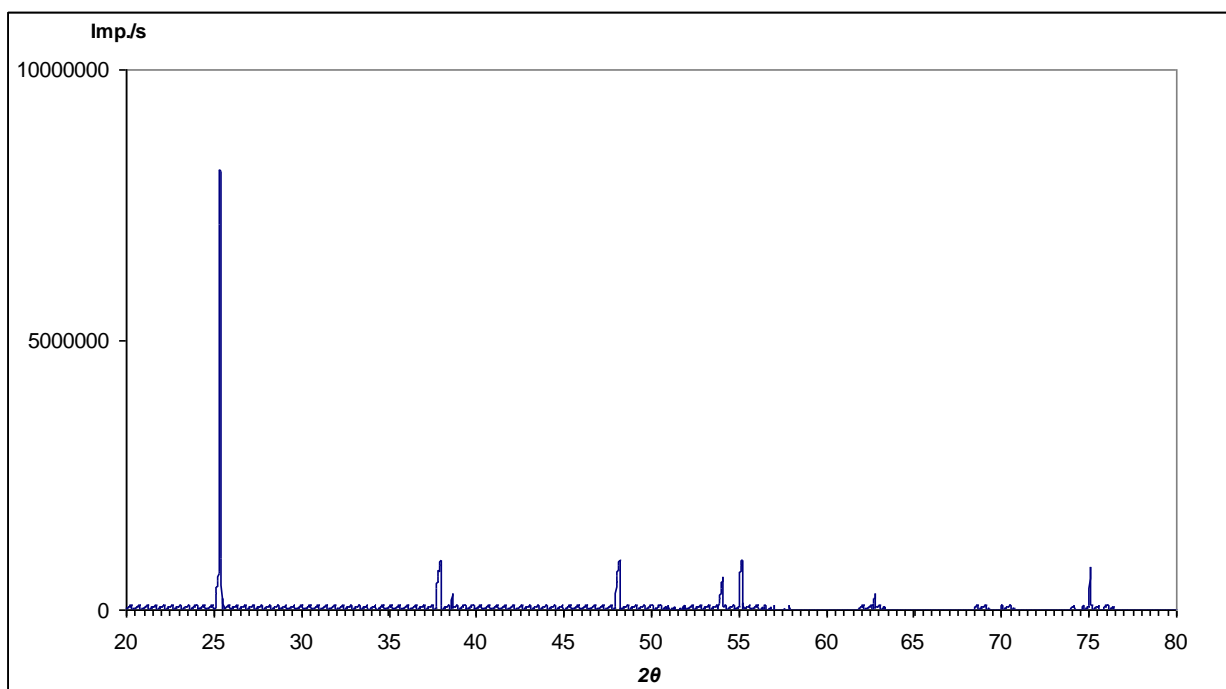
Paraugs	m(TiO ₂), g	m(WO ₃), g	n(TiO ₂), mol	n(WO ₃), mol	n(TiO ₂):n(WO ₃)
a	1,55	4,52	0,019	0,019	1:1
b	3,07	4,52	0,038	0,019	2:1
c	4,71	4,52	0,059	0,019	3:1
d	1,51	8,96	0,019	0,039	1:2

3.2. Rentgenstaru difrakcijas ainas

Rentgenstaru difraktometrija tika izmantota, lai noteiktu kristalītu izmērus gan neapstrādātiem TiO₂ un WO₃ pulveriem, gan pēc EFU uzklāšanas iegūto kompozītu pārklājumu sastāva notiekšanai.

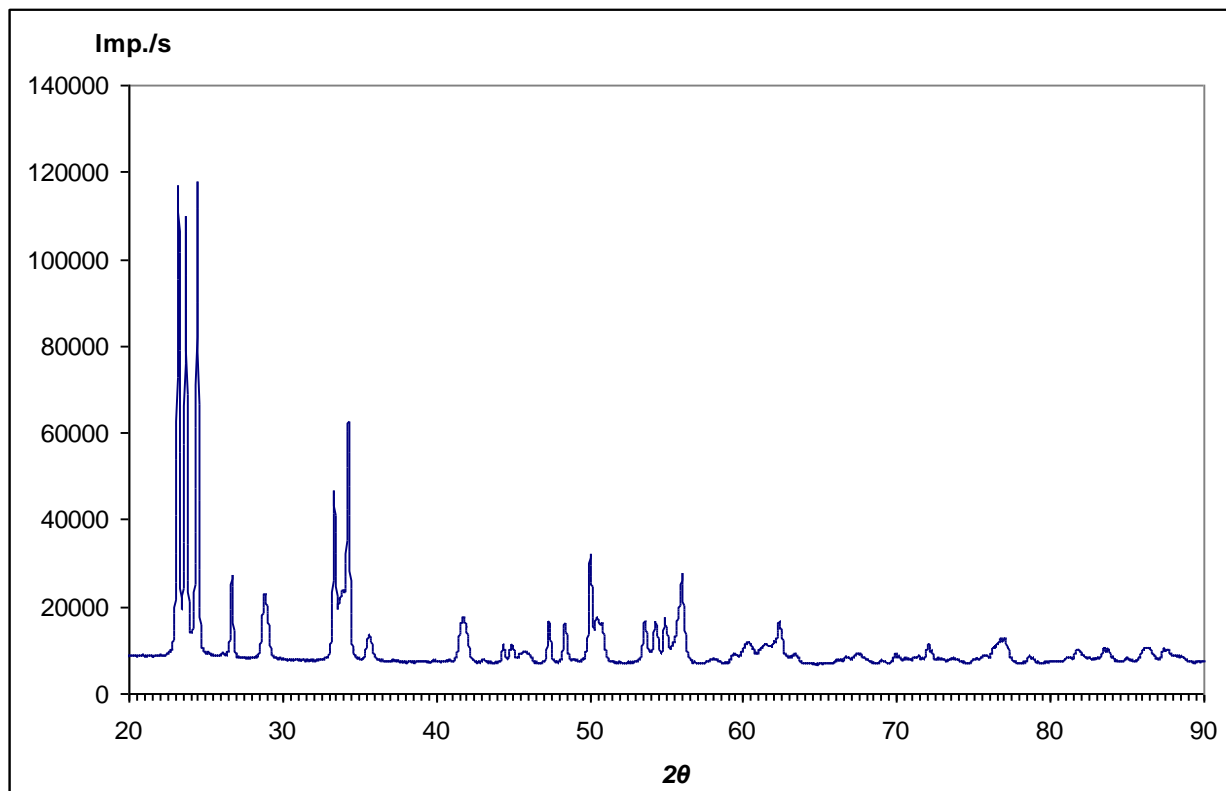
Kristalītu izmērus noteicu izmantojot PANalytical X'Pert PRO X-ray difrakcijas sistēmā pieejamo programmu nodrošinājumu, kura izmērus rēķina salīdzinot rentgenstaru difrakcijas maksimumu pusplatumus ar etalona difrakcijas maksimumu pusplatumiem, izmantojot Šērera (*Scherrer*) formulu. Atšifrēšanai tika izmantota Crystallographica Search-Match meklēšanas sistēmu, kura ir izstrādāta pulvera rentgena difraktogrammu atšifrēšanai.

Primārais mērķis bija identificēt komponentes salīdzinot iegūto rentgenstaru difrakcijas ainu ar datu bāzē esošajām difrakcijas ainām. Titāna dioksīda izejvielas raksturojošā difraktogramma redzamas 3.1.att. Tika noteikta tīra tetragonālā forma – anatāzs (raksturīgie 2θ refleksi - 25,35°, 37,95°, 48,05°, 54,05° un 55,10°), ar kristalītu izmēru ~200 nm.



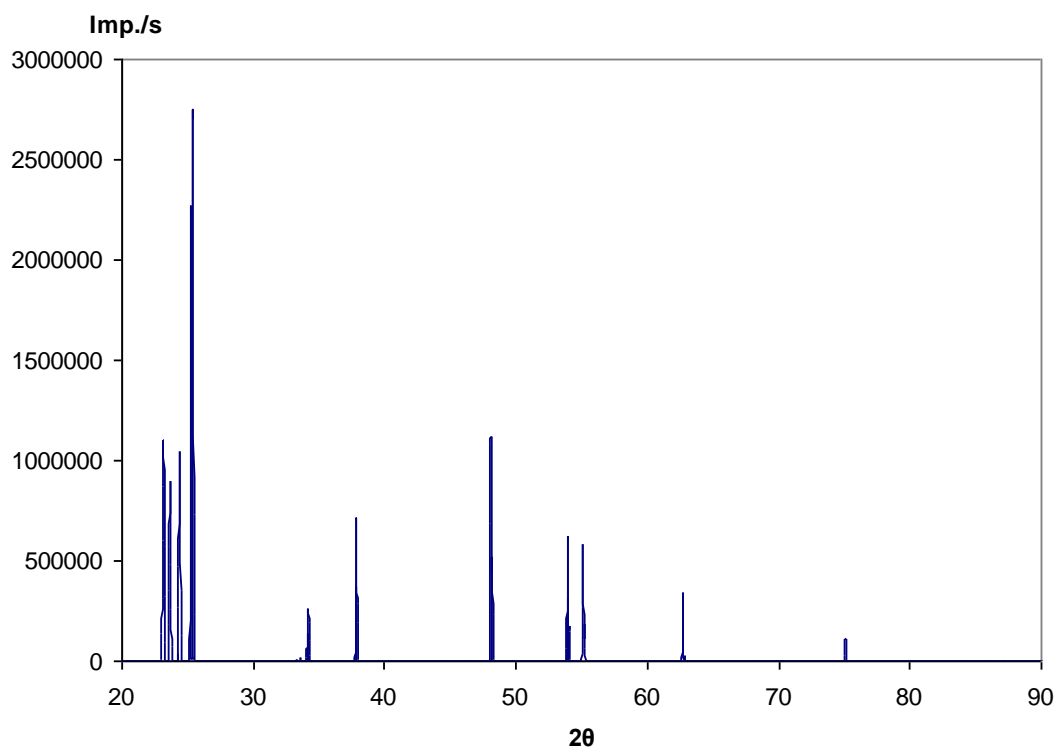
3.1.att. **Titāna dioksīda pulvera rentgendifraktogramma**

WO₃ noteikta monoklīnā struktūra (3.2.att.) ar kristalītu uzmēru ~80 nm. Raksturīgie 2θ refleksi – 23,72° and 33,65°

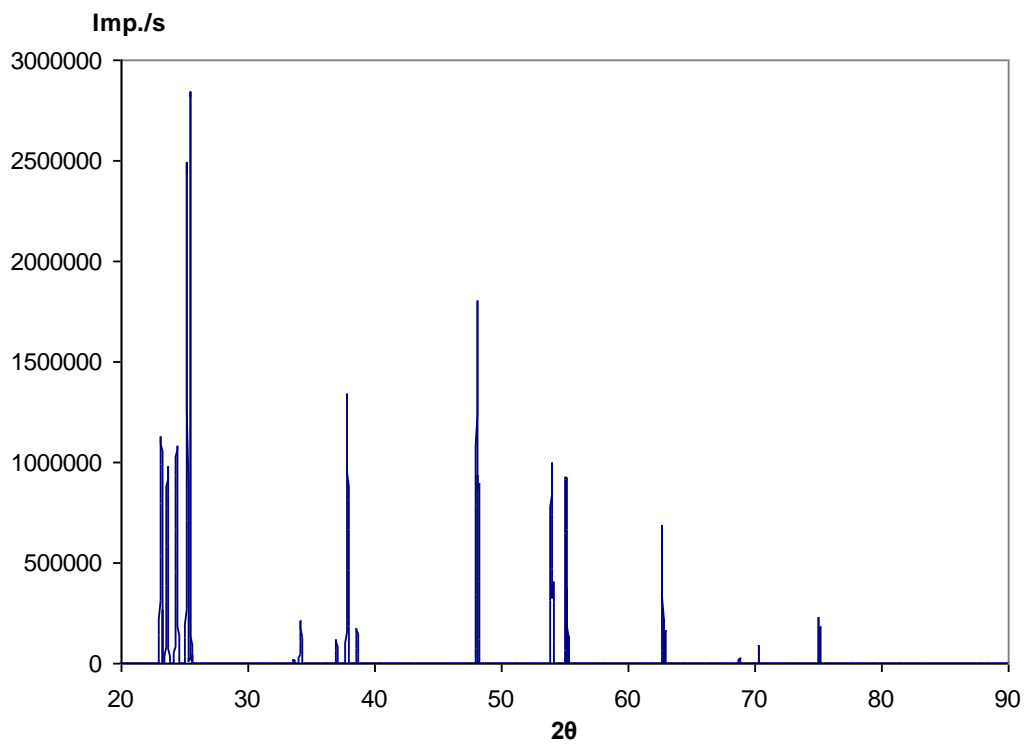


3.2.att. **Volframa trioksīda pulvera rentgendifraktogramma**

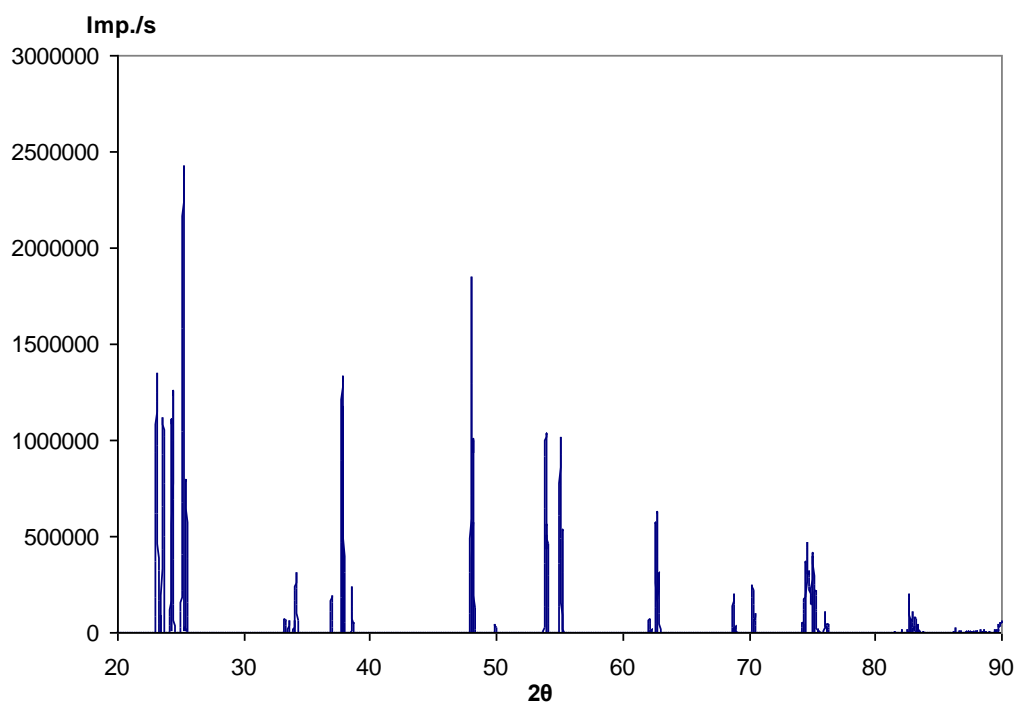
Kristalītu izmēri ir no 80 līdz 90 nm. Pārklājumos noteiktais sastāvs paraugam **b** ir 82,2% TiO_2 un 17,8% WO_3 (3.3.att.), **c** paraugam 83,4% TiO_2 un WO_3 16,6% (3.4.att.) un **d** paraugam 80,1% TiO_2 un 19,9% WO_3 (3.5.att.). Iegūtie kompozītu sastāva rezultāti būtiski neatšķiras savā starpā, neskatoties uz to ka titāna dioksīda un volframa trioksīda saturs suspensijā tika mainīts. Ļoti iespējams tas skaidrojams ar Van der Vāla spēkiem, kas iedarbojoties uz pie elektroda koncentrētajām WO_3 daļiņām, veicina to koagulēšanu.



3.3.att. Parauga **b** rentgendifraktogramma



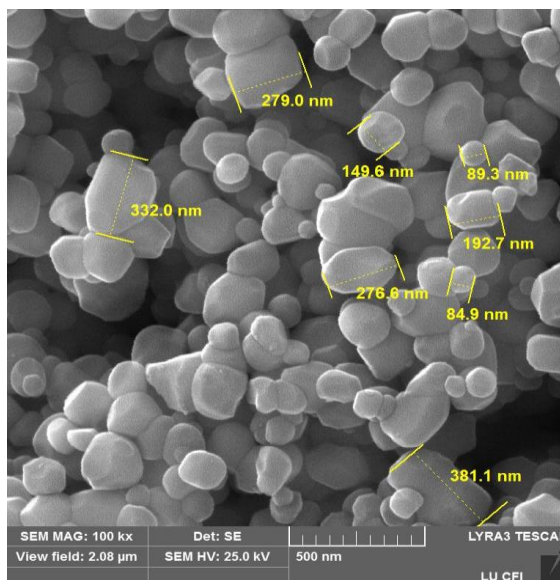
3.4.att. Parauga c rentgendifraktogramma



3.5.att. Parauga d rentgendifraktogramma

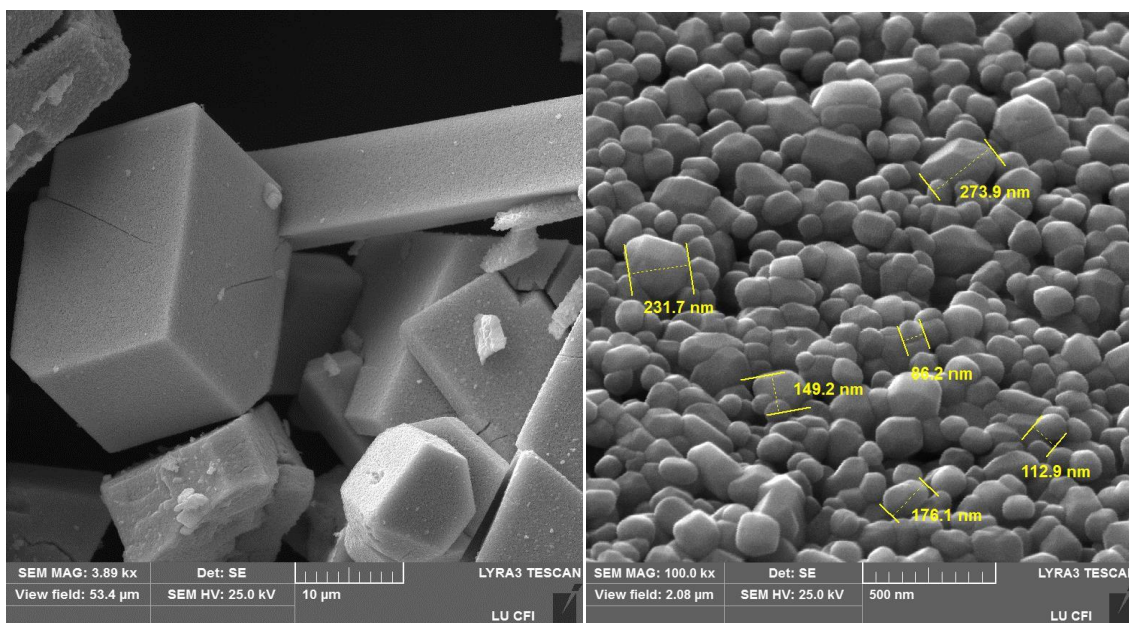
3.3. Skenējošā elektronu mikroskopija

Skenējošā elektronu mikroskopija tika izmantota, lai raksturotu izejvielu un iegūto kompozītu pārklājumu struktūras. Titāna dioksīda pulvera mikrogrāfijās (3.6.att.) redzams, ka izmantotā TiO₂ pulvera daļiņu izmērs ir robežās no 80 – 400 nm.



3.6.att. TiO₂ pulvera mikrogrāfija

Apskatot WO₃ mikrostruktūras 3.7.att. novērojami ar labi iezīmētām kontūrām simetriski veidojušies kristāli. Šāds formācijas veids volframa trioksīda nanodaļiņām nav raksturīgs, domājams, ka izejviela iegūta specifiskā veidā – ar termālās plazmas metodi. Lielākā palielinājumā iespējams saskatīt kristālu veidojošās nanostruktūras ar daļiņu izmēru no 80 līdz 300 nm.

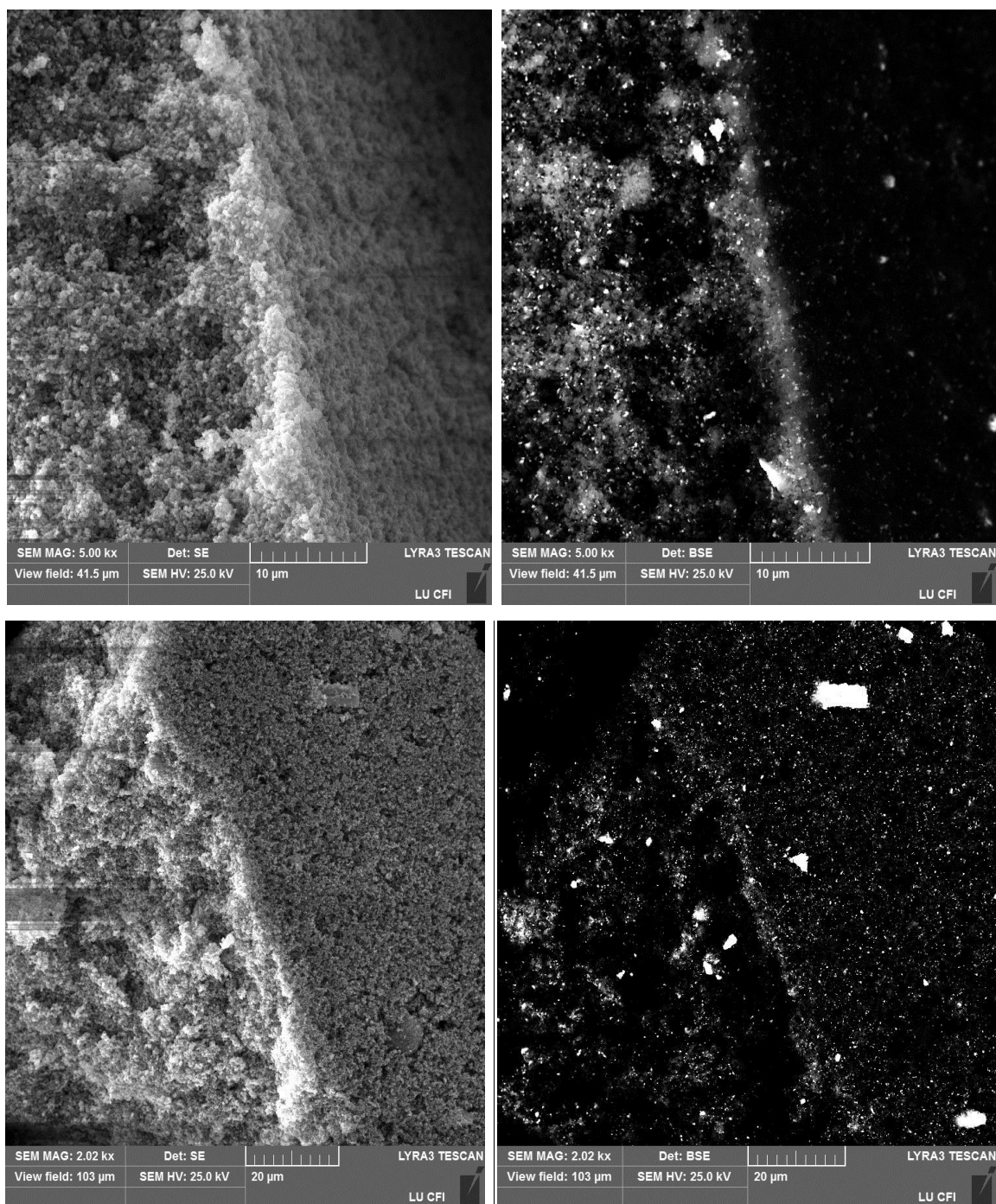


3.7.att. WO₃ pulvera mikrogrāfijas

Turpmākajos attēlos papildus ar sekundāro elektronu detektoru uzņemtajām mikrogrāfijās būs piedāvātas arī atbilstošā laukuma mikrogrāfijas, kuras iegūtas ar atpakaļizkliedes detektoru, lai pētītu WO₃ daļiņu blīvumu un izvietojumu kompozīta pārklājumā. 3.8.att. redzama **c** (apakšējās rindas attēli) un **d** (augšējās rindas attēli) parauga šķērsriezumi virsmas un tilpuma raksturošanai. Izmantojot atpakaļizkliedes detektoru attēlā pēc krāsu kontrasta iespējams izšķirt smagākus elementus no vieglākiem. Iegūtajās **c** parauga mikrogrāfijās redzams, ka WO₃ daļiņas (gaišie punkti labajā attēlā) uz pārklājuma virsmas izkārtušās vienmērīgi. Tas atbilst arī pārklājumu tilpuma raksturošanai, jo šajā gadījumā baltie laukumi, kas pārsniedz uz virsmas redzamo punktu izmēru attiecās uz starojuma dziļuma nevienmērību dažādos punktos (šķērsgriezumam ir izteikti reljefaina struktūra), nevis WO₃ daļiņām. Tikai atsevišķi punkti ar skaidri iezīmētām kontūrām norāda un lielāku WO₃ kristalītu klātbūtni kompozītu pārklājumā.

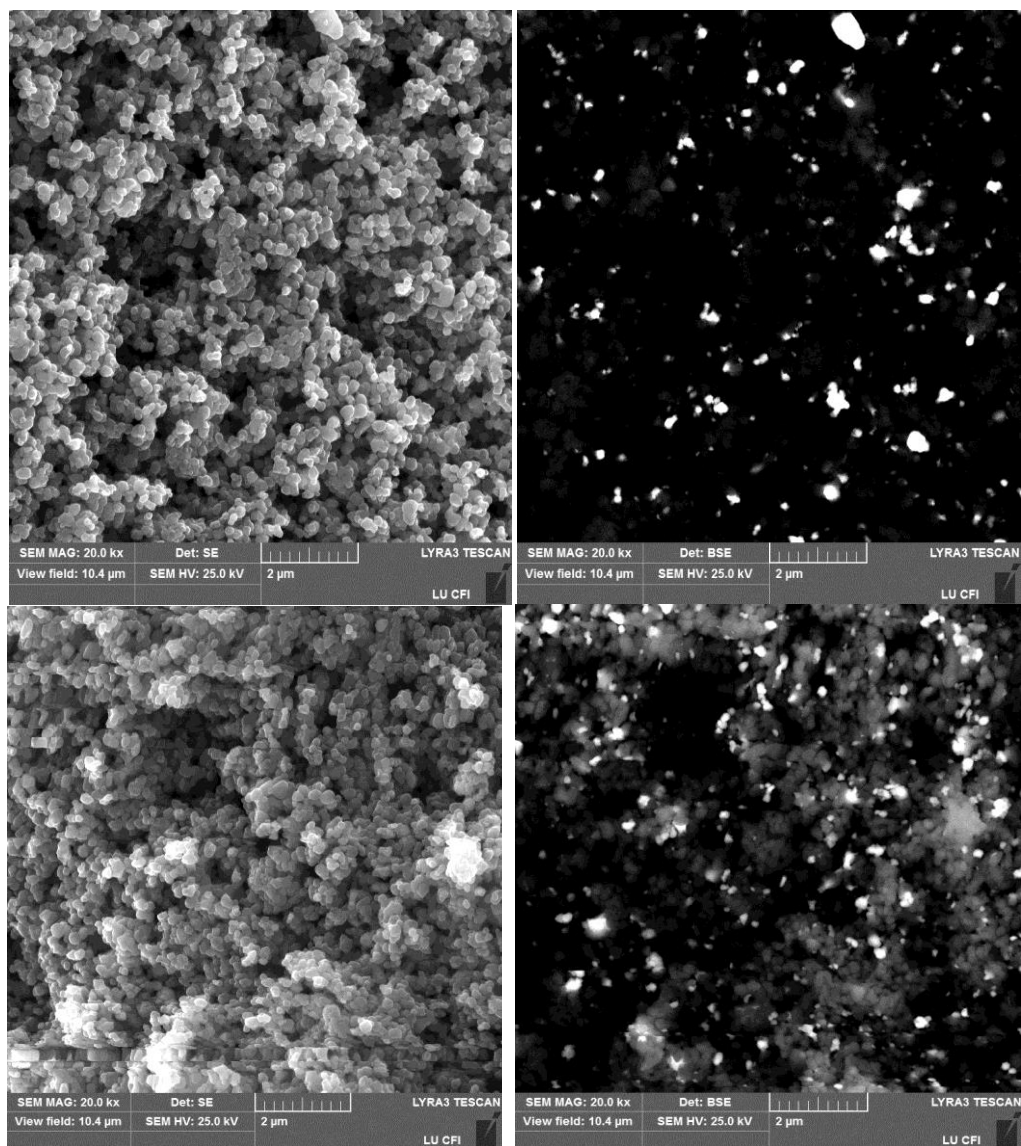
Kā bija sagaidāms, **d** pārklājums raksturojums ar blīvāku WO₃ daļiņu savietojumu, jo šajā gadījumā elektroforētiskajā uzklāšanā izmantotās suspensijas molāro koncentrāciju proporcija bija apgriezta **b** paraugam – 1:2. Arī šajā atpakaļizkaldes mikrogrāfijā saskatāmi atsevišķi kristāli, kuru izmēram piemīt mikrostruktūras nevis nanostruktūras dimensijas. Šādu tendenci jāskaidro ar nepietiekamu izejvielas kristālu (3.7.att.) sadalīšanos sonificēšanas laikā.

Analizējot abu paraugu virsmas morfoloģiju, var secināt ka elektroforētiskās uzklāšanas metode labi atbilst fotokatalīzes vajadzībām iegūstamu kārtiņu metodēm – kopējais pārklājums ir homogēns ar graudainību nanostruktūru līmenī.



3.8.att. Pārklājumu c (augšējā rinda) un d (apakšējā rinda) mikrogrāfijas

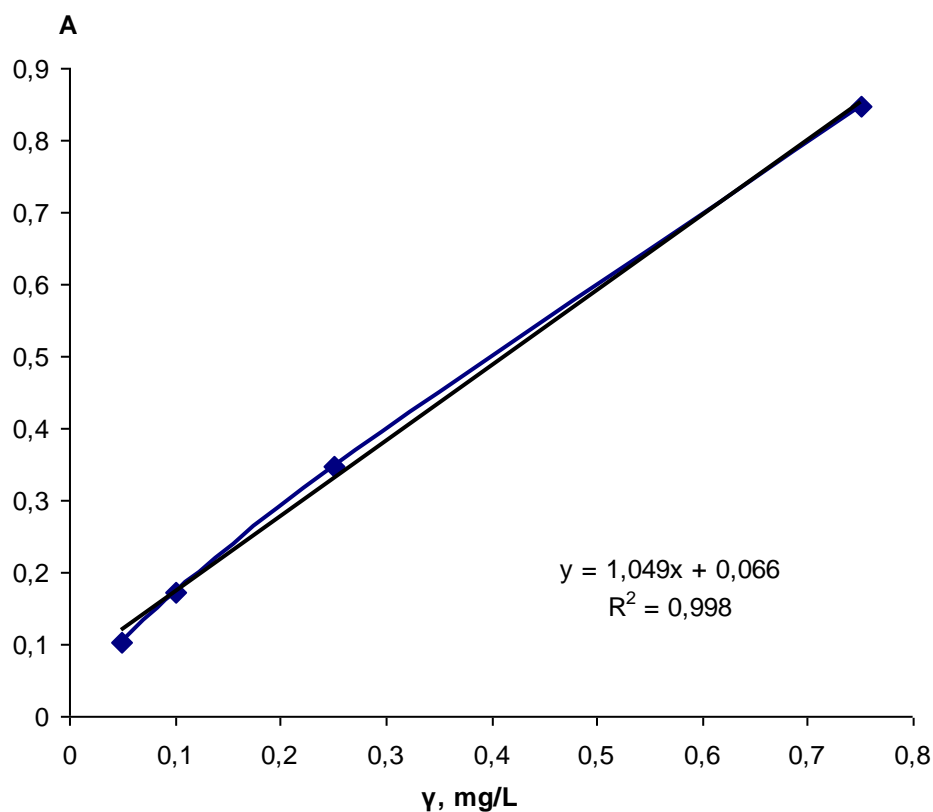
3.9.att. redzamas **c** un **d** parauga mikrogrāfijas mazākā mērogā, attiecīgi redzamo WO_3 kristālītu lielums pielīdzināms apmēram 200 nm un 200 – 400 nm (pēc rentgendifraktogrammām 80-90 nm). Kreisā pusē redzamajos attēlos, kuri veidots ar sekundāro elektronu detektoru nav būtisku atšķirību. Taču salīdzinot atpakaļizkleides detektora veidoto mikrogrāfiju redzams mazāk blīvs WO_3 daļiņu izkārtojums.



3.9.att. Pārklājumu **c** (augšējā rinda) un **d** (apakšējā rinda) mikrogrāfijas

3.4. Fotokatalītiskie mērījumi

Kompozītu paraugu fotokatalītisko īpašību pētīšanai tika izmantota metilēnzilā atkrāsošanās UV-redzamās gaismas (starojuma blīvums $0,5 \text{ mW/cm}^2$) iedarbībā. Absorbcijas mērījumi tika veikti pie starojuma ar viļņu garumu 664 nm . Uzņemtais grafiks metilēnzilā ūdens šķīduma absorbcijas lineārajam apgabalam dots *3.10.att.*



3.10.att. Metilēnzilā ūdens šķīduma absorbcijas kalibrēšanas grafiks ($\lambda = 664 \text{ nm}$)

Ar grafiku noteikto taisnes vienādojumu izmantoja, lai fotokatalītiskās sadalīšanās gaitā iegūtajiem šķīdumu absorbcijas datiem varētu noteikt metilēnzilā masas koncentrāciju (3.1. vienādojums). To, savukārt, izmantoja molārās koncentrācijas aprēķināšanai (3.2. vienādojums), jo fotokatalītisko mērījumu rezultātus precīzāk atspoguļo relatīvās vērtībās, t.i., dotā mērījuma koncentrācija pret paraugu sērijas sākuma koncentrāciju – c/c_0 .

$$\gamma = \frac{A - 0,066}{1,049} \quad (3.1)$$

$$c = \frac{\gamma \cdot V}{M_{\text{met.zil.}}} \cdot 1000 \text{mg/g} \quad (3.2)$$

kur V – metilēnzilā šķīduma tilpums (80 mL);

$M_{\text{met.zil.}}$ – metilēnzilā molmasa (319,85 g/mol);

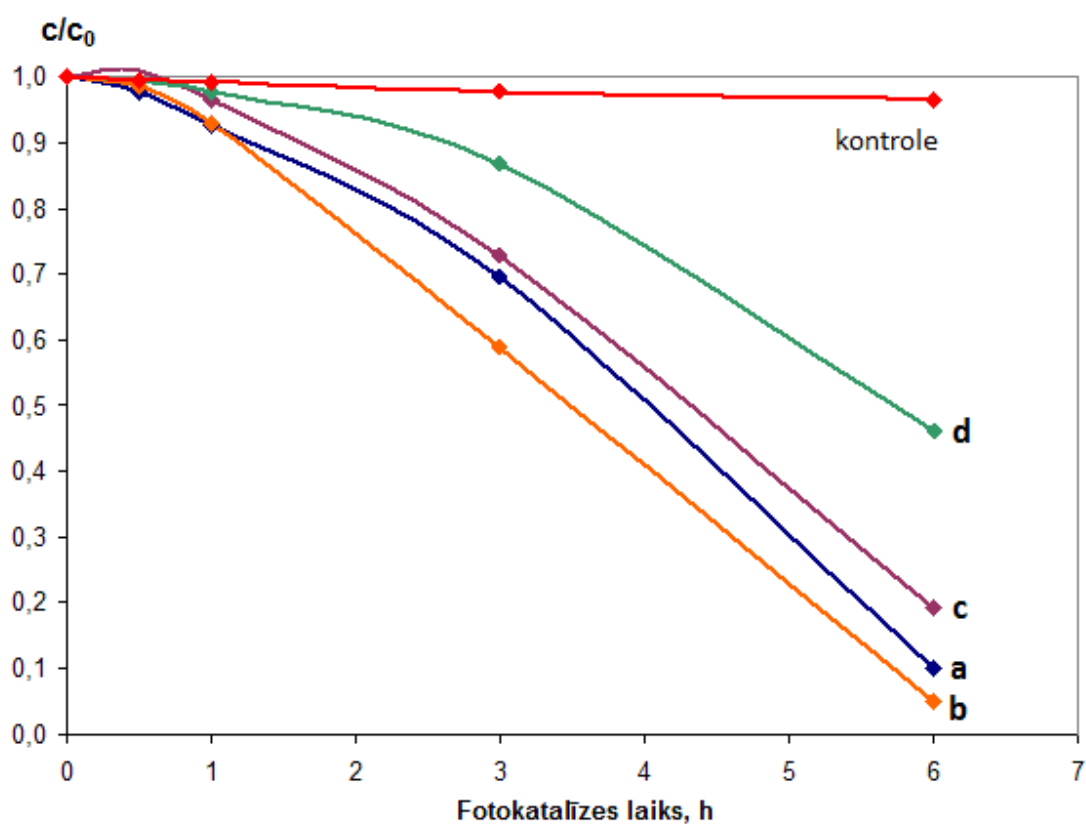
Absorbcijas mērījumi un tiem aprēķinātās atbilstošās koncentrāciju vērtības atkarībā no fotokatalīzes laika dotas 3.2.tabulā. Kontroles paraugs atbilst absorbcijas mērījumiem izmantojot ar kompozītu nenoklātu tērauda plāksni.

3.2.tabula

Fotokatalītisko mērījumu dati

Paraugs	Laiks, h	A	γ , mg/L	c, mol	c_0/c
kontrole	0	0,514	0,43	0,11	1,00
	0,5	0,511	0,42	0,11	0,99
	1,0	0,510	0,42	0,11	0,99
	3,0	0,503	0,42	0,10	0,98
	6,0	0,498	0,41	0,10	0,96
a	0	0,515	0,43	0,11	1,00
	0,5	0,505	0,42	0,10	0,98
	1,0	0,482	0,40	0,10	0,93
	3,0	0,378	0,30	0,07	0,69
	6,0	0,111	0,04	0,01	0,10
b	0	0,511	0,42	0,11	1,00
	0,5	0,505	0,42	0,10	0,99
	1,0	0,480	0,39	0,10	0,93
	3,0	0,328	0,25	0,06	0,59
	6,0	0,088	0,02	0,01	0,05
c	0	0,510	0,42	0,11	1,00
	0,5	0,514	0,43	0,11	1,01
	1,0	0,494	0,41	0,10	0,96
	3,0	0,389	0,31	0,08	0,73
	6,0	0,151	0,08	0,02	0,19
d	0	0,512	0,43	0,11	1,00
	0,5	0,509	0,42	0,11	0,99
	1,0	0,501	0,41	0,10	0,98
	3,0	0,452	0,37	0,09	0,87
	6,0	0,272	0,20	0,05	0,46

Rezultātu grafiskajā attēlojumā (3.11.att.), redzams, ka pirmās stundas laikā metilēnzilā koncentrācijas izmaiņas noris lēnāk kā fotokatalīzes procesa tālākā gaitā. Tas skaidrojams ar to, ka sākotnēji uz kompozītu paraugu virsmām pie titāna dioksīda skābekļu tiltiņiem norisinājās ūdens molekulu absorbcija un disociācija. Tikai pēc šī posma reducētais skābeklis saistījās ar metilēnzilā NC_4S gredzenu, veidojot sulfoksīdu. Izmainoties metilēnzilā molekulu aromātisko gredzenu struktūrai, samazinās absorbējošo daļiņu daudzums šķīdumā un tiek novērota krāsas intensitātes izzušana. Literatūrā aprakstītie galaprodukti darbā izmantotās krāsvielas degradēšanās procesā ir oglekļa dioksīds, kā arī amonija nitrāti un sulfāti.



3.11.att. Metilēnzilā ūdens šķīduma absorbcijas grafiks ($\lambda = 664 \text{ nm}$)

Salīdzinot rezultātus savā starpā, secināms, ka visefektīvāk fotokatalīze norisinājusies uz **b** kompozīta parauga virsmas, kurš iegūts elektroforētiski uzklājot suspensiju ar 2:1 molāro $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ sastāvu. Pēc sešu stundu fotodegradācijas iegūtajā paraugā krāsvielas bija sadalījusies tik lielā mērā, ka šķīdumam noteiktais absorbcijas mērījums vairs neiekļaujās kalibrēšanas grafika lineārajā apgabalā. Viszemāko fotoaktivitāti, savukārt, uzrādīja paraugs **d** ar $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ molāro attiecību 1:2

Parauga **d** salīdzinoši zemo fotoaktivitāti var skaidrot ar to, ka neskatoties uz plaši aprakstīto WO_3 ieguldījumu titāna dioksīda fotokatalītisko īpašību uzlabošanā, kā atsevišķam komponentam WO_3 nepiemīt ķīmiskā izturība. Atšķirībā no pamatsastāvu veidojošā inertā titāna dioksīda, WO_3 ir termodinamiski nestabils elektrolītos kuru $\text{pH} > 4$, sakarā ar OH grupu ierosinātu šķīšanu. Šajā gadījumā uz **d** parauga virsējiem slāņiem metilēnzilā fotodegradāciju nomāca WO_4^{2-} veidošanās [37].

SECINĀJUMI

1. Darbā veiksmīgi tika iegūti $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ kompozītu pārklājumi ar fotokatalītiskajām īpašībām.
2. Ar rentgendifraktometriju tika noteikts, ka TiO_2 izejviela ir anatāzs ar kristalītu izmēru 200 nm, bet WO_3 izejvielas kristalītu izmēri ir no 80 līdz 90 nm un monoklīnu struktūru. Tomēr SEM dati liecina par lielāku izmēru kristalītiem, 80 – 300 nm WO_3 un 80 – 400 nm TiO_2 .
3. Iegūto kompozītu pārklājumu sastāvs, kurā WO_3 no 16,6 % – 19,9 %, krasi atšķiras no izejas suspensiju sastāva ar kuriem elektroforētiski tika uznesti pārklājumi. To var izskaidrot ar WO_3 daļiņu koagulāciju pie elektroda.
4. Aplūkojot iegūtās $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ kompozītu pārklājumu morfoloģijas, var secināt ka elektroforētiskās uzklāšanas metode labi atbilst fotokatalīzes vajadzībām iegūstamu kārtiņu metodēm – kopējais pārklājums ir homogēns ar graudainību nanostruktūru līmenī .
5. Visefektīvāk metilēnzilā fotodegradācija norisēja ar paraugu, kas iegūts elektroforētiskajā uzklāšanā ar $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ molāro attiecību 2:1. Šis paraugs 6 stundu laikā fotodegradēja metilēnzilā šķīdumu līdz 2% no tā sākuma koncentrācijas.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. Horn, M.; Schwerdt, C.F.; Meagher, E.P. Refinement of structure of anatase at several temperatures. *Kristallogr.* **1972**, *136*, 273-281.
2. Abrahams, S.C.; Bernstein, J.L.; Keve, E.T. Application of normal probability plot analysis to lutetium orthoborate factors and parameters. *J. Appl. Cryst.* **1971**, *4*, 284-290.
3. Meagher, E.P.; Lager, G.A. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature Sample at 900 degrees C. *Can. Mineral.* **1997**, *17*, 77-85.
4. Cherniak, D.J.; Manchester, J.; Watson, E.B. Zr an Hf diffusion in rutile. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2007**, *261*, 267.-279.
5. Banfield, J. F.; Veblen, D.R. A TEM study of the conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B) and the use of fundamental building blocks to understand the relationships among the TiO₂ polymorphs. *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 545.-557.
6. Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W.G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 195–503.
7. Zhang, H.; Banfield, J.F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073–2076.
8. Zhang, H.; Banfield, J.F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3481–3487.
9. Navrotsky, A.; Kleppa, O.J. Enthalpy of the Anatase-Rutile Transformation. *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, *50*, 626–630.
10. Mitsihashi, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *62*, 1305-1310.
11. Dasler, A.; Feltz, A.; Jung, J.; Ludwig, W.; Kaiserberger, Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. *J. Thermal Anal.* **1998**, *33*, 803–809.
12. So, W.W.; Park, S.B.; Moon, J. The Crystalline Phase of Titania Particles Prepared at Room Temperature by a Sol–gel Method. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 4299- 4305.
13. Liepiņa, I. Fotojutīga titāna dioksīda plāno kārtiņu iegūšana ar sola elektroforēzes metodi un to fizikāli ķīmiskās īpašības. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012.
14. Murray, L.J. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*; ASM International, **1987**.

15. Rao, T.N.; Komoda, Y.; Fujishima, A. Photoeffects on Electrorheological Properties of TiO₂ particle Suspensions. *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 307-308.
16. Yu, J.C.; Yu, J.; Tang, H.J.; Zhang, L. Effect of Surface Microstructure on the Photoinduced Hydrophilicity of Porous TiO₂ Thin Films. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 81-85.
17. Nakajima, A.; Koizumi, S.I.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. J. Effect of repeated photo-illumination on the wettability conversion of titanium dioxide. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *146*, 129- 132.
18. Carp, O.; L. Huisman, C.; Reller, A. *Progress in Solid State Chemistry*; Elvise, 2004; Vol. 32, pp. 33–177.
19. Mills, A.; Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *108*, 1-35.
20. Bard, J. Photoelectrochemistry. *Science* **1980**, *201*, 139 –155.
21. Banerjee, S.; Gopal J.; Muraleedharan, P.; Tyagil, A. K.; Ray, B. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Curr.Sci.* **2006**, *90*, 1378-1383.
22. Muggli, D.S.; Ding, L. Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. *Appl. Catal. B: Environ.* **2001**, *32*, 181-194.
23. Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. Morphology of TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases *J. Catal.* **2001**, *203*, 82-86.
24. Yamazaki, S.; Yamate, T.; Adachi, K. Photocatalytic Activity of Aqueous WO₃ Sol for the Degradation of Orange II and 4-Chlorophenol. *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, *454*, 30-36.
25. Electrophoretic Deposition of Nanomaterials; Dickerson, J.H., Boccaccini, A.R., Ed., Springer New York, 2012.
26. <http://books.google.lv/books?id=wbNtGmDTodYC&printsec=frontcover&dq=electrophoretic+deposition&hl=lv&sa=X&ei=DizMT9T7CMXJswbZldS4Bg&ved=0CEIQ6AEwAw#v=onepage&q=electrophoresis&f=false> (skatīts 09.01.2014)
27. Hanaor, D.; Michelazzi, M.; Veronesi, P.; Leonelli, C.; Romagnoli, M.; Scorrell, C. Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents. *J.Eur.Ceram.Soc.* **2011**, *31*, 1041-1047.

28. Van Tassel, J.J.; Randall, C.A. Mechanisms of Electrophoretic Deposition. *Key Eng.Mater.*, **2006**, *314*, 167-174.
29. Grillon, F.; Fayeulle, D.; Jeandin, M. Quantitative image-analysis of electrophoretic coatings. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 272–275.
30. Sarkar, P.; Nicholson, P. S. Electrophoretic deposition (EPD): mechanism, kinetics and application to ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1987–2002.
31. Fukada, Y.; Nagarajan, N.; Mekky, W.; Bao, Y.; Kim, H. S.; Nicholson, P. S. Electrophoretic deposition mechanisms, myths and materials. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 787–801.
32. Sarkar, P.; De, D.; Yamashita K.; Nicholson, P. S.; Umegaki, T. Mimicking nanometer atomic processes on a micrometer scale via electrophoretic deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1399–1401.
33. X-Ray Diffraction: *A Practical Approach*
http://books.google.lv/books?id=u7EZRnw3_TgC&printsec=frontcover&dq=x+ray+diffraction&hl=en&sa=X&ei=a2qBU6CIC8OwOeG1gcAM&ved=0CDMQ6AEwAA#v=onepage&q=x%20ray%20diffraction&f=false (skatīts 09.01.2014)
34. Goodhew, P.J.; Humphreys, J.; Beanland, R. *Electron microscopy and analysis*; Taylor & Francis: London, 2001, 243 pp.
35. Steel Grade 316 chemical formula <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=863> (skatīts 09.01.2014)
36. Wang, G.; Ling, Y.; Wang, H.; Yang, X.; Wang, C.; Zhang, J.Z.; Li, Y. Hydrogen-treated WO₃ nanoflakes show enhanced photostability. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6180–6187.

Maģistra darbs „**Elektroforētiski uzklātu TiO₂-WO₃ kompozītu struktūra un fotokatalītiskās īpašības**” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs Dr. *chem.* Gunārs Bajārs: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Vadītājs Dr. *chem.* Guntars Vaivars: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents, Asoc.prof. Donāts Erts: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____
(datums) (protokola Nr.)